

Pārskats par atbalsta saņēmēja projekta īstenošanas darbības rādītājiem Eiropas Lauksaimniecības fonda lauku attīstībai (ELFLA) pasākumā "Sadarbība"

1. VISPĀRĪGĀ INFORMĀCIJA

Atbalsta saņēmējs – nosaukums	Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūts
Projekta numurs, nosaukums	19-00-A01620-000069, Tehnoloģiju izstrāde oglekļa koncentrācijas noteikšanai augsnē
LAD klienta numurs	#04606910

2. PROJEKTA DARBĪBAS REZULTĀTA SASNIEGŠANAI

Laikposms, par kuru tiek iesniegts pārskats	01.03.2020. g. – 28.02.2022. g.
---	---------------------------------

Sadarbības partneri, kas iesaistījušies rezultāta sasniegšanā	Izmantotie resursi	Projekta darbība
LU CFI	Cilvēkresursi, laboratorija	Ievākto augsnes paraugu oglekļa daudzuma analizēšana izmantojot Valklija-Bleka metodi; tehnoloģijas testēšana laboratorijas apstākļos
SIA "Latvijas grauds"	Cilvēkresursi, lauksaimniecības tehnika	Paraugu ievākšana un nosūtīšana laboratoriskajām analīzēm

3. SASNIEDZAMO MĒRĶU IZPILDES REZULTĀTI

Projekta darbības rezultāts	Mērvienība	Vērtība/skaits	Atkāpes no plānotā (ja ir radušās)
Ievākti augsnes paraugi	gab	251	-
Veikta paraugu analīze ar Valklija-Bleka metodi	gab	32	-
Iesūtīti paraugi laboratorijas analīzēm	gab	5	-
Darbības augsnes bagātināšanai	gab	200	-
Piemeklēts atbilstošs lāzers	gab	3	-
Lāzera 1 testēšana	gab	32	-
Lāzera 2 testēšana	gab	50	-
Lāzera 3 testēšana	gab	10	-
SEM-EDS paraugu sagatavošana	gab	192	-
SEM-EDS mērījumi	gab	251	-
Koncentrāciju kartēšana	gab	192	-

4. INFORMĀCIJA PAR REZULTĀTIEM

Aprakstīt turpmāk plānotās darbības mērķa sasniegšanai, darbības, kas īstenotas papildus vai sākotnēji nav plānotas, kā arī aprakstīt iemeslu, ja kāda no sākotnēji ieplānotajām darbībām mērķa sasniegšanai nav īstenota

Satura rādītājs

1. Ievads.....	2
2. Projektā veiktās darbības	3
2.1. Darba plāns.....	3
2.2. Darbības augsnes bagātināšanai.....	4
2.3. Ievāktu augsnes paraugu organiskā oglekļa daudzuma analizēšana izmantojot Valklija-Bleka metodi	5
2.4. LIBS metodes aprobācija ar Nd:YAG lāzeri (1064nm) laboratorijas apstākļos	19
2.5. LIBS metodes aprobācija ar komerciāli pieejamu 445nm lāzeri laboratorijas apstākļos.....	21
2.6. LIBS metodes aprobācija ar 515nm femtosekunžu impulsa lāzeri laboratorijas apstākļos	29
2.7. Skenējošā elektronu mikroskopa enerģijas dispersīvās rentgenstarojuma spektroskopijas (SEM-EDS) metodes aprobācija laboratorijas apstākļos	31
2.7.1. Metodes apraksts un paraugu sagatavošana.....	31
2.7.2. EDS mērījumu rezultāti	33
2.7.3. Rezultātu analīze un kartēšana.....	45
2.7.4. SEM-EDS salīdzinājums ar LIBS datiem.....	47
2.7.5. Laukā veikto C koncentrācijas ietekmējošo darbību novērtējums izmantojot SEM-EDS	48
3. Sasniegtie rezultāti.....	54
4. Secinājumi	55

1. Ievads

Augsnē esošais ogleklis ir būtisks augu ražībai un kvalitātei, tas atbrīvo augšanai nepieciešamās barības vielas, uzlabo augu bioloģisko un fizisko veselību, palīdz pret kaitēkļiem, darbojas kā buferis pret kaitīgām vielām un palīdz augsnē noturēt nepieciešamo minerālmēslojuma līmeni, samazinot mēslojuma patēriņu lauksaimniecībā. Lai oglekļa koncentrāciju uzturētu optimālā līmenī, ir nepieciešamas ne tikai proaktīvas darbības no lauksaimnieka puses oglekļa piesaistei augsnē, bet nepieciešams nodrošināt iespēju šo koncentrāciju noteikt un monitorēt. Pašreiz šādas iespējas nodrošina augsnes analīzes laboratorijās, kurās izmanto ķīmiskās metodes un tiek noteikts tikai organiski saistītā oglekļa daudzums.

Projekta mērķis ir pētīt iespējas izmantot lāzerinducētās spektroskopijas (LIBS – Laser-induced breakdown spectroscopy) metodi šai augsnes analīzē un uz šīs metodes bāzes izveidot mērījumu ierīces prototipu augsnes oglekļa koncentrācijas noteikšanai, kā arī pielietot šo tehnoloģiju reālos apstākļos lauksaimniecībā. Izvēlēta metode dotu iespēju relatīvi ātri noteikt oglekļa koncentrāciju augsnes virsmā bez īpašas paraugu sagatavošanas, paverot iespēju lauksaimniekiem nākotnē veikt vairākus simtus mērījumu pāris stundu laikā. Projektā attīstītā tehnoloģija tiks izmantota, lai iegūtu oglekļa koncentrāciju mērījumus no reāliem laukiem sadarbībā ar uzņēmumu SIA “Latvijas Grauds”.

Šāda pieeja ļautu lauksaimniekam pievērst uzmanību laukiem un apgabaliem ar problemātisku oglekļa daudzumu un projekta laikā veikt augsnes oglekļa koncentrācijas paaugstināšanas aktivitātes.

Projektu īstenos divi sadarbības partneri (SIA “Latvijas Grauds” un “Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts (LU CFI)”). Sadarbības rezultātā SIA “Latvijas Grauds” veiks darbības aktīvai augsnes oglekļa koncentrācijas palielināšanai, balstoties uz LU CFI attīstītās tehnoloģijas veiktajiem mērījumiem. Projekta otrajā posmā tiks veikta atkārtota oglekļa koncentrācijas noteikšana un datu analīze/salīdzināšana ar ārpakalpojumos iegūtajiem datiem par biomasas daudzumu, kā arī minerālu un metālu koncentrācijām un sastāvu augsnē.

Projekts atbilst mērķa virzieniem 1, 2A, 5D un 5E - tiek piedāvāta ilgtspējības principiem atbilstoša inovatīva pieeja oglekļa uzglabāšanas veicināšanai, kas, lauksaimniecībai veicot atbilstošās augsnes bagātināšanas darbības, uzlabos ražas kvalitāti un kvantitāti un līdz ar to arī lauksaimniecības konkurētspēju, papildus veicinot CO₂ piesaisti un siltumnīcas gāzu emisijas samazināšanu.

Viens no ilgtspējīgas lauksaimniecības pamatprincipiem ir izvēlēto kultūru rotācija. Atbilstoši izvēlētajās kultūras īpašībām, slimību un kaitēkļu profilaksei kultūras maina ik 3–6 gadus starpposmā. Tādējādi augsnē tiek saglabātas barības vielas un tiek nodrošināta daudzveidība lauksaimniecībā, kā arī nodrošināta veselīga pārtika. Diemžēl praksē izvēlēto starpkultūru skaits ir ierobežots un informācija par to iespaidu uz augsni neviennozīmīga. Kā otrs ilgtspējības pamatprincips ir pēc iespējas lielākā apjomā atteikšanās no mākslīgajiem mēslojumiem un to aizstāšana.

Trešais un iespējams nākotnē būtiskākais punkts ir zemes apstrāde. Arot, rušinot vai citādi apstrādājot zemi augsnē saistītais ogleklis un organiskās vielas tiek pakļautas gaisa skābekļa iedarbībai, ļaujot mikrobiem to pārvērst par CO₂. Pie kam tas notiek daudz lielākā apmērā nekā izvēlētajās kultūras to vēlāk piesaista fotosintēzes procesā.

Lai atrisinātu izvirzītos mērķus oglekļa piesaistei augsnē, veiktas dažāda tipa darbības zemes apstrādē un oglekļa piesaistei augsnē.

2. Projektā veiktās darbības

2.1. Darba plāns

Nemot vērā iepriekšminētos faktoros un projekta mērķus, sastādīti sekojoši darba uzdevumi:

1. Veikt dažāda veida darbības augsnes bagātināšanai (SIA Latvijas Grauds);
2. Augsnes paraugu ievākšana, fiksējot koordinātas (SIA Latvijas Grauds);
3. Augsnes analīzes neatkarīgā laboratorijā (SIA Latvijas Grauds);
4. Iekārtas izveide, mērījumu metodikas izstrāde (LU CFI);
5. LIBS prototipa izveide (LU CFI);
6. Trīs tehnoloģiju (ieskaitot LIBS) aprobēšana un izmantošana oglekļa noteikšanai dažāda veida augsnēs (LU CFI);
7. Oglekļa daudzuma noteikšana, izmantojot Valklija-Bleka metodi (LU CFI);

8. Oglekļa daudzuma noteikšana, izmantojot rentgenfluorescences spektroskopijas metodi (EDS) (LU CFI);
9. Oglekļa daudzuma noteikšana, izmantojot LIBS (LU CFI);
10. Iegūto datu analīze (LU CFI).

2.2. Darbības augsnes bagātināšanai

2020. rudens:

Stūraiši 55 un **Zaļkājas 9** tika atstāti atmatā, augsne netiek kustināta, lai augsnē esošais ogleklis neatbrīvotos.

Laukā **Priedes 12** tiek veikta kūtsmēsli iestrāde, kas var atjaunot augsnes organisko oglekli dziļi zem augsnes virskārtas. Šajā laukā tiek izmantota tiešā sēja, nekustinot augsni, tādējādi neļaujot ogleklim atbrīvoties.

Laukā **Kaltenieki 8** tiek izmantota minimālā augsnes apstrāde – diskošana, kas apstrādā tikai virsējo slāni, neļaujot atbrīvoties dziļāk ieslēgtajam ogleklim.

Laukā **Ozoliņš** pēc kultūrauga novākšanas tiek izkaisīts starpkultūras sēklu maisījums, kas veido labu biomasu – tā sastāvā ir vīķis, eļļas rutks, baltās sinepes, griķi un facēlija. Kā zināms, atstājot virsaugu atliekas uz augsnes virskārtas tiek novērsts augsnes erozijas risks, kā arī ogleklis, kas netiek izmantots virszemes augu attīstībai, izplatās caur auga saknēm, kuras nogulsnē oglekli augsnē.

Kalts laukā tika piemērota parasta tehnoloģija ar aršanu pēc kultūrauga novākšanas, tādējādi atbrīvojot lielu daudzumu uzkrātā oglekļa.

2021. gads:

Laukos **Dīķi** un **Priedes**, **Straumēni** un **Dreimaņi** tika lietota tiešās sējas tehnoloģija rapša sējai, kā arī laukos **Zaļkājas** tiek lietota tiešā sēja lauku pupu sējai.

Laukos **Niedres**, **Venteri**, **Daņas**, **Brieši**, **Zilā Māja**, **Poligons**, **Stūraiši**, **Dzelmieši**, **Pogaiņi**, **Avotiņi**, tiek lietota minimālā apstrāde – diskošana.

Laukos **Auguļi** tiek lietota minimālā augsnes apstrāde – rugaines kultivators.

Ir jāsaprot, kura no lietotajām oglekļa saglabāšanas tehnoloģijām sniedz labāko rezultātu, prasot mazākos ieguldījumus, kā arī jāizpēta oglekļa ietekme uz ražas veidošanu. Protams, tas nav ne divu, ne piecu gadu pētījums, tas ir jāpēta ilgākā laika periodā, konkrētos laukos saglabājot vienu oglekļa saglabāšanas metodi, lai noskaidrotu, kura metode strādā efektīvāk.

2.3. Ievāktu augsnes paraugu organiskā oglekļa daudzuma analizēšana, izmantojot Valklija-Bleka metodi

Ievāktie dati un datu analīze apstiprina tehnoloģijas pielietojamību augsnes oglekļa koncentrācijas palielināšanai un sekmīgi norāda problemātiskos nogabalus, kuriem jāpievērš pastiprināta uzmanība. Tika ievākti 32 augsnes paraugi dažādās lauka lokācijās un piefiksētas ievākšanas vietu GPS koordinātas. Tālāk LU CFI veikta oglekļa koncentrāciju analīze, izmantojot Valklija Bleka metodi, kā arī 4 paraugi nosūtīti uz ārvalsts laboratoriju iegūto rezultātu salīdzināšanai.

Darba piederumi:

Analītiskie svāri ($\pm 0,0001$ g); Laboratorijas svāri ($\pm 0,01$ g); UV-spektrofotometrs; Centrifūgas mēģenes (15 mL); Centrifūgas mēģenes (2,5 mL); Centrifūgas mēģenes (50 mL); Automatiskās pipetes (5 mL); Koniskā kolba (500 mL); Mērkolba (100 mL); Vārglāzes (100 mL; 250 mL).

Reāģenti:

Destilētais ūdens; Sērskābe (ne mazāk par 96 %); Kālija dihlormāts; Saharoze (standartviela).

Šķīdumu pagatavošana:

1. *Pagatavo kālija dihlormāta 10% (0,34 M) šķīdumu.* Nosvēra 50,0 g vielas, pārnesa kolbā un izšķīdināja 500 mL destilēta ūdens.
2. *Pagatavo saharozes standartšķīdumu (4 mg C/mL).* Nosvēra 1,66 g saharozes, kārsēja 105 °C temperatūrā 2 stundas, tad atdzēsēja eksikatorā. 0,95 g saharozes pārnesa mērkolbā un izšķīdināja 100 mL destilētā ūdens.

Standartšķīdumu sagatavošana:

1. Pagatavoja 8 saharozes standartšķīdumus (*Tabula 1*);
2. Katram standartšķīdumam pievienoja 2,0 mL 10 % kālija dihlormāta šķīduma un samaisīja.
3. Katram standartšķīdumam pievienoja 5,0 mL sērskābes, atdzēsēja un atstāja uz 30 minūtēm.
4. Katram standartšķīdumam pievienoja 18,0 mL destilēta ūdens un visu samaisīja.

Tabula 1

Saharozes standartšķīdumu sagatavošana

Parauga numurs	Organiskā oglekļa masa, mg	Saharozes standartšķīduma (4 mg C/mL) tilpums, mL	Destilēta ūdens tilpums, mL
1.	0	0,00	2,00
2.	1	0,25	1,75
3.	2	0,50	1,50
4.	3	0,75	1,25
5.	4	1,00	1,00
6.	5	1,25	0,75
7.	6	1,50	0,50
8.	7	1,75	0,25
9.	8	2,00	0,00

Paraugu sagatavošana:

1. Augsnes paraugu sasmalcināja un nosvēra aptuveni 5 g. Paraugus žāvēja gaisā 1 nedēļu.
2. Iepriekš sagatavotos paraugus pārsijāja ar sietiem, lai daļiņu izmērs būtu mazāks par 2 mm un nosvēra uz analītiskajiem svariem. Sagatavoja divas paraugu sērijas, vienu no tām žāvēja žāvskapī, savukārt otru – uzreiz izmantoja analīzei.
3. Vienu paraugu sēriju žāvēja žāvskapī 12 h laikā 60 °C temperatūrā (alternatīva ir žāvēt 2 h laikā 110 °C temperatūrā). Paraugu atdzesēja eksikatorā un nosvēra uz analītiskajiem svariem.
4. Izžāvētos paraugus ievēra 50 mL centrifūgas mēģenēs, nepieciešamo masu nosakot pēc *Tabula 2*, un pārnese centrifūgas mēģenē.
5. Mēģenē pievienoja 2,0 mL 10 % kālija dihromāta šķīduma un samaisīja.
6. Mēģenē pievienoja 5,0 mL sērskābes un atstāja atdzesēties uz 30 minūtēm.
7. Mēģenē pievienoja 20,0 mL destilēta ūdens, samaisīja un atstāja līdz nākamai dienai.

*Tabula 2***Analīzei izmantota augšnes parauga masa**

Augsnes parauga masa, g	Aptuvena organiskā oglekļa masas daļa parauga, %	Parauga krāsa
0,1	> 2	Melna, tumši pelēka, tumši brūna
0,25	≤ 2	No brūnas līdz tumši brūnai, no pelēkas līdz tumši pelēkai
0,5	< 0,6	Brūna

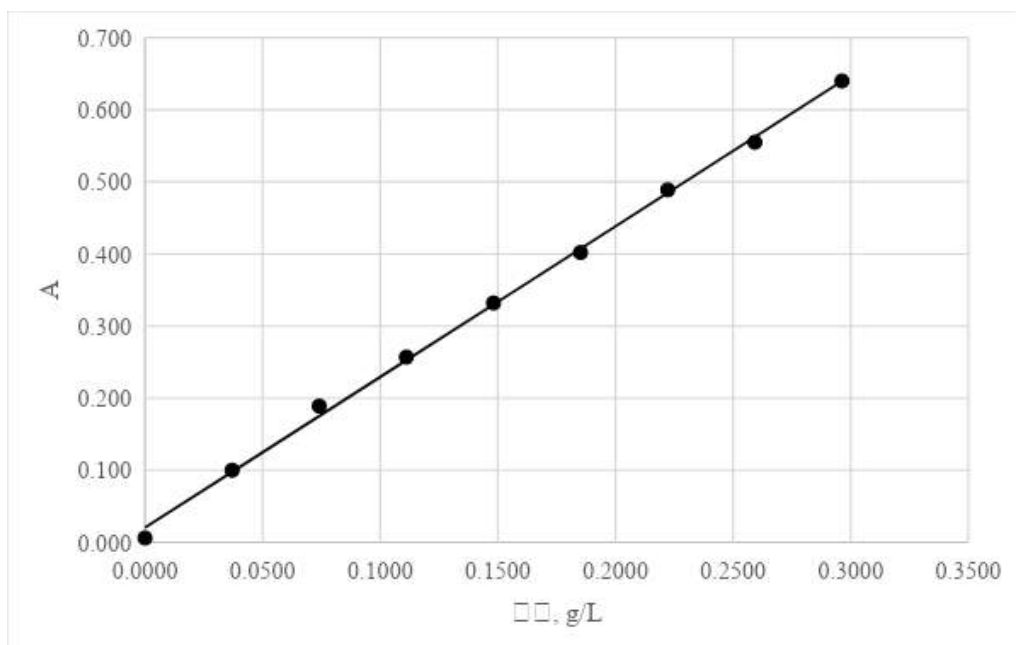
Mērījumi:

1. Mēģenes saturu centrifugēja. Turpmākiem mērījumiem izmantoja centrifugātu.
2. Ar UV-spektrofotometru veica šķīdumu gaismas absorbcijas mērījumus. Mērījumus sāka ar standartšķīdumiem koncentrācijas pieaugšanas virzienā. Pirms mērījumu veikšanas kivetī izskaloja ar dejonizētu ūdeni un atbilstošo šķīdumu. Kivetī piepildīja ar standartšķīdumu, nosusināja, ievietoja UV-spektrofotometrā un uzņēma absorbcijas grafikus. Pēc iegūtajiem datiem noteica standartšķīdumu gaismas absorbciju pie 600 nm viļņu garuma. Pēc iegūtajiem datiem konstruēja kalibrēšanas grafiku.
3. Iegūtā kalibrēšanas grafika korelācijas koeficients ir tuvs 0,9990, līdz ar to veica gaismas absorbcijas mērījumus paraugu šķīdumiem.

Tabula 3

Standartšķīdumu mērījumu rezultāti

Parauga numurs	Organiskā oglekļa masa (m_c), mg	Organiskā oglekļa masas koncentrācija (γ_c), mg/L	Šķīduma gaismas absorbcija (A)
1.	0	0,0000	0,006
2.	1	0,0880	0,100
3.	2	0,1759	0,189
4.	3	0,2639	0,257
5.	4	0,3519	0,332
6.	5	0,4398	0,402
7.	6	0,5278	0,489
8.	7	0,6157	0,555
9.	8	0,7037	0,640
tukšais	0	0,0000	0,045

Attēls 1. Kalibrēšanas grafiks (šķīduma gaismas absorbcijas (A) atkarība no organiskā oglekļa masas koncentrācijas (γ_c , mg/L))

Tabula 4

Mitruma korekcijas faktora noteikšana

Parauga numurs	Parauga ievākšanas datums	Konteinera masa (m_s), g	Konteinera un gaisā izžāvētā augsnes parauga masa (m_{k+mu}), g	Konteinera un žāvskapī izžāvētā parauga masa (m_{k+a}), g
1.1.	20.07.2020.	0,9526	2,1362	2,1188
	24.08.2020.	0,9719	2,4911	2,4714
1.2.	20.07.2020.	0,9780	2,4700	2,4433
	24.08.2020.	0,9605	2,5033	2,4766
1.3.	20.07.2020.	0,9604	2,4088	2,3979
	24.08.2020.	0,9705	2,7603	2,7477
1.4.	20.07.2020.	0,9710	2,2034	2,1948
	24.08.2020.	0,9579	2,7888	2,7760
2.1.	20.07.2020.	0,9786	2,0418	2,0212
	24.08.2020.	0,9587	2,4234	2,3947
2.2.	20.07.2020.	0,9613	2,4286	2,4159
	24.08.2020.	0,9643	2,3937	2,3811
2.3.	20.07.2020.	0,9594	2,2368	2,2061
	24.08.2020.	0,9645	2,2853	2,2542
2.4.	20.07.2020.	0,9795	2,4474	2,4176
	24.08.2020.	0,9527	2,0788	2,0543
3.1.	24.08.2020.	0,9527	2,2117	2,1806
3.2.	24.08.2020.	0,9459	2,1641	2,1412
3.3.	24.08.2020.	0,9528	2,0917	2,0607
3.4.	24.08.2020.	0,9534	2,6957	2,6764
4.1.	20.07.2020.	0,9516	2,0125	1,9551
	24.08.2020.	0,9784	1,9649	1,9099
4.2.	20.07.2020.	0,9590	2,0203	1,9789
	24.08.2020.	0,9591	2,0280	1,9876
4.3.	20.07.2020.	0,9531	1,8849	1,8648
	24.08.2020.	0,9791	2,2783	2,2506
4.4.	20.07.2020.	0,9516	2,0192	1,9926
	24.08.2020.	0,9701	2,6533	2,6273
5.1.	24.08.2020.	0,9610	2,0932	2,0635
5.2.	24.08.2020.	0,9591	2,5354	2,5118
5.3.	24.08.2020.	0,9784	2,4449	2,4225
5.4.	24.08.2020.	0,9789	2,2968	2,2719
6.1.	24.08.2020.	0,9715	1,9063	1,8806
6.2.	24.08.2020.	0,9704	2,3456	2,3062
6.3.	24.08.2020.	0,9692	2,2303	2,1962
6.4.	24.08.2020.	0,9712	2,1537	2,1269

Tabula 5

Gaisā žāvēto augsnes paraugu mērījumu rezultāti

Parauga numurs	Parauga ievākšanas datums	Analīzei izmantota augsnes parauga masa (m_s), g	Šķīduma gaismas absorbcija (A)
1.1.	20.07.2020.	0,2620	
	24.08.2020.	0,2761	0,346
1.2.	20.07.2020.	0,5140	0,597
	24.08.2020.	0,5659	0,595
1.3.	20.07.2020.	0,5045	0,093
	24.08.2020.	0,5501	0,311
1.4.	20.07.2020.	0,5206	0,205
	24.08.2020.	0,5117	0,168
2.1.	20.07.2020.	0,5554	0,605
	24.08.2020.	0,5286	0,596
2.2.	20.07.2020.	0,5612	0,421
	24.08.2020.	0,5656	0,274
2.3.	20.07.2020.	0,5220	0,553
	24.08.2020.	0,5566	0,548
2.4.	20.07.2020.	0,4975	0,511
	24.08.2020.	0,5211	0,552
3.1.	24.08.2020.	0,5952	0,618
3.2.	24.08.2020.	0,5889	0,662
3.3.	24.08.2020.	0,5888	0,666
3.4.	24.08.2020.	0,5489	0,326
4.1.	20.07.2020.	0,1230	0,597
	24.08.2020.	0,0965	0,476
4.2.	20.07.2020.	0,5253	1,001
	24.08.2020.	0,5381	1,038
4.3.	20.07.2020.	0,5033	0,567
	24.08.2020.	0,5590	0,712
4.4.	20.07.2020.	0,4884	0,786
	24.08.2020.	0,4985	0,291
5.1.	24.08.2020.	0,4756	0,763
5.2.	24.08.2020.	0,5001	0,476
5.3.	24.08.2020.	0,2687	0,407
5.4.	24.08.2020.	0,2695	0,373
6.1.	24.08.2020.	0,4735	0,045
6.2.	24.08.2020.	0,5349	0,554
6.3.	24.08.2020.	0,5621	0,857
6.4.	24.08.2020.	0,5649	0,701

Tabula 6

Žāvkāpi žāvēto augsnes paraugu mērījumu rezultāti

Parauga numurs	Parauga ievākšanas datums	Analīzei izmantota augsnes parauga masa (m_i), g	Šķīduma gaismas absorbcija (A)
1.1.	20.07.2020.	0,2446	0,238
	24.08.2020.	0,2676	0,289
1.2.	20.07.2020.	0,5353	0,464
	24.08.2020.	0,5649	0,522
1.3.	20.07.2020.	0,5647	0,246
	24.08.2020.	0,4955	0,248
1.4.	20.07.2020.	0,5612	0,107
	24.08.2020.	0,5493	0,175
2.1.	20.07.2020.	0,5397	0,636
	24.08.2020.	0,5665	0,639
2.2.	20.07.2020.	0,4877	0,286
	24.08.2020.	0,5674	0,274
2.3.	20.07.2020.	0,5390	0,643
	24.08.2020.	0,5351	0,559
2.4.	20.07.2020.	0,4984	0,527
	24.08.2020.	0,5598	0,583
3.1.	24.08.2020.	0,5447	0,654
3.2.	24.08.2020.	0,5301	0,668
3.3.	24.08.2020.	0,5238	0,686
3.4.	24.08.2020.	0,5755	0,386
4.1.	20.07.2020.	0,1274	0,664
	24.08.2020.	0,1125	0,611
4.2.	20.07.2020.	0,4881	0,983
	24.08.2020.	0,4679	1,026
4.3.	20.07.2020.	0,5248	0,772
	24.08.2020.	0,4899	0,663
4.4.	20.07.2020.	0,5604	0,894
	24.08.2020.	0,5551	0,437
5.1.	24.08.2020.	0,5426	0,852
5.2.	24.08.2020.	0,5391	0,550
5.3.	24.08.2020.	0,2726	0,139
5.4.	24.08.2020.	0,2711	0,343
6.1.	24.08.2020.	0,5252	0,635
6.2.	24.08.2020.	0,4685	0,593
6.3.	24.08.2020.	0,4965	0,749
6.4.	24.08.2020.	0,5598	0,776

Parauga sagatavošanai izmantoja 25 mL ūdens, ko ievēroja aprēķinos ($V_p = 32$ mL)

Aprēķini:

Aprēķināja kalibrēšanas grafikā izmantoto šķīdumu masas koncentrācijas.

$$\gamma_c = \frac{m_c}{V_s},$$

kur γ_c ir organiskā oglekļa koncentrācija kalibrēšanai izmantotā šķīdumā, g/L;
 m_c ir organiskā oglekļa masa kalibrēšanai izmantotā šķīdumā, mg;
 V_s ir kopējais kalibrēšanai izmantotā šķīduma tilpums, mL

$$\gamma_{c1} = \frac{1}{2,0+2,0+5,0+18,0} = 0,0370 \text{ g/L}$$

Pēc kalibrēšanas grafika vienādojuma aprēķināja parauga organiskā oglekļa koncentrāciju.

$$y = 2,0907x + 0,0203$$

$$\gamma = \frac{A-0,0203}{2,0907},$$

kur γ ir organiskā oglekļa koncentrācija parauga šķīdumā, g/L;
 A ir parauga gaismas šķīduma absorbcija;
 a un b ir kalibrēšanas grafika vienādojuma koeficienti.

$$\gamma_{1.1. 20.07.2020.} = \frac{0,238-0,0203}{2,0907} = 0,1041 \text{ g/L}$$

Aprēķināja augsnes parauga mitruma korekcijas faktoru.

$$mcf = \frac{m_{k+ma} - m_k}{m_{k+a} - m_k},$$

kur mcf ir augsnes mitruma korekcijas faktors;
 m_{k+ma} ir konteinera un gaisā izžāvēta augsnes parauga masa, g;
 m_{k+a} ir konteinera un žāvētā parauga masa, g;
 m_k ir konteinera masa, g.

$$mcf_{1.1. 20.07.2020.} = \frac{2,1362-0,9526}{2,1188-0,9526} = 1,0149$$

Aprēķināja organiskā oglekļa masas daļu gaisā žāvētos augsnes paraugos.

$$w = \frac{(\gamma_p \cdot V_p) - (\gamma_{tukšais} \cdot V_{tukšais})}{m_g} \cdot f \cdot mcf \cdot 100,$$

- kur w ir organiskā oglekļa masas daļa augsnes paraugā, %;
- γ_p ir organiskā oglekļa koncentrācija parauga šķīdumā, g/L;
- V_p ir parauga šķīduma tilpums, L (27 mL);
- $\gamma_{tukšais}$ ir organiskā oglekļa koncentrācija tukšajā parauga šķīdumā, g/L;
- $V_{tukšais}$ ir tukšajā parauga šķīduma tilpums, L (27 mL);
- f ir korekcijas faktors (1,3);
- mcf ir mitruma korekcijas faktors;
- m_g ir gaisā izžāvēta parauga masa, g.

$$w_{1.1. \ 24.08.2020.} = \frac{(0,1558 \cdot 0,027) - (0,0118 \cdot 0,027)}{0,2761} \cdot 1,3 \cdot 1,0131 \cdot 100 = 1,85\%$$

Aprēķināja organiskā oglekļa masas daļu žāvskapī izžāvētos augsnes paraugos.

$$w_z = \frac{(\gamma_p \cdot V_p) - (\gamma_{tukšais} \cdot V_{tukšais})}{m_g} \cdot f \cdot 100,$$

- kur w_z ir organiskā oglekļa masas daļa žāvskapī izžāvētā augsnes parauga, %;
- γ_p ir organiskā oglekļa koncentrācija parauga šķīdumā, g/L;
- V_p ir parauga šķīduma tilpums, L (27 mL);
- $\gamma_{tukšais}$ ir organiskā oglekļa koncentrācija tukšajā parauga šķīdumā, g/L;
- $V_{tukšais}$ ir tukšajā parauga šķīduma tilpums, L (27 mL);
- f ir korekcijas faktors (1,3);
- m_g ir žāvskapī izžāvēta parauga masa, g.

$$w_{1.1. \ 24.08.2020.} = \frac{(0,1041 \cdot 0,027) - (0,0118 \cdot 0,027)}{0,2446} \cdot 1,3 \cdot 100 = 1,32\%$$

Tabula 7

Organiskā oglekļa masas daļa gaisā žāvētos augsnes paraugos

Parauga numurs	Datums	Organiskā oglekļa koncentrācija parauga šķīdumā (γ_c), g/L	Mitruma korekcijas faktors (mcf)	Organiskā oglekļa masas daļa augsnes paraugos (w), %
1.1.	20.07.2020.	—	1,0149	—
	24.08.2020.	0,1558	1,0131	1,85
1.2.	20.07.2020.	0,2758	1,0182	1,84
	24.08.2020.	0,2749	1,0176	1,66
1.3.	20.07.2020.	0,0348	1,0076	0,16
	24.08.2020.	0,1390	1,0071	0,82
1.4.	20.07.2020.	0,0883	1,0070	0,52
	24.08.2020.	0,0706	1,0070	0,41
2.1.	20.07.2020.	0,2797	1,0198	1,73
	24.08.2020.	0,2754	1,0200	1,78
2.2.	20.07.2020.	0,1917	1,0087	1,13
	24.08.2020.	0,1213	1,0089	0,69
2.3.	20.07.2020.	0,2548	1,0246	1,67
	24.08.2020.	0,2524	1,0241	1,55
2.4.	20.07.2020.	0,2347	1,0207	1,61
	24.08.2020.	0,2543	1,0222	1,67
3.1.	24.08.2020.	0,2859	1,0253	1,66
3.2.	24.08.2020.	0,3069	1,0192	1,79
3.3.	24.08.2020.	0,3088	1,0280	1,82
3.4.	24.08.2020.	0,1462	1,0112	0,87
4.1.	20.07.2020.	0,2758	1,0572	7,97
	24.08.2020.	0,2180	1,0590	7,94
4.2.	20.07.2020.	0,4691	1,0406	3,18
	24.08.2020.	0,4868	1,0393	3,22
4.3.	20.07.2020.	0,2615	1,0220	1,78
	24.08.2020.	0,3308	1,0218	2,05
4.4.	20.07.2020.	0,3662	1,0256	2,61
	24.08.2020.	0,1295	1,0157	0,84
5.1.	24.08.2020.	0,3552	1,0269	2,60
5.2.	24.08.2020.	0,2180	1,0152	1,47
5.3.	24.08.2020.	0,1850	1,0155	2,30
5.4.	24.08.2020.	0,1687	1,0193	2,08
6.1.	24.08.2020.	0,0118	1,0283	0,00
6.2.	24.08.2020.	0,2553	1,0295	1,64
6.3.	24.08.2020.	0,4002	1,0278	2,49
6.4.	24.08.2020.	0,3256	1,0232	1,99

Tabula 8

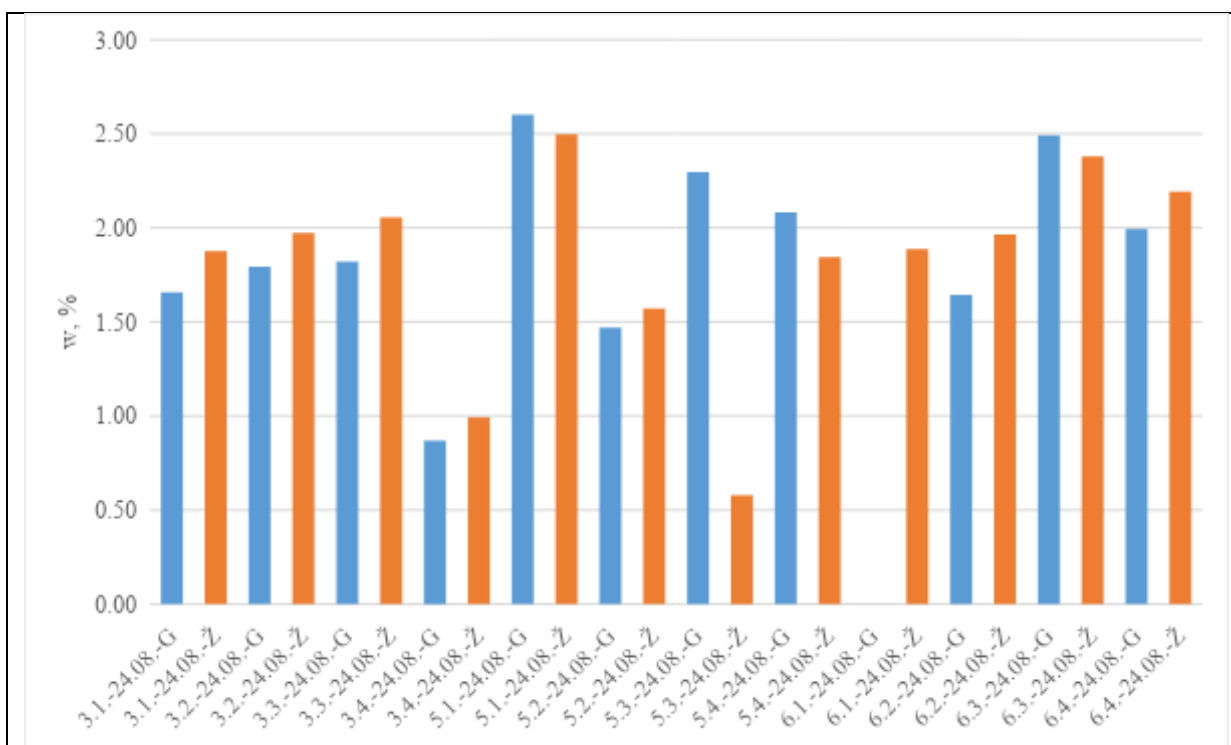
Organiskā oglekļa masas daļa žāvskapī žāvētos augsnes paraugos

Parauga numurs	Datums	Organiskā oglekļa koncentrācija parauga šķīdumā (γ_c), g/L	Organiskā oglekļa masas daļa augsnes paraugos (w), %
1.1.	20.07.2020.	0,1041	1,32
	24.08.2020.	0,1285	1,53
1.2.	20.07.2020.	0,2122	1,31
	24.08.2020.	0,2400	1,42
1.3.	20.07.2020.	0,1080	0,60
	24.08.2020.	0,1089	0,83
1.4.	20.07.2020.	0,0415	0,19
	24.08.2020.	0,0740	0,40
2.1.	20.07.2020.	0,2945	1,84
	24.08.2020.	0,2959	1,76
2.2.	20.07.2020.	0,1271	0,83
	24.08.2020.	0,1213	0,68
2.3.	20.07.2020.	0,2978	1,86
	24.08.2020.	0,2577	1,61
2.4.	20.07.2020.	0,2424	1,62
	24.08.2020.	0,2691	1,61
3.1.	24.08.2020.	0,3031	1,88
3.2.	24.08.2020.	0,3098	1,97
3.3.	24.08.2020.	0,3184	2,05
3.4.	24.08.2020.	0,1749	0,99
4.1.	20.07.2020.	0,3079	8,16
	24.08.2020.	0,2825	8,45
4.2.	20.07.2020.	0,4605	3,23
	24.08.2020.	0,4810	3,52
4.3.	20.07.2020.	0,3595	2,33
	24.08.2020.	0,3074	2,12
4.4.	20.07.2020.	0,4179	2,54
	24.08.2020.	0,1993	1,19
5.1.	24.08.2020.	0,3978	2,50
5.2.	24.08.2020.	0,2534	1,57
5.3.	24.08.2020.	0,0568	0,58
5.4.	24.08.2020.	0,1544	1,85
6.1.	24.08.2020.	0,2940	1,89
6.2.	24.08.2020.	0,2739	1,96
6.3.	24.08.2020.	0,3485	2,38
6.4.	24.08.2020.	0,3615	2,19

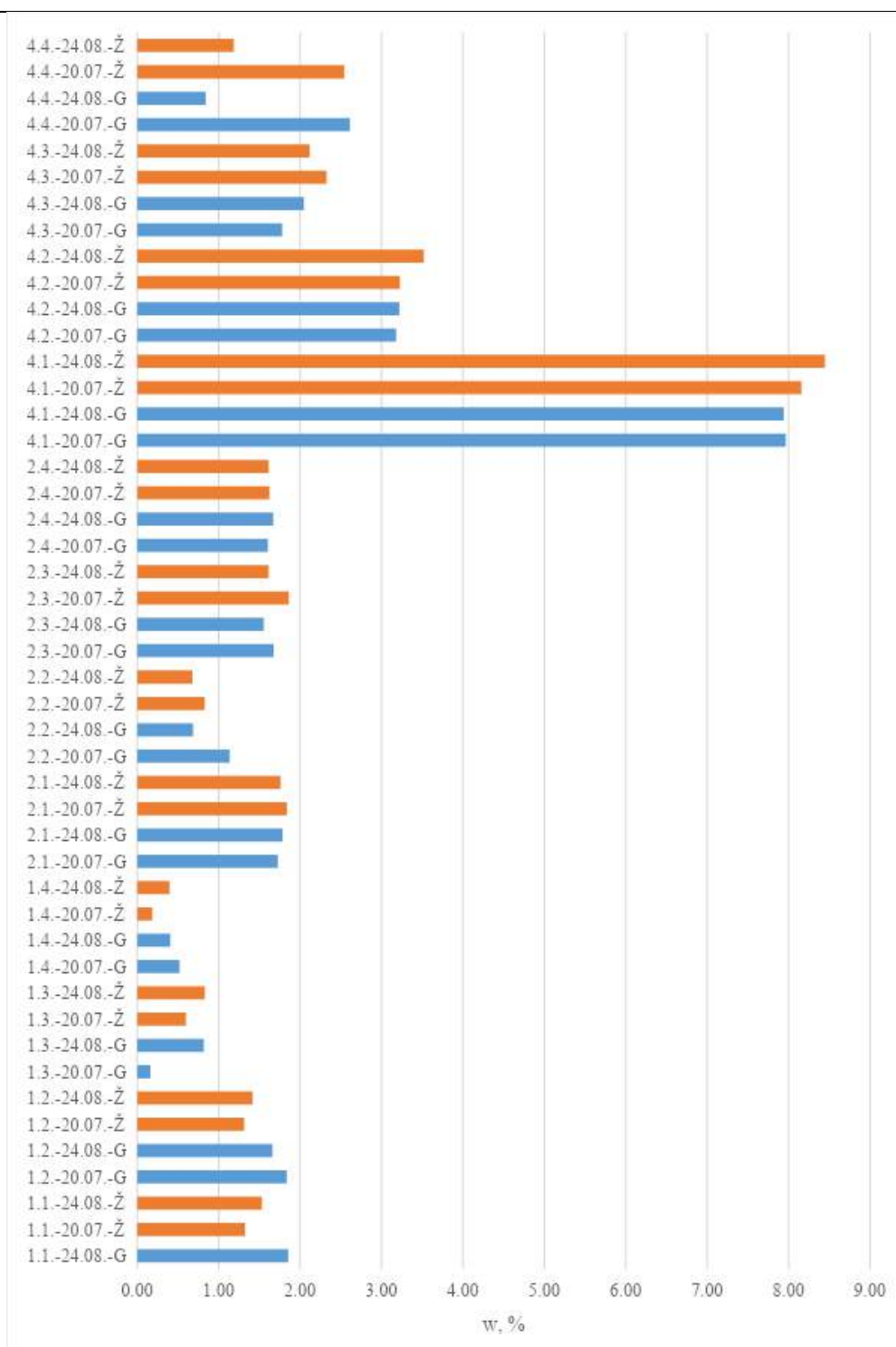
Tabula 9

Organiskā oglekļa masas daļa žāvskapī žāvētos augsnes paraugos

Parauga numurs	Datums	Organiskā oglekļa masas daļa gaisā žāvēto augsnes paraugos (w_g), %	Organiskā oglekļa masas daļa žāvskapī žāvēto augsnes paraugos (w_z), %
1.1.	20.07.2020.	—	1,32
	24.08.2020.	1,85	1,53
1.2.	20.07.2020.	1,84	1,31
	24.08.2020.	1,66	1,42
1.3.	20.07.2020.	0,16	0,60
	24.08.2020.	0,82	0,83
1.4.	20.07.2020.	0,52	0,19
	24.08.2020.	0,41	0,40
2.1.	20.07.2020.	1,73	1,84
	24.08.2020.	1,78	1,76
2.2.	20.07.2020.	1,13	0,83
	24.08.2020.	0,69	0,68
2.3.	20.07.2020.	1,67	1,86
	24.08.2020.	1,55	1,61
2.4.	20.07.2020.	1,61	1,62
	24.08.2020.	1,67	1,61
3.1.	24.08.2020.	1,66	1,88
3.2.	24.08.2020.	1,79	1,97
3.3.	24.08.2020.	1,82	2,05
3.4.	24.08.2020.	0,87	0,99
4.1.	20.07.2020.	7,97	8,16
	24.08.2020.	7,94	8,45
4.2.	20.07.2020.	3,18	3,23
	24.08.2020.	3,22	3,52
4.3.	20.07.2020.	1,78	2,33
	24.08.2020.	2,05	2,12
4.4.	20.07.2020.	2,61	2,54
	24.08.2020.	0,84	1,19
5.1.	24.08.2020.	2,60	2,50
5.2.	24.08.2020.	1,47	1,57
5.3.	24.08.2020.	2,30	0,58
5.4.	24.08.2020.	2,08	1,85
6.1.	24.08.2020.	0,00	1,89
6.2.	24.08.2020.	1,64	1,96
6.3.	24.08.2020.	2,49	2,38
6.4.	24.08.2020.	1,99	2,19



Attēls 2. Organiskā oglekļa saturs augsnes paraugos, paraugi ņemti 24.08.2020. datumā (zilā krāsā – gaisā žāvētie, oranžā – žāvskapī žāvētie)



Attēls 3. Organiskā oglekļa saturs augsnes paraugos, kas ņemti 20.07.2020. un 24.08.2020. datumos (zilā krāsā – gaisā žāvētie, oranžā – žāvskapi žāvētie)

Iegūtās kalibrēšanas taisnes korelācijas koeficients ($R^2 = 0,9985$) ir pavisam nedaudz mazāks par metodes aprakstā norādīto ($R^2 = 0,9990$).

Lielākai daļai paraugu, kuri tika žāvēti žāvskapī, ir noteikts lielāks organiskā oglekļa saturs salīdzinājumā ar attiecīgo gaisā izžāvēto paraugu.

Saņemti arī ārpakalpojuma iegūtie laboratorijas rezultāti par organiskā oglekļa daudzumu paraugos:

Versorgungsstufen und Empfehlungen gemäß Vorgaben der LLG Sachsen-Anhalt_CAL

Probenbezeichnung				Bodennutzung	Bodenart	Kalk-Versorgung			Kohlenstoff (C) organisch DIN EN 15936 : 2012-11 (Dumas)
Analysen-nummer	Prob.-Nr.	Feld- oder Schlagbezeichnung	Schlag Nr.			pH-Wert	pH-Stufe	optim.pH-Bereich	OrgC %
148407	1	1.1.C	1/000	A	keine Angabe			-	1,8
148408	2	2.1.C	2/000	A	keine Angabe			-	1,9
148409	3	3.3.C	3/000	A	keine Angabe			-	1,8
148410	4	5.1.C	4/000	A	keine Angabe			-	1,3
148411	5	6.3.C	5/000	A	keine Angabe			-	2,0

Die parameterspezifischen Messunsicherheiten sowie Informationen zum Berechnungsverfahren sind auf parameterspezifischen Bestimmungsgrenze liegen.

Attēls 4. Organiskā oglekļa koncentrācijas, kas iegūtas no ārpakalpojuma

Kā redzams, ārpakalpojuma mērījums atbilst iegūtajiem Valklija-Bleka metodes mērījumiem, izņemot parauga 5.1. koncentrāciju. To varētu skaidrot ar mērījuma kļūdu, ņemot vērā, ka pārējo paraugu oglekļa koncentrācijas starp metodēm ir salīdzināmi tuvas.

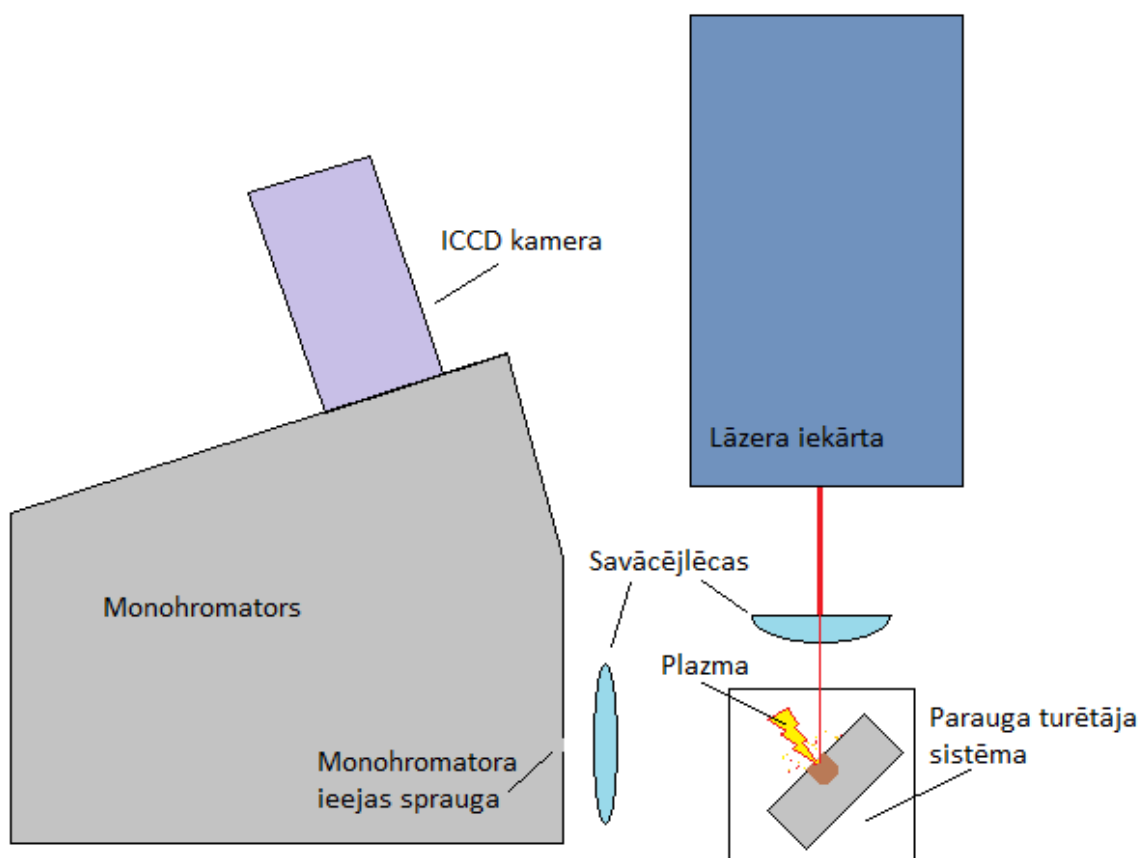
3.4. LIBS metodes aprobācija ar Nd:YAG lāzeri (1064nm) laboratorijas apstākļos

Iepriekš ievāktajiem paraugiem (Attēls 5) tika pielietota Valklija-Bleka metode organiskā oglekļa absolūtās koncentrācijas noteikšanai.

Tālāk paraugi tika iepresēti alumīnija turētājos un mērīti ar LIBS metodi, izmantojot institūtā pieejamo spektrometru un Nd:YAG lāzeri ar 1064nm viļņu garumu un frekvenci 10Hz.

Parauga lauks	Esošais, nākamais kulturaugs	Parauga Nr.	Parauga GPS koordinātes	Paraugs nosūtīts Oglekļa noteikšanai
Stūraiši 55	PUP-KV	1 1.1	56.5600164, 22.8348047	x
		1.2	56.5600164, 22.8341047	
		1.3	56.5612955, 22.8318912	
		1.4	56.5627009, 22.8328273	
Priedes 12	KV-RAP	2 2.1	56.5689296, 22.8177060	x
		2.2	56.5692346, 22.8154382	
		2.3	56.5700757, 22.8139351	
		2.4	56.5691417, 22.8110048	
Zaļkājas 9	KV-PUP	3 3.1	56.5709540, 22.8419867	
		3.2	56.5721816, 22.8448533	
		3.3	56.5733786, 22.8452808	x
		3.4	56.5751603, 22.8465427	
Kaltenieki 8	RAP-KV	4 4.1	56.5839186, 22.8387449	
		4.2	56.5849159, 22.8394463	
		4.3	56.5856681, 22.8403455	
		4.4	56.5870369, 22.8409175	
Ozoliņš lejā	KV-Starpkultura	5 5.1	56.5851768, 23.3259559	x
		5.2	56.5840688, 23.3249194	
		5.3	56.5826723, 23.3252876	
		5.4	56.5833692, 23.3269103	
Kalts lauks	KV-KV	6 6.1	56.5655863, 23.3790923	
		6.2	56.5649240, 23.3813343	
		6.3	56.5637774, 23.3826513	x
		6.4	56.5631483, 23.3776453	

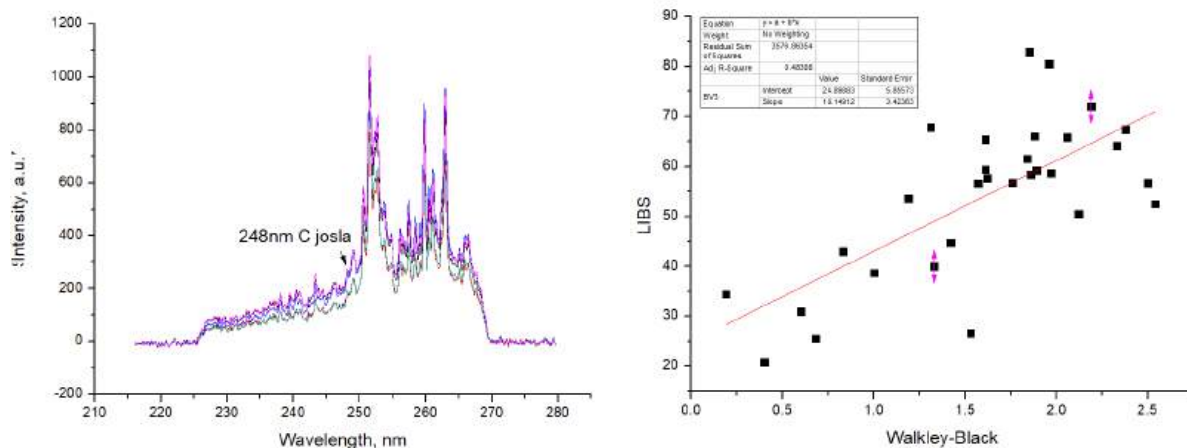
Attēls 5. Informācija par pirmatnēji ievāktajiem paraugiem laboratorijas analīzei



Attēls 6. Shematisks attēlojums mērījuma sistēmai

Izmantoto mērījuma sistēmas komponentu apraksts:

- Savācējlēcas - Thorlabs LA4725, $f = 75.3$ mm, Ø1" UV Fused Silica Plano-Convex Lens, Uncoated; Thorlabs LB4330 $f = 75.0$ mm, Ø1" UV Fused Silica Bi-Convex Lens, Uncoated;
- Detektors - Andor iStar ICCD;
- Monohromators - Andor Kymera 328i-B1;
- Izmantotais režģis - 1200 l/mm, 300 nm blaze;
- Sprauga - 1 μm ;
- Parauga turētāja sistēma izveidota no firmas Thorlabs aksesuāriem;
- Lāzers - Ekspla NT 342/3UV, Nd:YAG Q-switched, 1064nm, 10Hz, 5 ns pulse width.



Attēls 7. Iegūtie augsnes spektri, izmantojot LIBS (pa kreisi), LIBS + Valklija-Bleka metožu korelācija (pa labi)

Tika iegūti spektri, kuros redzama oglekļa josla pie 248nm. Tad iegūtās joslu intensitātes tika korelētas ar iepriekš iegūtajām absolūtajām organiskā oglekļa koncentrācijām tajos pašos paraugos, iegūstot attēlā redzamo taisni.

Kā tika sagaidīts, iegūtā oglekļa joslas intensitāte pozitīvi korelē ar augsnē esošo oglekļa koncentrāciju. Lielā izkliede iespējams skaidrojama ar to, ka Valklija-Bleka metode nosaka tikai organiskā oglekļa koncentrāciju, bet LIBS visu oglekļa koncentrāciju.

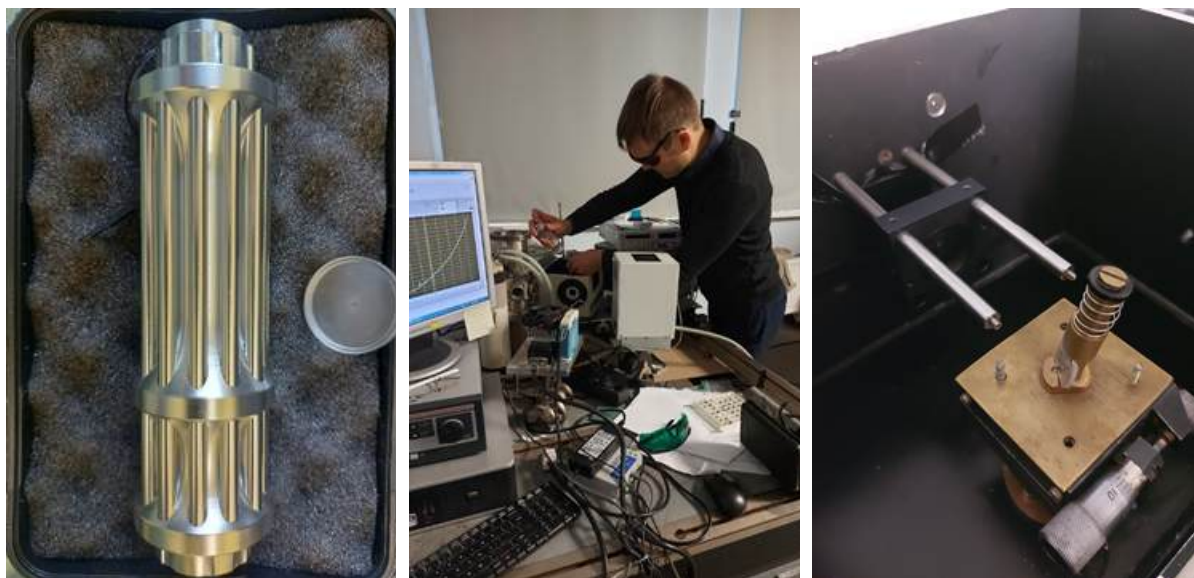
2.5. LIBS metodes aprobācija ar komerciāli pieejamu 445nm lāzeri laboratorijas apstākļos

Šajā projekta periodā tika veikta atbilstoša lāzera piemeklēšana portatīvai ierīcei. Sākotnējie spektroskopijas oglekļa koncentrācijas noteikšanas eksperimenti bija veikti ar 1032nm Nd:YAG lāzeri, šāds lāzers nav pieejams komerciāli gana lielā jaudā un pārnēsājamā izmērā izvēlētajā cenu diapazonā. Sakarā ar to, ka lāzera mērķis ir inducēt parauga ablāciju un ar to saistītu plazmas izlādi, tika apskatīta virkne ar citiem lāzeriem. Izvērtējot LU CFI pieejamos lāzerus, attiecīgi beigās tika lemts par labu EQ0094300 3M47-1-15 405nm lāzerim, kas ir komerciāli pieejams, salīdzinoši lēts un nodrošina pietiekamu jaudu. Lai pārliecinātos par lāzera pielietojamību uzdevumam, tika veikti vairāki spektru mērījumi ar laboratorijas spektrometriem, variējot vairākus parametrus (filtrus, režģa blīvumu, spraugas platumu, attālumu, ekspozīcijas laiku). Šī sistēma pēc spektrālās izšķirtspējas ir tuva tam, ko var uztaisīt pārnēsājamā (gandrīz kabatas) izmērā, tomēr gaismas jauda ir stipri lielāka, kas gan nav izšķirošais faktors šiem mērījumiem.

Ārpus mērījumu rezultātiem tika apskatīta arī nepieciešamā iekārtas konfigurācija. Proti, gala variantā iekārta nedrīkst saturēt kustīgās komponentes sakarā ar iekārtas lietojumu vides īpatnībām (pļavā, kustībā, putekļos/mitrumā u.c.). Tika nomērīti fokusa attālumi, nepieciešamie filtri un to pozīcija, paraugu stiprināšanas iespējas (tādas kā alumīnija loksnes gabals ar iedobi, kurā ir iepresēts paraugs), apspriestas labākās konfigurācijas.

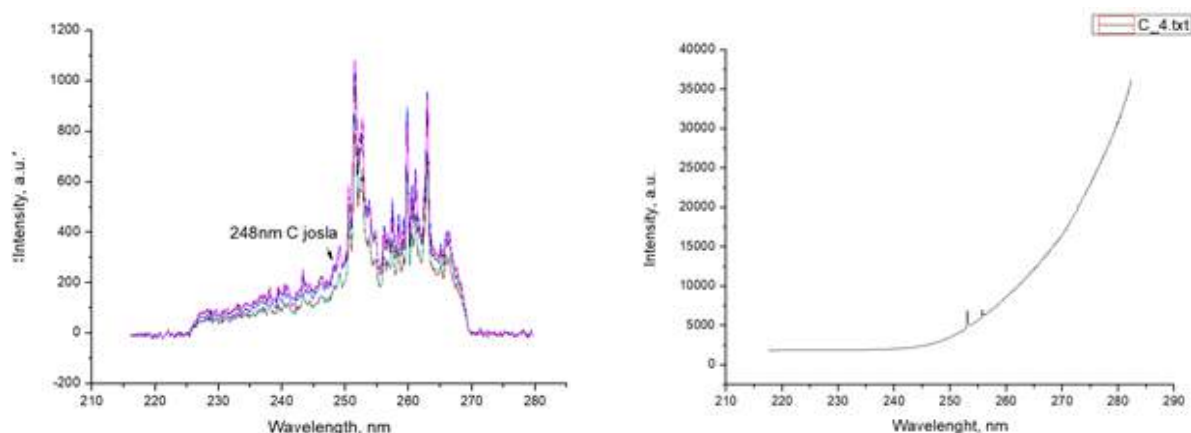
Sākotnēji tika veikti mēģinājumi uzņemt spektru tiešā veidā pie 250nm, kur jāatrodas Fe (dzelzs) līnijai kopā ar C (oglekļa) līniju. Mēģinot simulēt LIBS mērījumus, kas bija veikti projekta ietvaros ar šo spektrometru sistēmu, tika secināts, ka, kaut gan Fe josla un kopumā izskats ir novērojams,

izšķirtspēja un traucējumi no tuvu esošās 445 nm lāzera līnijas noliedz oglekļa noteikšanas iespējas. Papildus tam, mērījumu iekārtai ir stipri lielāks viļņu garumu diapazons nekā fiksētā režģa miniatūriem spektrometriem, līdz ar to šī joslu mērījumi pat nebūs iespējami uz pārnēsājamās ierīces. Lai gan spektrā redzami abi tipiskie pīķi, blakus starojums ierobežo to izšķirtspēju un Fe pīķim ap 257nm nav iespējams atšķirt blakus esošo mazāko C pīķi.



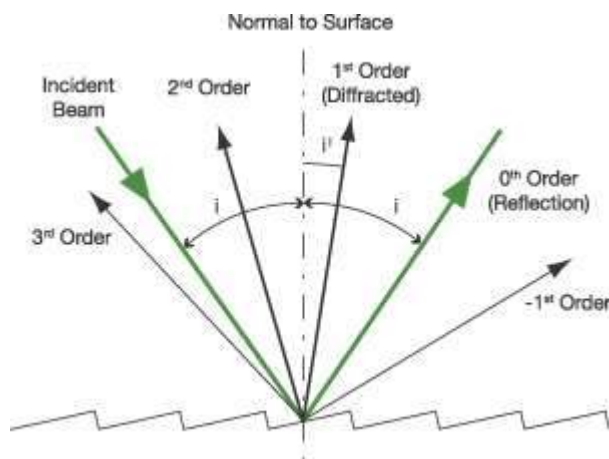
Attēls 8. Portatīvs lāzers (pa kreisi), mērījuma sistēmas uzstādīšana (vidū), parauga kamera un turētājs (pa labi)

Tālāk tika veikti mērījumi pie otrās kārtas starojuma – ap 500nm. Difrakcijas režģu sistēmām piemīt vairākas atstarošanas kārtas, reizinot krītošo starojumu viļņa garumu ar veselu skaitli ($n=1, 2$, utt), kas parasti tiek uzskatīts kā mērījumiem traucējošais faktors, savukārt šī pētījuma ietvaros var tikt izmantots kā iespēja mērīt 250nm starojumu ar sensoru, kuram ir lielākā jūtība pie 500 nm. Šīs paņēmieni bija testēti šī darba posmā nomērot spektrus ap 500nm (257nm x2). Sākotnējie uzņēmumi nebija veiksmīgi un, lai gan plazmas izlādes tika fiksētas ar aci, spektrā tās praktiski nebija novērojamas degradētā parauga dēļ, tāpēc attiecīgi paraugs tika sagatavots no jauna.



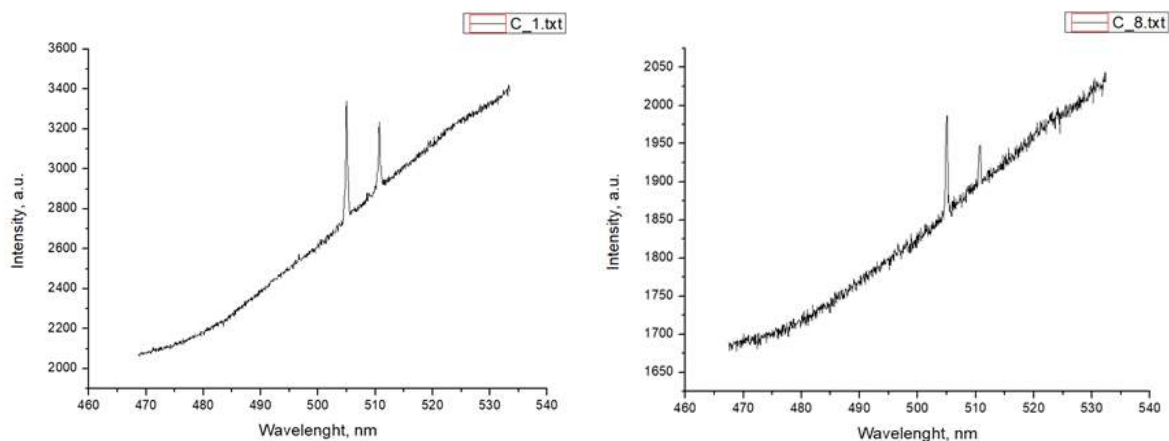
Attēls 9. Spektrs no LIBS sistēmas (pa kreisi) un spektrs, iegūts ar difrakcijas režģi + CCD kameru (pa labi).

Atjaunojot paraugu, tālākie mērījumi jau bija veiksmīgi, tomēr spektrometra spraugas platums bija par lielu un mērījumus nācās atkārtot, rezultātā iegūstot 11.attēlu (un pietuvinātā versijā 12.attēlu ar atzīmētu C pīķi).

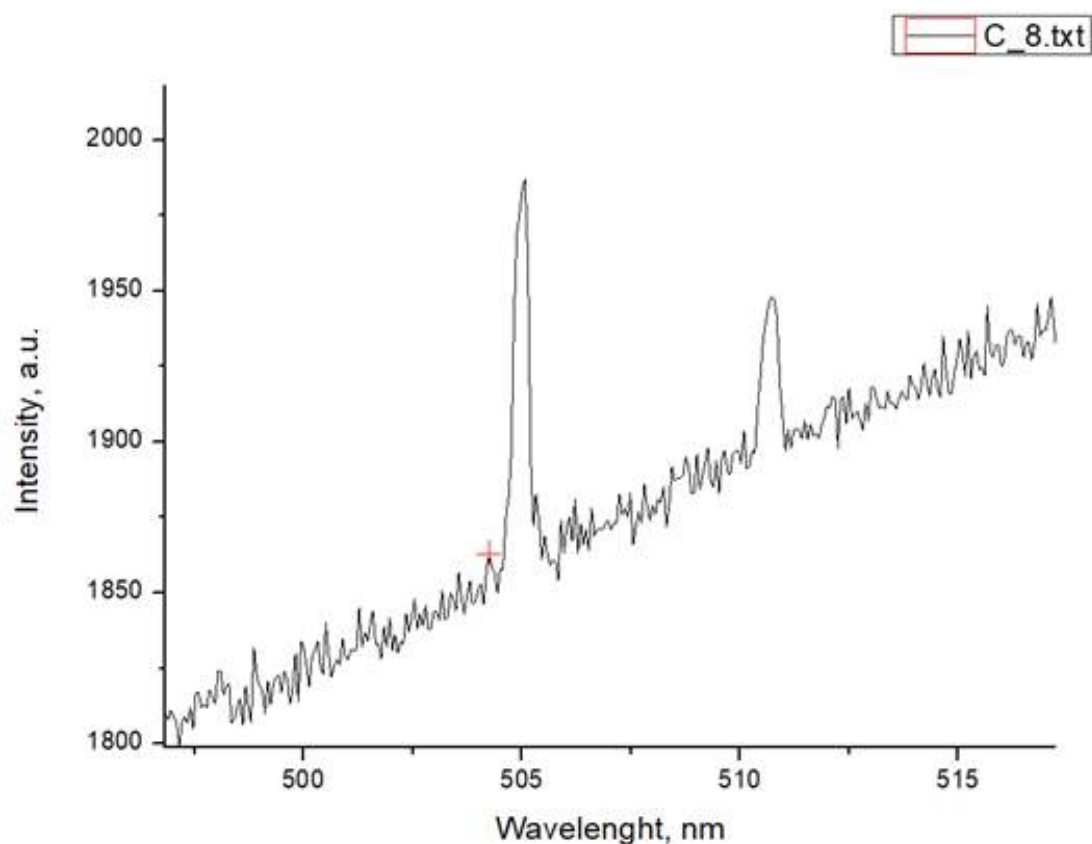


Attēls 10. Difrakcijas režģa atstarošanas kārtu piemērs
(<https://andor.oxinst.com/learning/view/article/diffraction-gratings>)

Secinot, bija veikti augsnes C daudzuma noteikšanas mērījumi, izmantojot komerciāli pieejamu portatīvu, lētu lāzeru un laboratorijas spektrometru, kas ļāva iegūt ieskatu iekārtas izveidē un novērtēt nepieciešamus iekārtas parametrus. Tomēr, sistēmai ir nepieciešami vairāki uzlabojumi precīzu rezultātu iegūšanai, kā arī citu spektrometru pielāgošana gala iekārtas konfigurācijas imitēšanai.

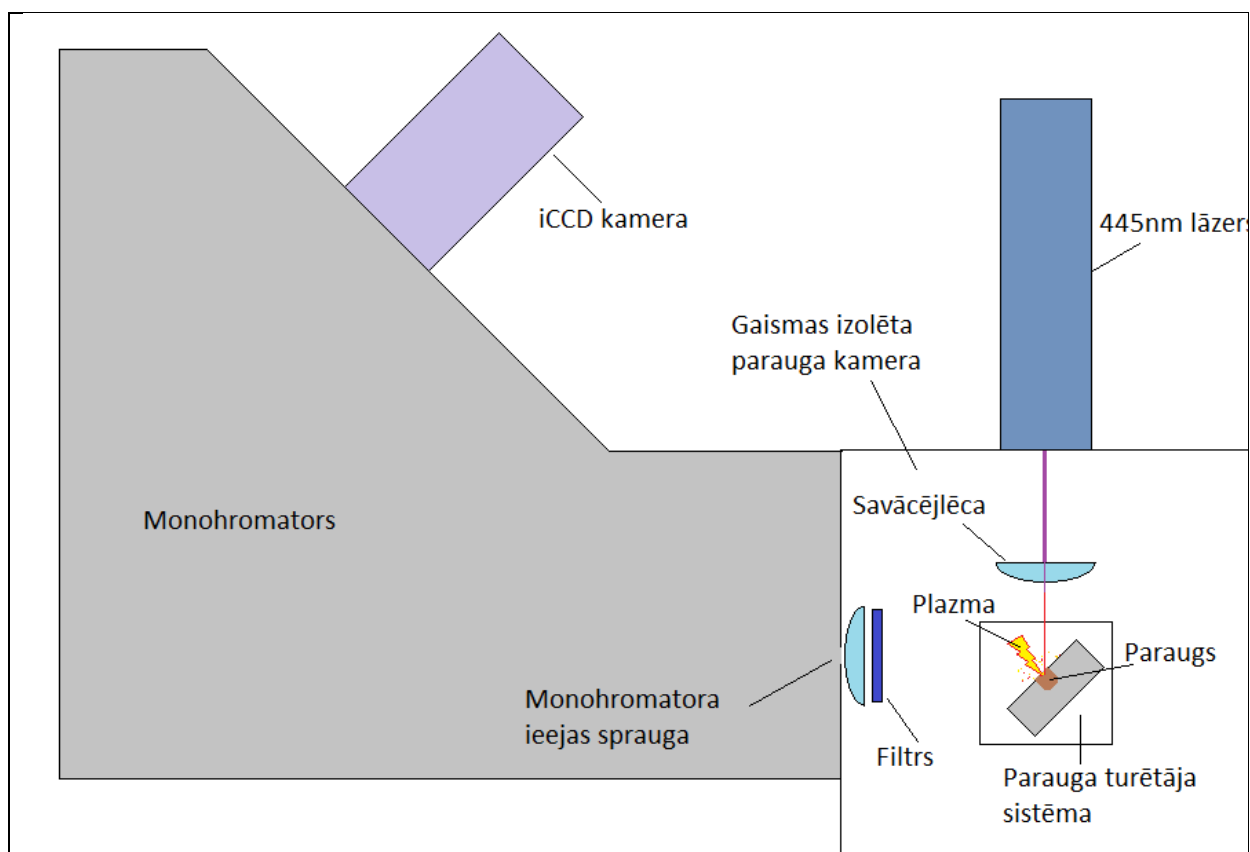


Attēls 11. Otrās kārtas spektrs paraugam (pa kreisi) un otrās kārtas spektrs ar samazinātām spektrometra spraugām (pa labi).



Attēls 12. Pietuvināts spektrs ar atzīmētu C maksimumu.

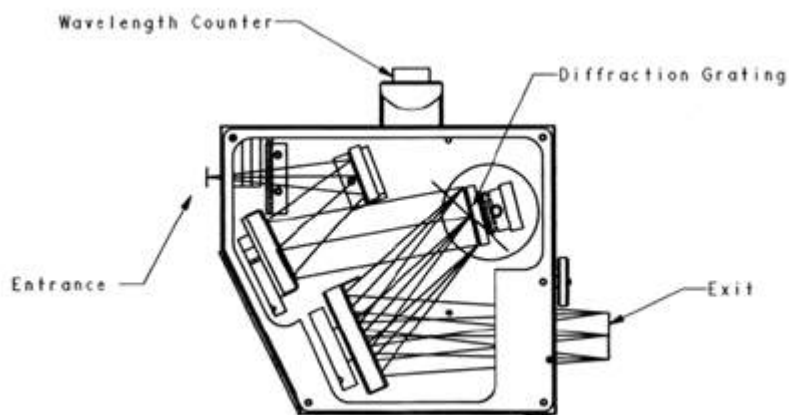
Tālāk šī mērījumu sistēma tika modificēta, pievienojot filtrus lāzera gaismas noņemšanai no signāla. Tika izmēģināts arī lietot citus difrakcijas režģus, plano-konveksas lēcas un arī neitrālus filtrus. Šādā veidā tika noņemta lāzera starojuma un tā veidoto blakus starojuma kārtu ietekme uz rezultējošo spektru. Lāzera precīzas kontroles nolūkos uz mikrokontroliera *Raspberry Pi* tika izveidota maza *Python* programma, kas ļauj pulsēt lāzera starojumu līdz pat 50 mikrosekunžu garumam. Attēls 13 iekļauj shematisku attēlojumu visai mērījumu sistēmai.



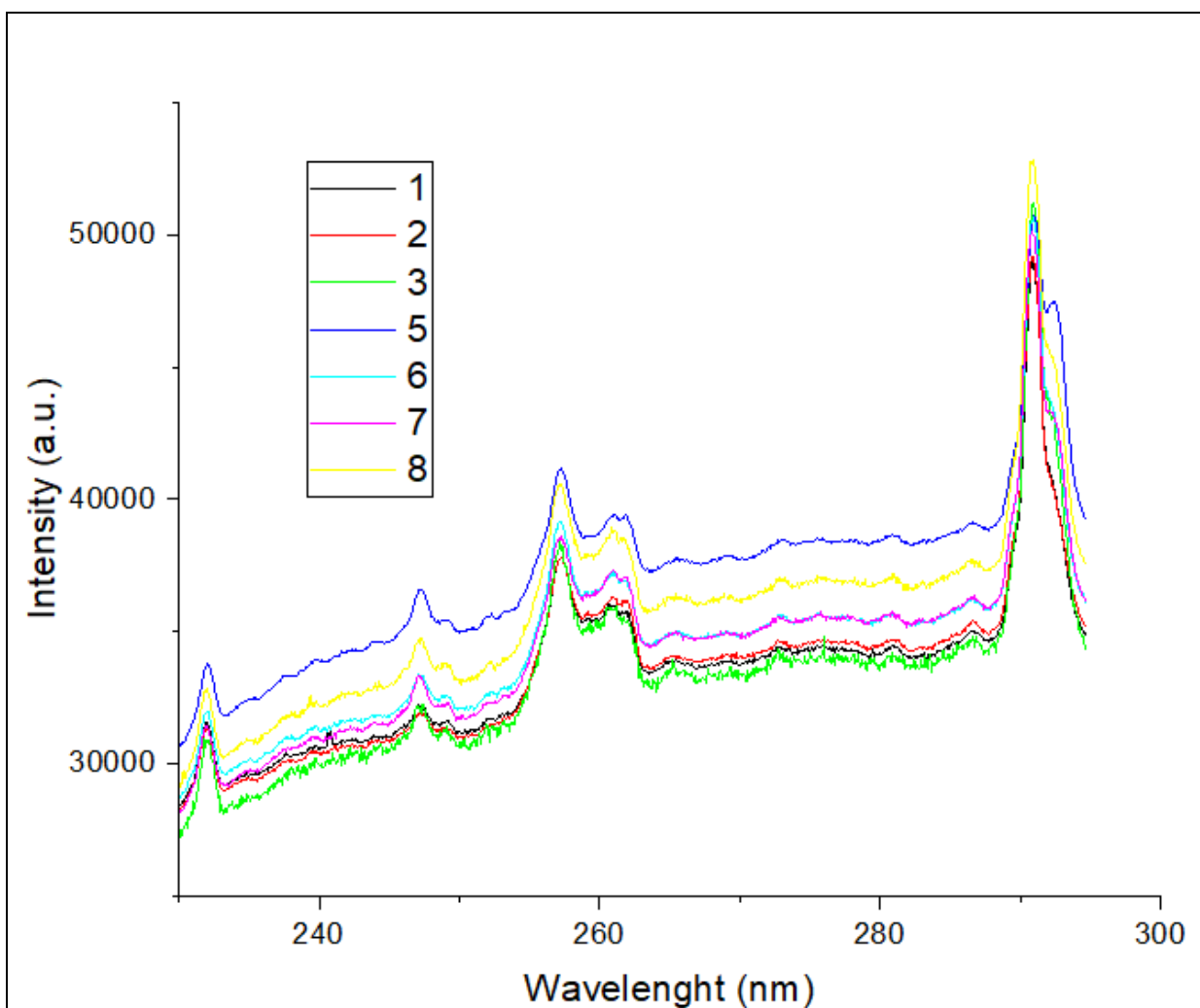
Attēls 13. Shematisks attēlojums mērījuma sistēmai.

Izmantoto mērījuma sistēmas komponentu apraksts:

- Lēcas - Thorlabs LA4725, $f = 75.3$ mm, Ø1" UV Fused Silica Plano-Convex Lens, Uncoated
- Detektors - Andor DV420A-BU2
- Monohromators - Horiba iHR320
- Izmantotais režģis - 1200 l/mm, 400nm blaze
- Filtrs - unbranded 350nm short pass
- Parauga kamera - ISA instruments, Sample MAX
- Lāzers - unbranded 445nm, 5mW, programmatūras regulēts ar max 10Hz, impulsa garums 5 ms
- Sprauga - 5 μ m

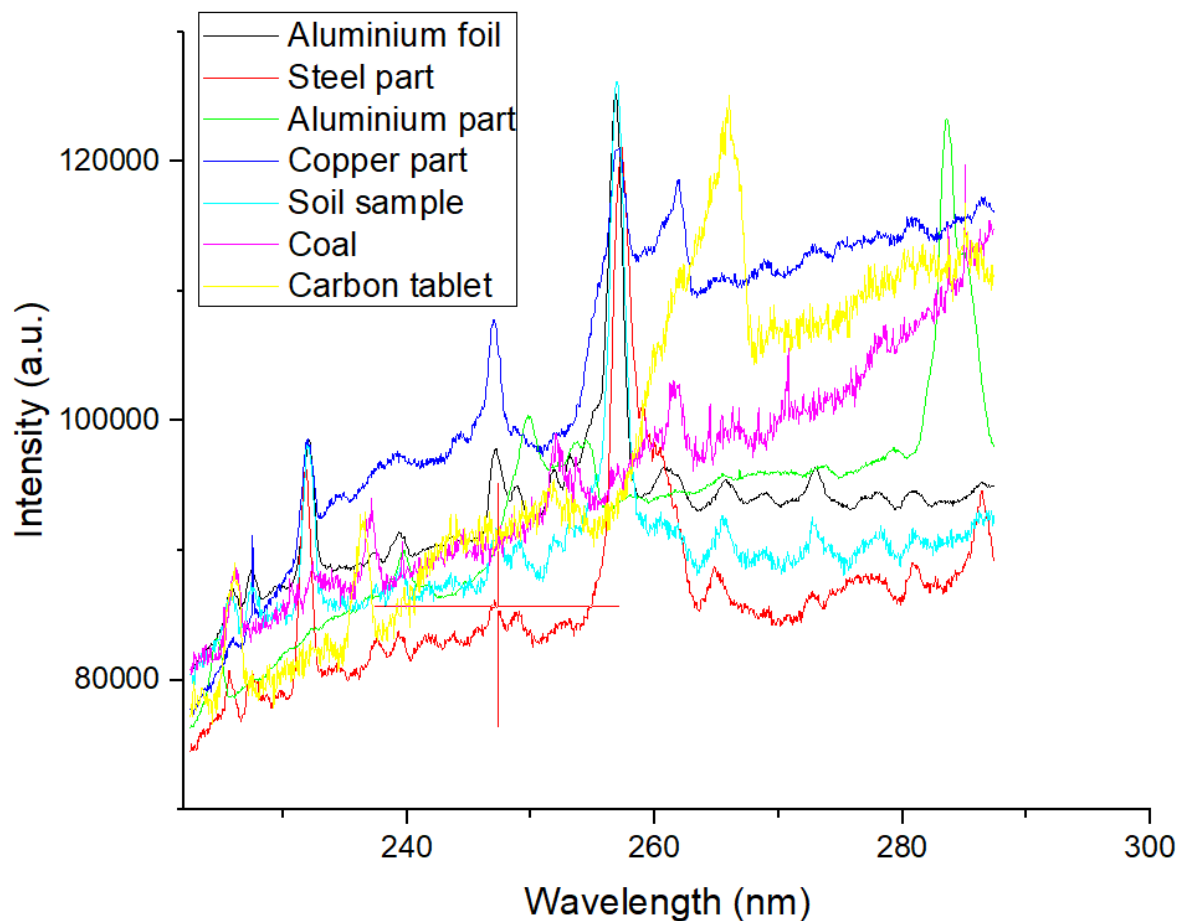


Attēls 14. Grafisks attēlojums tipiskai monohromatora iekšējai uzbūvei (no horiba.com).



Attēls 15. LIBS spektri paraugiem 1, 2, 3, 5, 6, 7 un 8, izmantojot 445nm lāzeri.

Pēc mērījumu sistēmas veiksmīgas pārbaudes, pārliecinoties, ka lāzera starojums caur iekšēju atstarošanas monohromatorā netiek līdz detektoram, tika mērīti augsnes paraugu LIBS spektri. Mērījumu gaitā tika veikts novērojums, ka visi paraugi uzrāda gandrīz identiskus LIBS spektrus, ar nelielām izmaiņām kopējā intensitātē, lai gan tika sagaidīts, ka signāla intensitāte pie 248nm mainīsies starp paraugiem. Pēc dziļākas literatūras izpētes tika secināts, ka, iespējams, parauga veidotais plazmas signāls ir pārāk mazs un tiek iegūti tikai gaisa jonizācijas spektri. Tāpēc tika pārbaudīta mērījumu sistēmas efektivitāte, mērāmo parauga vietā ievietojot dažādus citus materiālus, kuriem ir zināms ķīmiskais sastāvs.

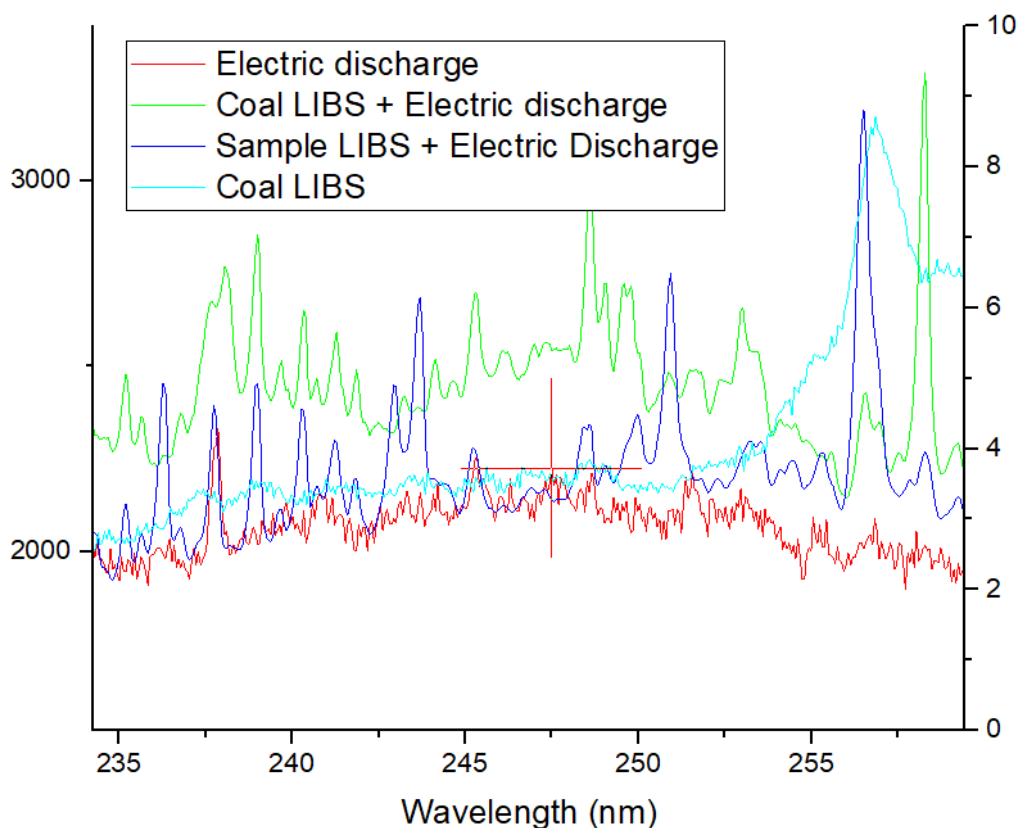


Attēls 16. LIBS spektri dažādiem materiāliem salīdzinājumā ar parauga spektru

Šeit attēloti LIBS spektri dažādiem materiāliem. Tika izvēlēti sekojošie materiāli:

- Alumīnija folija (attēlā melns);
- Tērauda detaļa (attēlā sarkans);
- Alumīnija detaļa (attēlā zaļš);
- Vara detaļa (attēlā zils);
- Paraugs nr 8 kā augsnes paraugs (attēlā gaiši zils/tirkīza);
- Ogle pulvera formā, kas tika iepresēta tabletē (attēlā violets);
- Aktivētās ogles (aktīvā ogle) tablete (attēlā dzeltens).

Ar sarkanu krustu atzīmēta 248 nm līnija, kur vajadzētu atrasties C(I) saites sabrukšanas enerģijas līnijai LIBS procesa laikā. Visos paraugos, izņemot aktivētās ogles gadījumā, tika novērota šī līnija. No šī tika secināts, ka mēs novērojam gaisa jonizācijas līnijas, jo pat materiālam, kas sastāv var teikt tikai no oglekļa, nav novērojama 248nm LIBS līnija.



Attēls 17. Elektriskās izlādes asistētā LIBS spektri dažādiem materiāliem salīdzinājumā ar parauga spektru

Tika pētīta literatūra un atrasti dažādi iespējami problēmas risinājumi, tiek iztestēts viens no tiem, kas šķita daudzsološāks. Elektriskās izlādes asistētais LIBS (spark assisted LIBS) risinājums pēc literatūrā atrodamiem datiem citām pētījuma grupām esot uzlabojis parauga plazmas radīto signālu līdz pat 10 reizēm. Risinājuma pamatā ir ideja, ka ierosinātā plazma tiek papildus “uzsildīta” ar elektriskās izlādes palīdzību, pagarinot signāla dzīves laiku, kā arī papildus jonizējot lāzera ablācijas laikā gaisā izlidojušās parauga daļiņas.

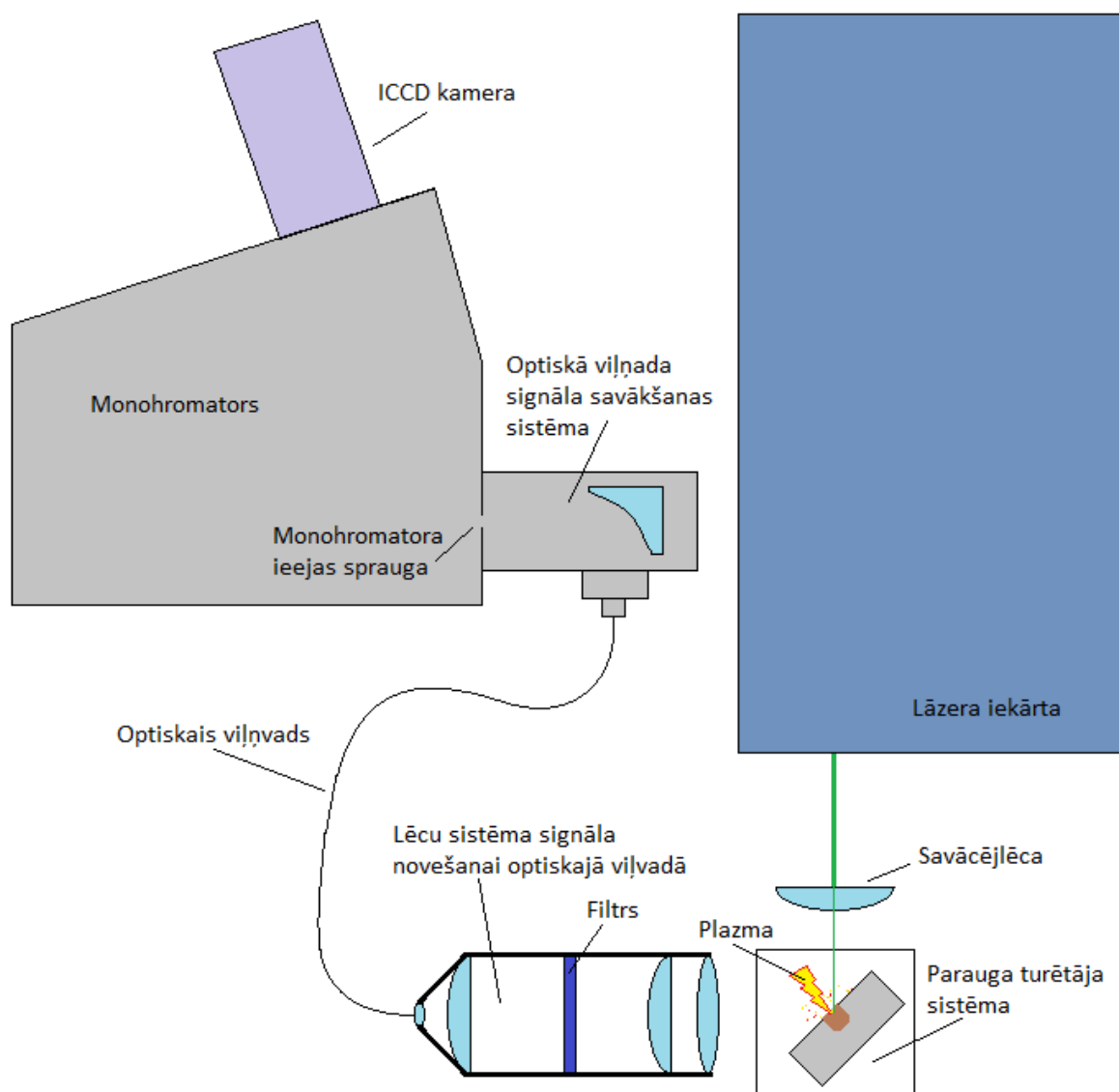
Laboratorija bija pieejams kapacitators, kas varētu šīs elektriskās izlādes veidot. Iepriekš izveidotās lāzera kontroles programmai tikai pievienota kapacitatora kontroles komponente, kas mēģina sinhronizēt kapacitatora izlādi ar lāzera pulsu. No kapacitatora viens izejošais elektrods tika pievienots pie parauga turētāja, un otrs tieši virs parauga, blakus mērķim, kurš tiek apstarots ar lāzeri.

Ir iegūti 17.attēlā redzamie dati. Ar sarkanu krustu ir atzīmēta 248nm oglekļa līnija. Nevienā no mērījumiem tā netika atrasta. Tiek secināts, ka atkal tiek uzņemts tikai gaisa jonizācijas spektrs.

Pēc papildus literatūras izpētes, mēs nonākam pie secinājuma, ka šis 445nm lāzera impulsa garums, visticamāk, ir pārāk ilgs, lai nolasītu tikai parauga plazmas radīto signālu. Plazmas izlādi mērījuma laikā varēja vizuāli redzēt visos gadījumos, pat nelielu dūmošanu un degšanu. Būtībā, tipiska uguns vai zibens ir labi gaisa plazmas piemēri. Tika secināts, ka visos mērījumos tika novērota tikai gaisa plazma un ir nepieciešams pārbaudīt LIBS ar lāzeri, kam ir pieejams ļoti īss impulsa garums (lai netiktu jonizēts gais), bet saglabājot pietiekami lielu jaudu (lai LIBS notiktu uz parauga).

2.6. LIBS metodes aprobācija ar 515nm femtosekunžu impulsa lāzeri laboratorijas apstākļos

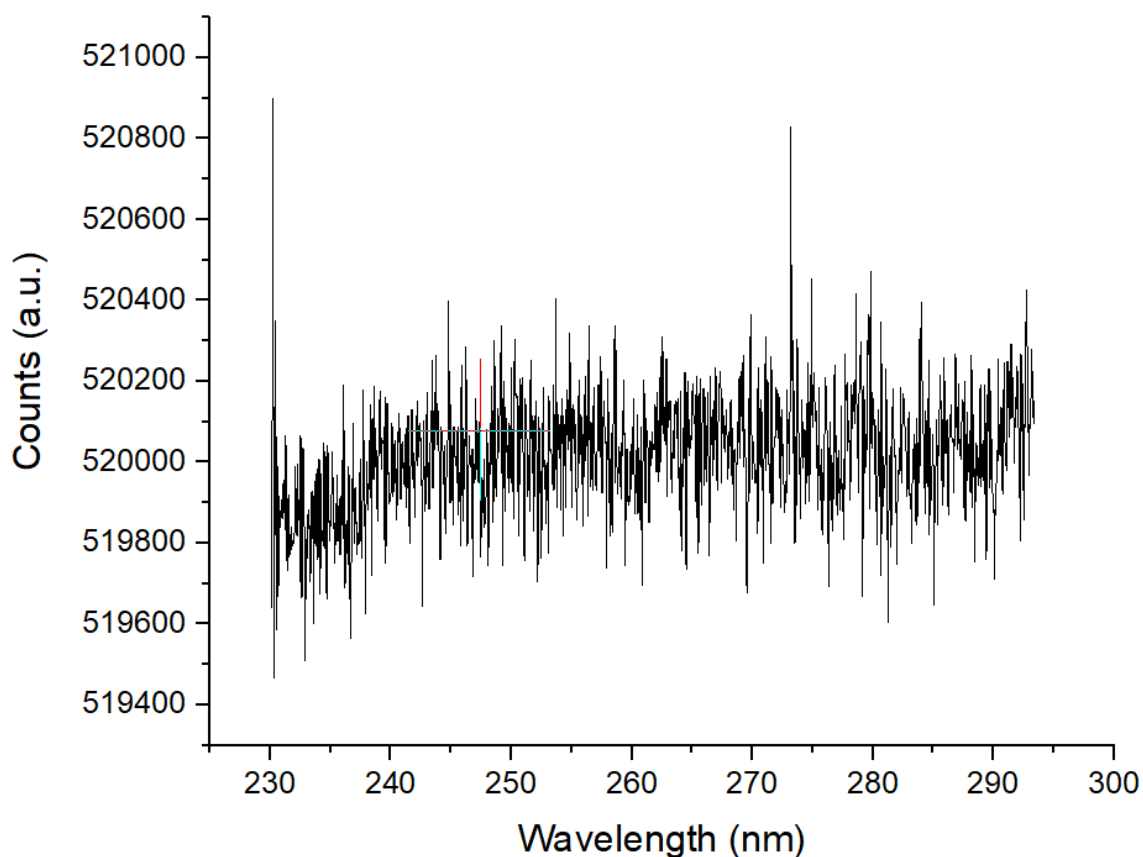
Tālākai LIBS metodes aprobācijai tika izmantots Cietvielu fizikas institūtā pieejams Light Conversion Pharos Ph-2 lāzers. Šis lāzers tika izvēlēts tā impulsa garuma dēļ, kas mērāms femtosekundēs (10^{-15} sekundes). Mērījumiem tika izvēlēta tā 515nm kārtā, izmantojot lāzera programmatūrā atrodamo 25kHz frekvences un 5.7W jaudas režīmu. Pēc literatūrā atrodamās informācijas šiem parametriem vajadzētu būt pietiekamiem, lai iegūtu LIBS signālu. Tālāk redzama mērījumu sistēmas shēma, kā arī tās apraksts.



Attēls 18. Shematisks attēlojums mērījuma sistēmai

Izmantoto mērījuma sistēmas komponentu apraksts:

- Savācējlēca - Thorlabs LA4725, $f = 75.3$ mm, Ø1" UV Fused Silica Plano-Convex Lens, Uncoated
- Detektors - Andor iStar ICCD
- Monohromators - Andor Kymera 328i-B1
- Izmantotais režģis - 1200 l/mm, 300 nm blaze
- Filtrs - 350nm short pass
- Parauga turētāja sistēma izveidota no Thorlabs aksesuāriem
- Lāzers - Light Conversion Pharos Ph-2, 515 nm, 25 kHz, 5.7W jauda
- Sprauga - 1 μ m.



Attēls 19. Uzņemtais LIBS spektrs, izmantojot 515nm femtosekunžu impulsa lāzeri.

Pēc mērījumu sistēmas uzstādīšanas tika veikti testa mērījumi. Tika iegūti atkal tie paši gaisa jonizācijas spektri kas ar iepriekšējo lāzeri. Samazinot lāzera jaudu, pienāca punkts, kur signāls pazuda un jonizācija vairs nenotika. Attēlā redzams spektrs, kas iegūts, kad netika vairs novērotas gaisa jonizācijas līnijas. Signāls būtībā ir salīdzināms ar troksni.

Tiek secināts, ka, lai veiksmīgi pabeigtu projektā plānotās darbības laicīgi, būs jāatrod LIBS metodes alternatīva. Ir izpildījies LIBS metodes neatbilstības risks, kas tika minēts kā viens no iespējamajiem riskiem projekta pieteikuma dokumentā. Tādēļ tiek meklēta cita spektroskopiskā metode, ar ko noteikt C koncentrāciju.

2.7. Skenējošā elektronu mikroskopa enerģijas dispersīvās rentgenstarojuma spektroskopijas (SEM-EDS) metodes aprobācija laboratorijas apstākļos

2.7.1. Metodes apraksts un paraugu sagatavošana

Metode, kas nenoliedzami varētu noteikt oglekļa koncentrāciju paraugā, ir Enerģijas dispersīvās spektroskopijas (EDS) metode. LU CFI šī metode tiek izmantota ikdienā un lielai daļai laboratorijas darbiniekiem ir pieredze EDS mērījumu veikšanā. Tās principi balstās uz rentgenstarojuma mijiedarbību ar atomam piesaistītiem elektroniem. Uz paraugu krītošie elektroni var izsist atomā esošos elektronus no to čaulām. Rezultātā, ārējo čaulu elektroni tiks ierosināti uz iekšējiem enerģijas līmeņiem, procesā izstarojot fotonu. Ierosinātie elektroni atomā veido elektromagnētiska starojuma signālu, kas katram elementam raksturīgs. Katrs signāls ir unikāls, tādā veidā ļaujot identificēt materiāla atomāro sastāvu.

No lauksaimniecības ievāktie paraugi tika sagatavoti EDS mērījumiem, lai noteiktu to ķīmisko elementu koncentrāciju. No komerciālas tīrības pakāpes alumīnija plāksnes tika sagriezti 1x1 cm lieli kvadrātiski gabali, kas pēc tam tika nedaudz sapresēti ar hidraulisko presi līdz 1000 kg slodzei, lai samazinātu pārāk lielu alumīnija plastisko deformāciju, kad turētājā tiks iespiesti paši paraugi.

Tālāk, tika izurbti 4.5mm diametra iedobumi ar identiskiem dziļumiem. Šajos iedobumos tika uzmanīgi ievietoti un iepresēti ievāktie zemes paraugi, izmantojot hidraulisko presi (4000kg slodze). Zemāk redzami attēli, vizualizējot iegūto paraugu turētāju grupu, kas tālāk tika nodota EDS mērījumiem uz *Thermo Fisher Scientific Helios 5 UX* elektronu mikroskopa sistēmu. Kopā tika sagatavoti 192 paraugi, lai veiktu EDS mērījumus.



Attēls 20. SIA “Latvijas Grauds” ievāktie paraugi



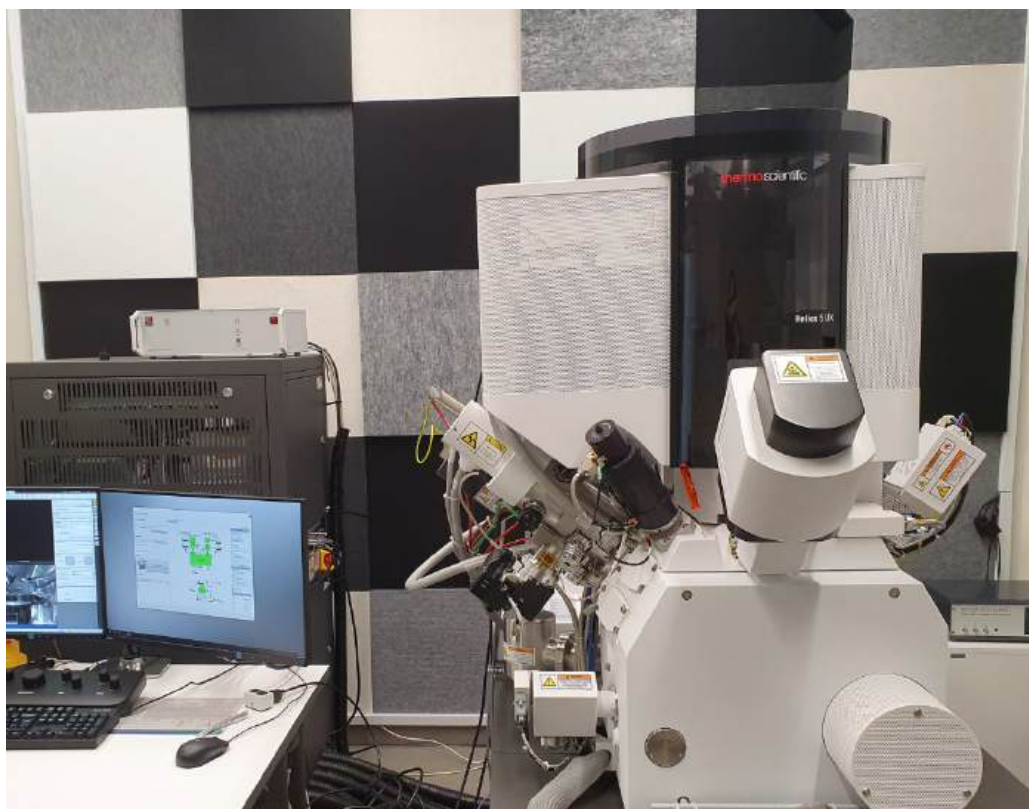
Attēls 21. SIA “Latvijas Grauds” ievāktie paraugi



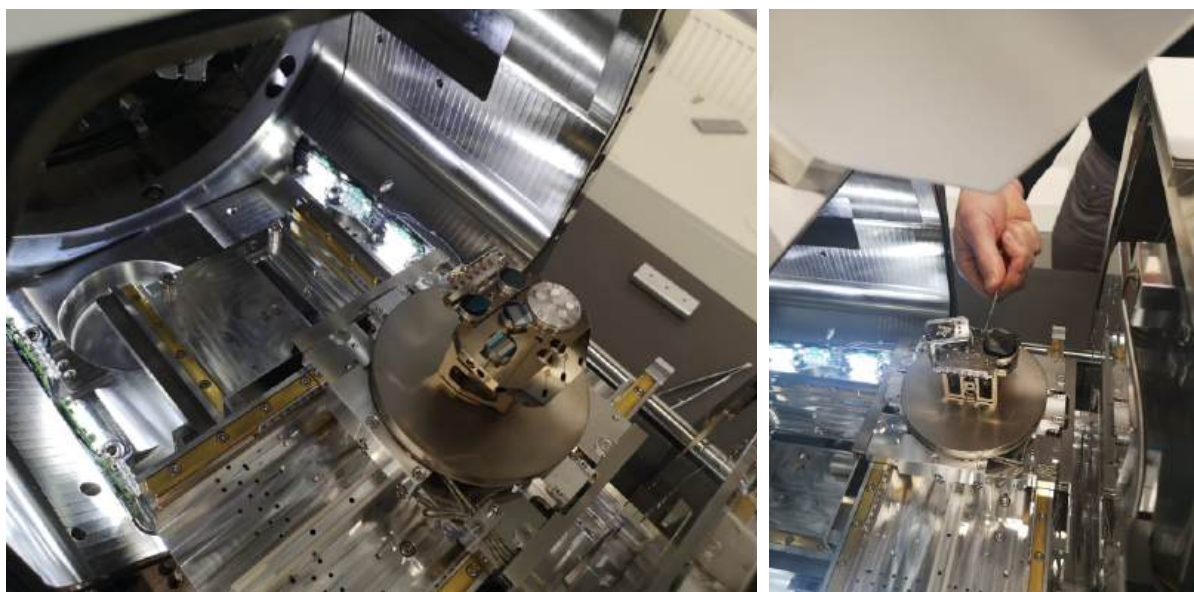
Attēls 22. Izveidotie paraugu turētāji



Attēls 23. 192 augsnes paraugi ievietoti turētājos



Attēls 24. *Thermo Fisher Scientific Helios 5 UX* elektronu mikroskopa sistēma



Attēls 25. *Thermo Fisher Scientific Helios 5 UX* elektronu mikroskopa sistēmas iekšējā vakuumkamera ar dažādiem paraugiem pirms kameras vakuuma nosūkšanas

Pēc pirmo EDS datu priekšapstrādes tika izvēlēti konkrēti ķīmiskie elementi, kas tiks skatīti visu 192 nomērīto paraugu kopā. Attiecīgi, analīzei tika izvēlēti sekojošie ķīmiskie elementi: C - ogleklis, O - skābeklis, Mg - magnijs, Al - alumīnijs, Si - silīcijs, K - kālijs, Ca - kalcījs, Mn - mangāns, Fe - dzelzs. Citi elementi netika atlasīti nepietiekama signāla dēļ, lai veiktu kvalitatīvu koncentrācijas novērtējumu. Iegūtie rezultāti attēloti Tabulās 10 un 11.

2.7.2. EDS mērījumu rezultāti

Tabula 10

Oglekļa koncentrācijas ņemtajos augsnes paraugos, izmantojot SEM-EDS eksperimentālo metodi. At% - % no visa kopējā atomu skaita, jeb koncentrācija. Wt% - % no visa kopējā atomsvara, jeb masas procents.

Nr.p.k.	Parauga nr.	Parauga lauks	GPS koordinātes		Esošais un nākamais kultūraugs	C	
			Latitude	Longitude		At%	Wt%
1	1	Auguļi L	56.63058	23.32245	kv-kv	9.05	5.79
2	2		56.6317	23.32673		8.66	5.53
3	3		56.6317	23.32673		8.74	5.65
4	4	Auguļi maz	56.63118	23.31817	kv-kv	11.82	7.68
5	5		56.63294	23.31839		10.04	6.47
6	6		56.63357	23.32007		9.28	5.92
7	7	Veldres 1	56.65503	23.10442	kv-kv	8.43	5.33
8	8		56.65484	23.10549		7.09	4.44
9	9		56.65375	23.10395		11.21	7.24
10	10	Veldres 2	56.65266	23.10369	kv-kv	8.32	5.29
11	11		56.65151	23.10406		7.38	4.73
12	12		56.65026	23.10487		8.89	5.76

13	13	Venteri maz	56.64869	22.91297	kv-kv	9.06	5.78
14	14		56.64689	22.91259		7.68	4.79
15	15		56.64817	22.91241		11.74	7.76
16	16	Venteri	56.64818	22.90978	kv-kv	10.73	6.86
17	17		56.64694	22.90751		12.96	8.59
18	18		56.64619	22.9111		19.14	12.67
19	19	Daiņas	56.62355	22.91288	kv-kv	7.00	4.36
20	20		56.62334	22.91532		6.87	4.33
21	21		56.62469	22.91767		7.15	4.52
22	22	Brieži	56.57712	22.899	kv-kv	9.16	5.91
23	23		56.57642	22.89999		14.06	9.42
24	24		56.57693	22.90123		11.42	7.50
25	25	Zilā māja	56.57191	22.89482	kv-kv	10.45	6.73
26	26		56.57081	22.89007		6.22	3.83
27	27		56.57144	22.8859		8.21	5.30
28	28	Aizupes	56.60352	22.87485	Āb-Āb	16.23	10.72
29	29		56.60271	22.87566		12.32	7.97
30	30		56.6019	22.87533		13.20	8.78
31	31	Poligons 7	56.58447	22.83943	kv-kv	10.29	6.71
32	32		56.58578	22.84093		10.40	6.82
33	33		56.58677	22.83963		9.55	6.22
34	34	Poligons 5,36	56.58503	22.83712	kv-kv	12.17	8.03
35	35		56.58549	22.8383		11.29	7.27
36	36		56.58492	22.83814		9.66	6.27
37	37	Poligons 5,2	56.58303	22.83785	kv-kv	6.39	3.94
38	38		56.58347	22.83541		5.38	3.26
39	39		56.58373	22.83703		7.65	4.76
40	40	Zaļkājas 10	56.57478	22.84641	Pup-kv	14.57	10.23
41	41		56.57311	22.84509		11.75	7.58
42	42		56.57199	22.84189		13.32	9.08
43	43	Zaļkājas 25	56.5739	22.85234	Pup-kv	6.69	4.08
44	44		56.57263	22.84996		13.83	9.04
45	45		56.5756	22.84824		8.95	5.62
46	46	Zaļkājas 7	56.57145	22.84792	Pup-kv	8.88	5.64
47	47		56.57113	22.84598		7.90	4.94
48	48		56.57051	22.8484		15.17	10.30
49	49	Zaļkājas ābol 8ha	56.56982	22.84719	āb-Āb	19.99	14.11
50	50		56.56824	22.84469		20.12	14.22
51	51		56.56815	22.84285		23.79	17.23
52	52	Zaļkājas ābol 1,11	56.56709	22.84445	āb-Āb	24.33	17.77
53	53		56.56688	22.84501		28.98	22.31
54	54		56.56667	22.84536		26.33	19.30

55	55	Zaļkājas ābol 2	56.56728	22.84311	āb-Āb	17.57	12.17
56	56		56.56655	22.84235		26.02	19.17
57	57		56.56618	22.84355		17.83	12.18
58	58	Zaļkājas ābol 2,7	56.56849	22.84115	āb-Āb	10.86	6.94
59	59		56.56952	22.84268		11.66	7.69
60	60		56.56732	22.84098		23.72	17.04
61	61	Zaļkājas aiz mājas	56.5695	22.83981	pup-kv	8.40	5.30
62	62		56.56866	22.83848		7.05	4.36
63	63		56.56835	22.83645		11.13	7.33
64	64	Zaļkājas pie upes	56.56714	22.83772	pup-kv	13.60	9.19
65	65		56.56674	22.83882		11.30	7.27
66	66		56.56554	22.83935		9.22	5.94
67	67	Zaļkājas slīpais	56.56224	22.8417	pup-kv	7.63	4.79
68	68		56.56075	22.84376		11.90	7.90
69	69		56.55953	22.84603		11.70	8.06
70	70	Dīķi 2,8	56.56761	22.83449	rap-kv	8.01	5.05
71	71		56.56758	22.83245		7.13	4.56
72	72		56.56714	22.83308		11.66	7.68
73	73	Dīķi 1	56.5668	22.83629	rap-kv	6.84	4.29
74	74		56.56603	22.83757		13.69	9.16
75	75		56.56509	22.83869		10.16	6.51
76	76	Dīķi 2	56.56684	22.83522	rap-kv	8.12	5.13
77	77		56.56612	22.83618		10.71	6.93
78	78		56.56506	22.83766		9.26	5.83
79	79	Dīķi 3	56.56654	22.83414	rap-kv	7.29	4.61
80	80		56.56563	22.83533		9.76	6.25
81	81		56.56496	22.83639		9.76	6.25
82	82	Dīķi āboliņš	56.56603	22.83309	āb-Āb	8.20	5.10
83	83		56.56533	22.83415		9.18	5.90
84	84		56.56467	22.83499		7.30	4.53
85	85	Stūraiši 55	56.5599	22.8343	Kv-Rapsis	11.23	7.26
86	86		56.5612	22.8319		22.23	16.18
87	87		56.5588	22.83409		26.86	20.44
88	88	Stūraiši slīpais	56.56094	22.84263	Kv-Rapsis	8.66	5.38
89	89		56.55998	22.84343		14.47	9.93
90	90		56.55886	22.84452		15.46	10.21
91	91	Stūraiši pie karjeras1,5	56.55888	22.84571	Kv-Rapsis	15.25	10.10
92	92		56.55834	22.84612		13.73	9.16
93	93		56.55852	22.84719		14.75	9.72
94	94	Stūraiši pie karjeras 0,3	56.55805	22.84523	Kv-Rapsis	9.45	5.98
95	95		56.5578	22.84553		9.77	6.27
96	96		56.55801	22.84585		13.66	8.90

97	97	Stūraiši karjera	56.55738	22.84608	Kv-Rapsis	9.56	6.13
98	98		56.55539	22.84816		18.43	12.98
99	99		56.55423	22.84889		9.42	6.08
100	100	Stūraiši āboliņš pirms karjeras	56.55829	22.84398	Kv-Rapsis	16.07	10.88
101	101		56.55963	22.84229		10.73	6.92
102	102		56.5605	22.84146		20.30	14.33
103	103	Stūraiši 12	56.55822	22.83374	Kv-Rapsis	14.36	9.86
104	104		56.55789	22.83246		13.19	8.88
105	105		56.55828	22.82961		13.13	8.40
106	106	Avotiņi 5,7	56.5578	22.82757	Kv-Auzas	13.62	9.11
107	107		56.55711	22.82757		10.51	7.23
108	108		56.55627	22.82951		10.46	6.80
109	109	Avotiņi 2	56.55653	22.82618	Kv-Auzas	16.35	10.88
110	110		56.55598	22.82619		12.56	8.20
111	111		56.55614	22.82458		16.17	10.81
112	112	Avotiņi 25	56.55544	22.83463	Kv-Auzas	11.15	7.25
113	113		56.55399	22.832		12.88	8.43
114	114		56.55355	22.82813		10.10	6.41
115	115	Dzelmieši 7	56.54685	22.8311	Kv-Auzas	8.40	5.30
116	116		56.54567	22.83229		5.67	3.48
117	117		56.54487	22.8344		20.31	14.11
118	118	Dzelmieši 1	56.549	22.83299	Kv-Auzas	15.04	10.55
119	119		56.54884	22.83224		13.94	9.65
120	120		56.5487	22.83152		26.83	19.86
121	121	Dzelmieši ar kabatām	56.54769	22.8333	Kv-Auzas	10.50	6.84
122	122		56.547	22.83554		12.77	8.40
123	123		56.54622	22.83494		12.71	8.52
124	124	Pogaiņi dzelmieši	56.5483	22.83687	Kv-Auzas	14.44	9.53
125	125		56.54728	22.83701		9.33	6.07
126	126		56.54585	22.83839		12.06	7.97
127	127	Pogaiņi āb	56.54735	22.84223	Kv-Auzas	13.60	9.07
128	128		56.54748	22.84335		12.74	8.39
129	129		56.54752	22.8448		17.99	12.17
130	130	Pogaņi 0,88	56.54812	22.8427	Kv-Auzas	10.92	7.15
131	131		56.54808	22.84378		16.10	10.81
132	132		56.54804	22.84493		10.36	6.72
133	133	Pogaiņi 5	56.54962	22.8429	Kv-Auzas	12.91	8.56
134	134		56.54907	22.84413		10.24	6.86
135	135		56.54863	22.84524		15.95	10.78
136	136	Pogaiņi 2,91	56.54782	22.84649	Kv-Auzas	15.61	10.56
137	137		56.54834	22.84927		12.59	8.19
138	138		56.54881	22.85104		13.18	8.82

139	139	Priedes 24	56.56295	22.78437	pup-kv	12.16	8.33
140	140		56.56199	22.78128		13.08	8.93
141	141		56.56104	22.78281		13.95	9.75
142	142	Priedes 20	56.56689	22.79894	rap-kv	8.51	5.50
143	143		56.56729	22.79374		10.97	7.28
144	144		56.56575	22.79348		11.86	8.09
145	145	Priedes 3	56.56852	22.80223	rap-kv	14.28	9.82
146	146		56.56758	22.80141		13.54	9.36
147	147		56.56777	22.80451		11.89	8.17
148	148	Dreimaņi/priedes	56.56803	22.81521	rap-kv	14.11	9.51
149	149		56.56709	22.81153		12.04	7.95
150	150		56.56623	22.80569		12.20	8.01
151	151	Dreimaņi 12	56.56882	22.81284	rap-kv	12.20	8.01
152	152		56.56973	22.81358		11.57	7.69
153	153		56.56977	22.81091		11.00	7.24
154	154	Straumēni 8	56.56807	22.82147	pup-kv	10.18	6.65
155	155		56.56799	22.82475		6.06	3.73
156	156		56.56802	22.82838		6.66	4.11
157	157	Straumēni 5	56.56884	22.8253	rap-kv	13.41	9.04
158	158		56.56932	22.82746		12.16	8.14
159	159		56.56901	22.82903		10.98	7.10
160	160	Straumēni 32	56.57397	22.84258	rap-kv	12.77	8.67
161	161		56.57347	22.83955		6.69	4.26
162	162		56.57185	22.83775		10.99	7.53
163	163	Stūraisī pie karjerabol	56.5565	22.84477	āb-Āb	18.12	12.19
164	164		56.5558	22.84522		10.54	6.92
165	165		56.55511	22.84575		28.93	21.96
166	166	Stūraiši trijstūris	56.55659	22.84319	āb-Āb	27.56	20.25
167	167		56.55621	22.84319		25.44	18.46
168	168		56.55581	22.8425		23.47	16.82
169	1.1.	Stūraiši 55	56.56002	22.8348	PUP-KV	10.43	6.79
170	1.2.		56.56002	22.8341		11.61	7.83
171	1.3.		56.5613	22.83189		9.34	6.05
172	1.4.		56.5627	22.83283		8.01	5.03
173	2.1.	Priedes 12	56.56893	22.81771	KV-RAP	12.25	8.03
174	2.2.		56.56923	22.81544		7.04	4.43
175	2.3.		56.57008	22.81394		11.12	7.63
176	2.4.		56.56914	22.811		11.03	7.32
177	3.1.	Zaļkājas 9	56.57095	22.84199	KV-PUP	12.52	8.62
178	3.2.		56.57218	22.84485		12.65	8.52
179	3.3.		56.57338	22.84528		12.68	8.69
180	3.4.		56.57516	22.84654		8.94	5.81

181	4.1.	Kaltenieki 8	56.58392	22.83874	RAP-KV	16.39	11.47
182	4.2.		56.58492	22.83945		14.58	10.16
183	4.3.		56.58567	22.84035		9.03	5.90
184	4.4.		56.58704	22.84092		10.49	6.94
185	5.1.	Ozoliņš lejā	56.58518	23.32596	KV-Starpkultura	12.73	8.57
186	5.2.		56.58407	23.32492		6.10	3.81
187	5.3.		56.58267	23.32529		12.00	8.09
188	5.4.		56.58337	23.32691		7.95	4.96
189	6.1.	Kalts lauks	56.56559	23.37909	KV-KV	9.98	6.83
190	6.2.		56.56492	23.38133		10.63	7.33
191	6.3.		56.56378	23.38265		12.87	8.95
192	6.4.		56.56315	23.37765		5.51	3.36

Tabula 11

Pārējo elementu koncentrācijas noņemtajos augsnes paraugos, izmantojot SEM-EDS eksperimentālo metodi

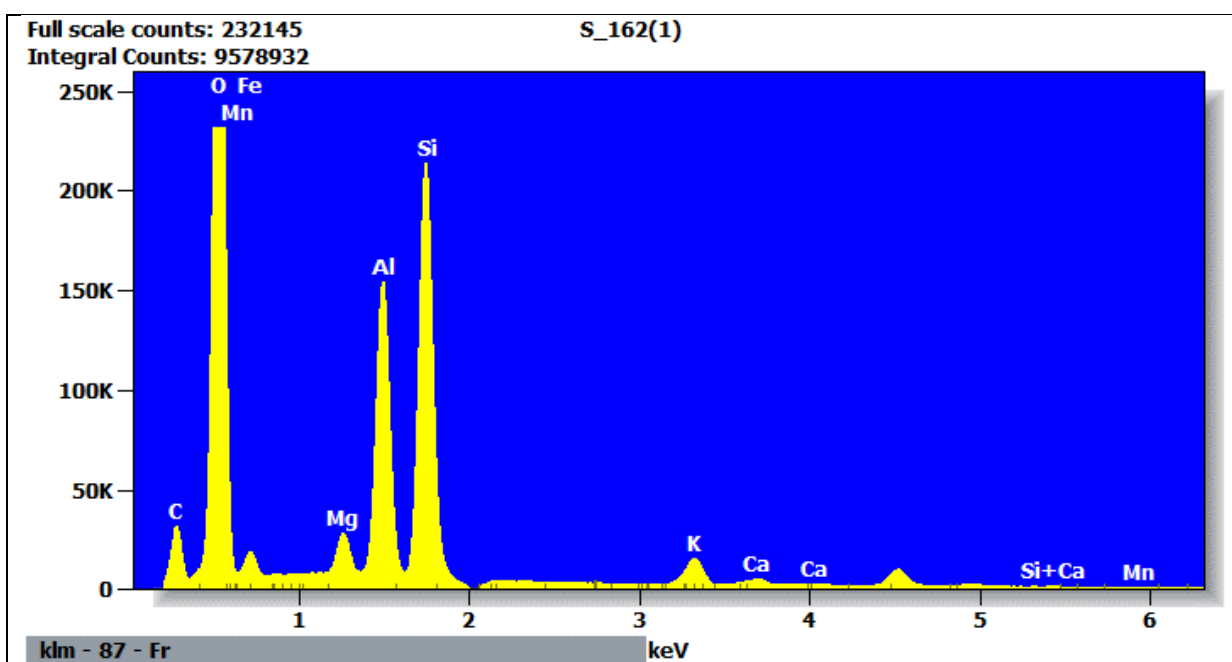
Parauga nr.	O		Mg		Al		Si		K		Ca		Mn		Fe	
	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%
1	69.33	59.10	1.40	1.81	3.00	4.32	13.82	20.68	0.69	1.44	1.18	2.52	0.04	0.12	1.34	3.98
2	69.53	59.18	1.32	1.70	3.01	4.33	14.06	21.01	0.66	1.38	1.36	2.89	0.02	0.07	1.05	3.11
3	70.11	60.30	1.43	1.86	3.30	4.79	13.84	20.89	0.70	1.46	0.71	1.52	0.03	0.08	1.15	3.46
4	66.12	57.21	1.16	1.53	5.16	7.53	13.58	20.63	0.68	1.45	0.51	1.11	0.02	0.07	0.93	2.81
5	68.42	58.73	1.23	1.61	3.30	4.78	14.07	21.20	0.68	1.43	0.91	1.96	0.02	0.07	1.17	3.52
6	66.93	56.90	1.21	1.57	5.90	8.46	14.43	21.53	0.75	1.57	0.46	0.99	0.02	0.06	1.01	3.01
7	66.50	55.99	0.96	1.23	5.04	7.15	17.11	25.28	0.84	1.72	0.02	0.04	0.02	0.07	1.09	3.20
8	67.56	56.40	0.70	0.88	5.64	7.94	16.65	24.40	0.97	1.99	0.09	0.20	0.03	0.09	1.26	3.66
9	65.84	56.63	0.61	0.80	3.77	5.47	16.77	25.32	0.73	1.54	0.24	0.52	0.02	0.05	0.81	2.43
10	69.08	58.55	1.35	1.74	4.26	6.09	13.79	20.52	0.85	1.77	1.05	2.23	0.02	0.07	1.27	3.74
11	71.06	60.75	1.50	1.95	4.79	6.91	12.28	18.43	0.84	1.75	1.10	2.35	0.02	0.05	1.02	3.04
12	70.24	60.64	1.83	2.41	3.47	5.06	12.79	19.38	0.72	1.53	1.11	2.39	0.02	0.06	0.92	2.77
13	67.57	57.41	0.75	0.97	3.90	5.59	16.56	24.69	0.80	1.66	0.13	0.29	0.04	0.12	1.18	3.49
14	65.19	54.17	0.45	0.57	3.87	5.43	20.18	29.44	0.88	1.78	0.08	0.17	0.02	0.07	0.95	2.77
15	68.03	59.89	0.35	0.47	3.12	4.63	15.48	23.93	0.53	1.13	0.14	0.32	0.02	0.05	0.59	1.81
16	68.22	58.10	0.72	0.94	2.73	3.93	14.25	21.30	0.59	1.23	0.66	1.40	0.02	0.06	2.09	6.21
17	66.82	58.96	0.37	0.49	3.73	5.55	14.84	22.99	0.49	1.05	0.09	0.21	0.02	0.07	0.68	2.10
18	62.16	54.81	0.37	0.49	2.74	4.07	12.45	19.27	0.43	0.93	0.68	1.50	0.02	0.06	2.02	6.21
19	67.49	56.07	0.81	1.02	5.39	7.55	16.68	24.33	0.97	1.96	0.13	0.27	0.04	0.10	1.50	4.34
20	68.84	57.83	1.16	1.48	5.60	7.94	14.89	21.95	1.05	2.15	0.41	0.87	0.03	0.08	1.15	3.36
21	68.88	57.95	2.01	2.57	4.93	7.00	13.82	20.41	0.91	1.88	1.25	2.64	0.03	0.08	1.00	2.94
22	68.16	58.56	0.35	0.45	3.83	5.55	16.98	25.60	0.64	1.35	0.08	0.17	0.03	0.08	0.77	2.32
23	66.43	59.27	0.52	0.70	3.09	4.64	14.94	23.39	0.36	0.78	0.10	0.23	0.01	0.04	0.49	1.54
24	67.70	59.26	0.40	0.53	4.85	7.16	14.28	21.94	0.47	1.00	0.09	0.20	0.03	0.08	0.76	2.33

25	66.05	56.71	0.24	0.32	2.75	3.99	18.85	28.41	0.87	1.82	0.09	0.20	0.01	0.03	0.50	1.49
26	64.93	53.23	1.01	1.26	10.48	14.49	14.77	21.25	0.82	1.64	0.96	1.98	0.03	0.07	0.79	2.25
27	69.83	60.05	1.31	1.71	4.35	6.31	14.04	21.20	0.77	1.62	0.76	1.64	0.03	0.08	0.70	2.10
28	63.28	55.70	0.62	0.83	4.26	6.33	12.44	19.23	0.42	0.91	0.81	1.79	0.03	0.08	1.11	3.41
29	64.95	56.00	0.75	0.98	5.33	7.75	13.83	20.94	0.45	0.94	0.72	1.56	0.01	0.04	1.01	3.03
30	68.58	60.77	0.93	1.25	3.38	5.05	11.57	17.99	0.61	1.32	0.62	1.38	0.02	0.05	1.10	3.41
31	68.05	59.13	0.89	1.18	6.43	9.42	12.65	19.29	0.93	1.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.76	2.29
32	68.98	60.24	1.01	1.34	6.31	9.29	11.48	17.60	0.91	1.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	2.78
33	68.79	59.65	0.92	1.21	7.68	11.23	11.31	17.22	0.78	1.65	0.16	0.35	0.00	0.00	0.82	2.48
34	67.15	59.02	0.84	1.12	6.34	9.39	11.92	18.40	0.89	1.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69	2.12
35	65.35	56.08	0.99	1.29	6.06	8.77	14.28	21.51	1.12	2.34	0.00	0.00	0.01	0.02	0.90	2.70
36	68.04	58.85	0.99	1.30	5.93	8.65	13.72	20.83	0.97	2.05	0.00	0.00	0.01	0.03	0.67	2.02
37	67.10	55.15	1.09	1.36	7.61	10.55	14.58	21.04	1.27	2.54	0.25	0.52	0.00	0.00	1.71	4.90
38	66.59	53.86	1.12	1.38	6.96	9.49	16.19	22.99	1.50	2.97	0.43	0.87	0.04	0.10	1.80	5.07
39	66.43	55.05	1.05	1.32	7.52	10.51	14.41	20.97	0.98	1.99	0.28	0.57	0.09	0.25	1.58	4.56
40	71.24	66.62	0.98	1.39	5.68	8.95	7.00	11.49	0.36	0.83	0.08	0.20	0.00	0.00	0.09	0.30
41	65.20	56.04	0.93	1.21	6.46	9.37	13.39	20.20	1.00	2.10	0.36	0.78	0.01	0.03	0.90	2.70
42	69.29	62.91	0.81	1.12	5.67	8.68	10.10	16.10	0.44	0.97	0.06	0.13	0.01	0.02	0.32	1.00
43	64.47	52.36	0.95	1.17	6.91	9.47	17.94	25.58	1.48	2.94	0.00	0.00	0.04	0.10	1.52	4.30
44	64.32	56.04	0.63	0.84	5.50	8.08	13.77	21.06	0.90	1.92	0.21	0.45	0.02	0.05	0.83	2.52
45	66.09	55.34	0.82	1.04	5.98	8.44	15.64	22.99	0.80	1.64	0.13	0.27	0.05	0.13	1.55	4.53
46	66.67	56.43	0.81	1.04	6.19	8.84	15.51	23.05	0.75	1.56	0.09	0.20	0.03	0.09	1.07	3.16
47	66.37	55.29	0.81	1.02	6.29	8.83	16.20	23.69	0.86	1.74	0.13	0.27	0.04	0.11	1.41	4.10
48	66.83	60.45	0.92	1.27	5.19	7.91	10.80	17.15	0.40	0.88	0.15	0.33	0.01	0.04	0.51	1.61
49	65.79	61.86	0.44	0.62	3.48	5.52	9.41	15.54	0.28	0.64	0.32	0.76	0.00	0.00	0.29	0.94
50	65.94	62.07	0.91	1.30	3.96	6.28	7.91	13.06	0.43	1.00	0.34	0.80	0.00	0.00	0.39	1.28
51	64.27	61.99	0.56	0.82	3.50	5.70	6.98	11.82	0.23	0.54	0.37	0.88	0.00	0.00	0.30	1.02
52	64.36	62.62	0.52	0.77	3.38	5.55	6.76	11.55	0.17	0.40	0.29	0.70	0.00	0.00	0.19	0.65
53	64.41	66.04	0.35	0.55	3.88	6.71	2.24	4.04	0.05	0.11	0.08	0.20	0.00	0.00	0.01	0.04
54	62.53	61.05	0.51	0.75	3.85	6.34	5.88	10.07	0.22	0.53	0.37	0.90	0.00	0.00	0.31	1.06
55	66.75	61.59	0.66	0.93	5.56	8.65	8.13	13.17	0.44	1.00	0.37	0.86	0.01	0.02	0.50	1.61
56	63.31	62.14	0.53	0.80	4.39	7.26	5.02	8.64	0.21	0.51	0.30	0.75	0.00	0.00	0.21	0.73
57	64.99	59.15	0.56	0.77	4.31	6.62	10.92	17.45	0.25	0.55	0.39	0.89	0.01	0.04	0.74	2.34
58	65.75	55.98	1.14	1.47	5.15	7.40	14.26	21.32	0.92	1.92	0.87	1.85	0.02	0.04	1.04	3.08
59	67.99	59.73	0.92	1.23	4.07	6.03	13.84	21.35	0.32	0.69	0.44	0.97	0.02	0.07	0.73	2.24
60	63.61	60.88	0.56	0.82	3.59	5.80	7.42	12.47	0.28	0.66	0.38	0.91	0.00	0.00	0.43	1.43
61	66.53	55.91	1.81	2.30	6.10	8.65	14.63	21.58	1.05	2.16	0.27	0.57	0.03	0.08	1.18	3.46
62	66.36	54.68	1.89	2.36	6.13	8.52	15.35	22.20	1.25	2.52	0.36	0.74	0.03	0.08	1.57	4.52
63	68.06	59.76	1.67	2.23	6.03	8.93	11.56	17.82	0.70	1.50	0.21	0.45	0.02	0.05	0.63	1.93
64	68.13	61.35	0.76	1.04	5.15	7.83	11.30	17.86	0.49	1.09	0.15	0.35	0.00	0.00	0.40	1.27
65	65.42	56.10	0.77	1.01	3.81	5.52	16.90	25.45	0.70	1.47	0.08	0.18	0.03	0.09	0.97	2.89
66	68.04	58.39	0.34	0.44	3.49	5.04	17.27	26.02	0.75	1.58	0.09	0.19	0.02	0.05	0.78	2.33

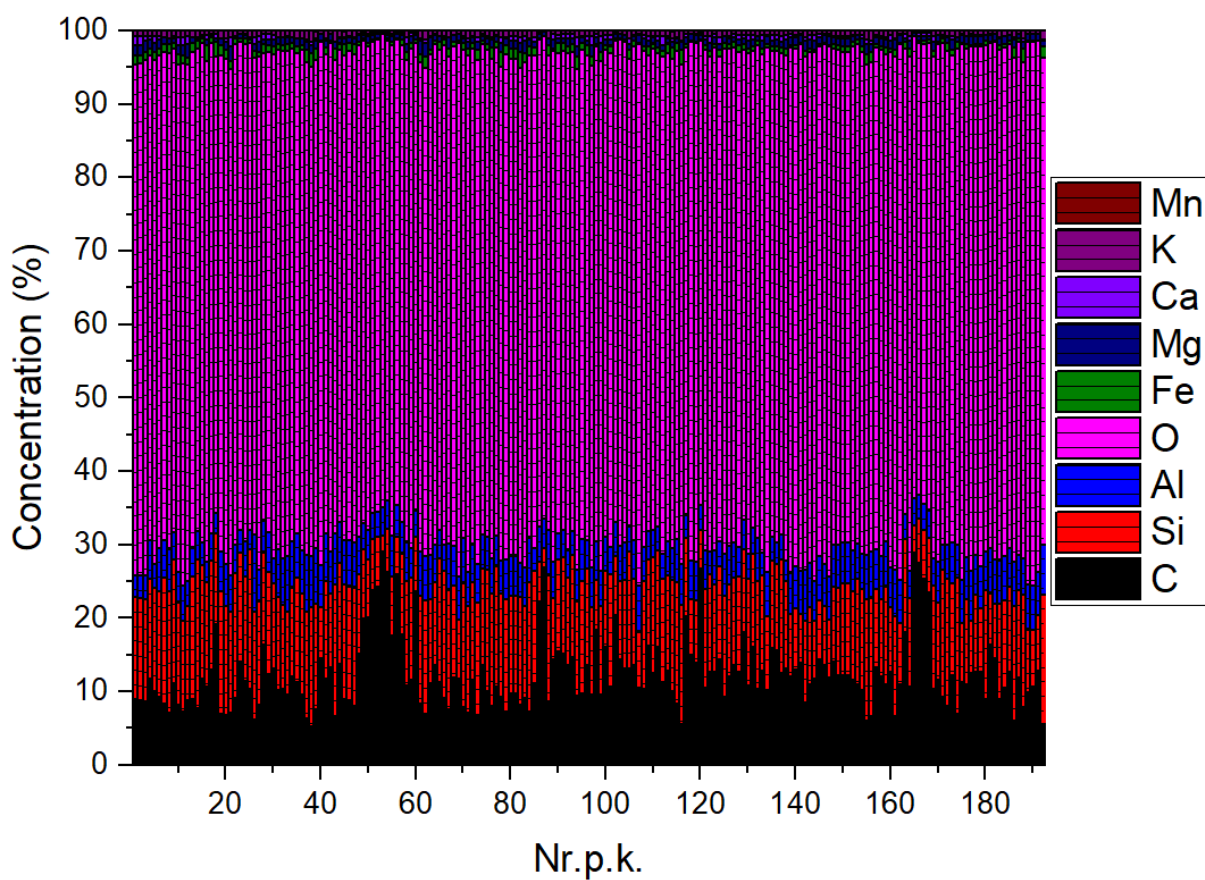
67	66.40	55.55	1.45	1.84	6.23	8.79	16.25	23.87	0.83	1.70	0.07	0.14	0.03	0.08	1.10	3.22
68	68.06	60.19	0.84	1.13	5.37	8.01	12.60	19.55	0.58	1.26	0.04	0.08	0.02	0.05	0.59	1.83
69	72.63	66.64	0.94	1.30	5.86	9.07	8.18	13.18	0.43	0.95	0.08	0.18	0.00	0.00	0.19	0.60
70	66.39	55.77	0.69	0.88	6.21	8.80	16.78	24.74	0.66	1.35	0.32	0.67	0.02	0.05	0.91	2.68
71	70.34	59.94	0.97	1.26	4.62	6.65	14.52	21.72	0.99	2.05	0.50	1.07	0.01	0.03	0.92	2.73
72	67.56	59.23	0.75	0.99	5.19	7.67	13.23	20.36	0.69	1.47	0.28	0.61	0.00	0.00	0.65	1.98
73	68.68	57.41	1.07	1.36	5.19	7.31	15.36	22.54	0.88	1.79	0.58	1.21	0.02	0.07	1.38	4.03
74	66.76	59.46	0.64	0.87	4.68	7.04	13.02	20.36	0.50	1.08	0.17	0.39	0.01	0.02	0.52	1.62
75	66.21	56.54	0.66	0.85	4.49	6.47	16.51	24.75	0.76	1.58	0.34	0.73	0.01	0.04	0.85	2.52
76	68.06	57.27	1.06	1.35	4.78	6.78	15.30	22.60	0.93	1.91	0.25	0.52	0.02	0.06	1.49	4.37
77	66.39	57.23	0.74	0.97	4.25	6.18	16.34	24.73	0.64	1.34	0.18	0.40	0.00	0.00	0.74	2.22
78	67.33	56.41	1.27	1.62	4.44	6.28	14.09	20.73	0.84	1.71	0.80	1.67	0.04	0.11	1.93	5.64
79	68.75	57.97	0.91	1.17	5.47	7.78	15.28	22.62	0.89	1.84	0.12	0.25	0.02	0.06	1.26	3.70
80	67.71	57.70	1.12	1.45	5.37	7.72	13.28	19.87	0.73	1.52	0.62	1.32	0.03	0.09	1.37	4.09
81	67.71	57.70	1.12	1.45	5.37	7.72	13.28	19.87	0.73	1.52	0.62	1.32	0.03	0.09	1.37	4.09
82	67.32	55.74	1.20	1.50	4.73	6.60	14.71	21.39	0.91	1.85	0.80	1.65	0.04	0.12	2.09	6.05
83	68.84	58.95	1.61	2.09	5.15	7.44	12.56	18.89	0.66	1.38	0.73	1.56	0.04	0.11	1.23	3.69
84	65.74	54.35	0.90	1.13	5.99	8.35	17.61	25.56	1.02	2.05	0.16	0.33	0.03	0.07	1.25	3.61
85	67.08	57.79	0.78	1.03	3.11	4.52	15.22	23.01	0.85	1.78	0.70	1.52	0.02	0.05	1.01	3.04
86	66.33	64.30	0.67	0.98	4.75	7.76	5.47	9.31	0.25	0.58	0.18	0.44	0.00	0.00	0.13	0.44
87	65.79	66.70	0.49	0.75	3.89	6.66	2.76	4.91	0.10	0.24	0.08	0.20	0.00	0.00	0.03	0.10
88	64.58	53.48	0.79	0.99	6.26	8.74	17.15	24.94	0.99	2.00	0.11	0.22	0.03	0.08	1.44	4.16
89	69.48	63.52	1.25	1.74	4.96	7.65	8.26	13.26	0.49	1.10	0.70	1.61	0.00	0.00	0.37	1.19
90	65.29	57.46	0.61	0.82	3.64	5.39	12.50	19.31	0.55	1.17	0.42	0.93	0.02	0.07	1.51	4.63
91	65.14	57.48	0.64	0.86	3.67	5.46	13.15	20.36	0.44	0.94	0.56	1.25	0.01	0.03	1.14	3.52
92	67.55	60.03	1.19	1.61	3.85	5.76	11.75	18.33	0.46	0.99	0.52	1.15	0.00	0.00	0.96	2.97
93	65.16	57.22	0.68	0.91	3.25	4.82	13.92	21.46	0.43	0.93	0.66	1.45	0.00	0.00	1.14	3.50
94	68.13	57.43	1.35	1.73	4.32	6.14	12.80	18.93	0.88	1.82	1.28	2.70	0.04	0.11	1.75	5.16
95	66.73	57.07	0.80	1.04	5.59	8.06	15.37	23.07	0.77	1.61	0.06	0.12	0.03	0.09	0.89	2.67
96	65.92	57.25	0.65	0.85	3.84	5.63	13.12	20.01	0.81	1.72	0.49	1.07	0.02	0.06	1.49	4.51
97	68.34	58.40	1.59	2.07	5.37	7.74	12.03	18.04	0.71	1.49	1.19	2.55	0.04	0.12	1.16	3.46
98	67.39	63.23	0.96	1.37	5.32	8.42	6.77	11.16	0.36	0.83	0.51	1.19	0.00	0.00	0.25	0.83
99	69.42	59.73	1.23	1.61	4.86	7.05	12.24	18.49	0.68	1.42	1.00	2.15	0.03	0.07	1.13	3.39
100	66.23	59.73	0.81	1.11	4.60	6.99	10.44	16.53	0.56	1.23	0.59	1.34	0.01	0.04	0.68	2.16
101	67.15	57.72	0.81	1.05	3.66	5.30	15.34	23.14	0.54	1.14	0.70	1.51	0.01	0.04	1.06	3.18
102	65.50	61.60	0.54	0.77	4.63	7.35	8.14	13.43	0.18	0.41	0.28	0.66	0.00	0.00	0.44	1.45
103	68.88	63.02	0.60	0.84	4.74	7.32	10.78	17.32	0.36	0.80	0.04	0.09	0.00	0.00	0.24	0.75
104	68.11	61.12	0.62	0.85	5.10	7.72	12.02	18.94	0.52	1.13	0.04	0.08	0.02	0.06	0.39	1.22
105	63.32	53.94	0.70	0.91	3.38	4.86	15.83	23.67	1.00	2.08	0.86	1.83	0.03	0.09	1.20	3.56
106	67.21	59.90	0.71	0.96	5.36	8.05	11.73	18.35	0.50	1.09	0.21	0.47	0.03	0.08	0.64	1.99
107	73.75	67.57	1.17	1.63	6.23	9.63	7.68	12.35	0.45	1.01	0.09	0.21	0.00	0.00	0.12	0.39
108	67.47	58.44	1.04	1.37	4.69	6.85	14.59	22.18	0.60	1.27	0.50	1.08	0.01	0.03	0.65	1.98

109	64.75	57.36	0.78	1.05	3.92	5.85	11.60	18.04	0.73	1.59	0.58	1.29	0.03	0.11	1.24	3.83
110	65.52	57.01	0.80	1.05	3.68	5.40	15.79	24.12	0.65	1.38	0.27	0.58	0.02	0.07	0.72	2.18
111	64.53	57.44	0.93	1.26	3.26	4.89	13.05	20.40	0.68	1.47	0.63	1.40	0.01	0.04	0.74	2.29
112	67.60	58.53	0.84	1.10	3.45	5.03	14.26	21.67	0.82	1.74	1.16	2.51	0.00	0.00	0.72	2.16
113	66.58	58.04	0.73	0.97	4.63	6.80	12.94	19.80	0.67	1.42	0.31	0.67	0.04	0.11	1.24	3.76
114	66.60	56.33	0.85	1.10	4.41	6.29	15.06	22.37	0.98	2.02	0.48	1.01	0.05	0.14	1.47	4.34
115	66.40	55.77	0.69	0.88	5.88	8.32	16.49	24.31	0.89	1.83	0.11	0.24	0.04	0.11	1.09	3.18
116	68.09	55.74	1.11	1.38	5.46	7.54	16.21	23.29	1.33	2.66	0.20	0.41	0.03	0.10	1.89	5.41
117	63.67	58.91	0.85	1.20	3.14	4.90	10.62	17.25	0.42	0.94	0.55	1.27	0.00	0.00	0.44	1.42
118	70.71	66.09	0.88	1.25	5.22	8.23	7.54	12.37	0.41	0.95	0.07	0.16	0.00	0.00	0.12	0.40
119	70.53	65.06	0.91	1.27	5.32	8.28	8.52	13.79	0.50	1.12	0.10	0.23	0.00	0.00	0.18	0.59
120	63.06	62.16	0.60	0.89	3.43	5.70	5.24	9.07	0.28	0.66	0.29	0.72	0.00	0.00	0.27	0.93
121	68.08	59.12	0.74	0.97	5.28	7.73	13.51	20.60	0.67	1.43	0.49	1.07	0.02	0.05	0.72	2.19
122	67.31	59.02	1.07	1.42	3.13	4.63	13.27	20.43	0.78	1.68	0.81	1.79	0.03	0.09	0.83	2.55
123	68.38	61.08	1.03	1.40	4.64	6.99	11.91	18.67	0.45	0.99	0.41	0.92	0.00	0.00	0.46	1.43
124	65.96	57.97	0.80	1.07	3.29	4.88	12.72	19.63	0.82	1.77	0.98	2.16	0.03	0.09	0.95	2.91
125	68.86	59.67	0.85	1.12	5.63	8.22	13.78	20.96	0.76	1.60	0.07	0.15	0.00	0.00	0.73	2.21
126	67.65	59.56	0.77	1.04	5.29	7.86	12.57	19.43	0.72	1.55	0.33	0.73	0.01	0.03	0.60	1.83
127	67.29	59.79	0.65	0.88	4.84	7.26	11.95	18.64	0.44	0.96	0.46	1.03	0.00	0.00	0.76	2.37
128	67.40	59.16	0.75	1.00	4.02	5.95	12.94	19.94	0.54	1.16	0.61	1.34	0.02	0.05	0.98	3.01
129	63.55	57.27	0.73	0.99	3.90	5.93	11.27	17.83	0.49	1.07	0.58	1.31	0.03	0.08	0.78	2.46
130	68.15	59.39	1.08	1.43	3.33	4.89	14.53	22.24	0.57	1.21	0.73	1.60	0.00	0.00	0.69	2.09
131	64.96	58.10	0.90	1.22	3.48	5.25	12.69	19.92	0.62	1.36	0.62	1.40	0.02	0.05	0.61	1.89
132	67.08	58.03	0.63	0.83	5.77	8.42	14.74	22.38	0.69	1.46	0.05	0.10	0.02	0.06	0.66	1.99
133	67.78	59.90	1.13	1.52	3.11	4.64	12.95	20.09	0.65	1.41	0.74	1.64	0.00	0.00	0.73	2.24
134	71.40	63.75	1.01	1.37	6.06	9.12	10.06	15.76	0.56	1.22	0.23	0.52	0.00	0.00	0.45	1.40
135	66.25	59.65	0.73	1.00	3.21	4.88	11.88	18.78	0.53	1.16	0.87	1.97	0.02	0.07	0.55	1.71
136	66.93	60.33	0.87	1.19	2.93	4.45	11.78	18.64	0.59	1.30	0.62	1.41	0.02	0.05	0.66	2.08
137	65.53	56.76	0.82	1.08	3.35	4.89	15.41	23.43	0.75	1.58	0.72	1.57	0.02	0.05	0.81	2.46
138	68.77	61.29	1.24	1.67	2.82	4.24	11.91	18.64	0.53	1.16	0.71	1.59	0.03	0.09	0.81	2.51
139	71.61	65.33	1.15	1.60	5.52	8.50	8.46	13.55	0.50	1.11	0.35	0.79	0.01	0.03	0.24	0.76
140	70.41	64.01	1.08	1.49	5.76	8.82	8.31	13.27	0.53	1.17	0.40	0.91	0.02	0.05	0.43	1.35
141	71.67	66.78	1.12	1.59	5.93	9.31	6.64	10.85	0.37	0.84	0.22	0.51	0.00	0.00	0.11	0.37
142	69.78	60.11	1.26	1.65	6.94	10.09	11.18	16.90	0.83	1.74	0.60	1.30	0.02	0.05	0.89	2.67
143	69.44	61.40	1.28	1.72	6.04	9.00	10.57	16.41	0.64	1.39	0.53	1.18	0.00	0.00	0.52	1.61
144	72.02	65.48	1.30	1.79	5.46	8.37	7.78	12.42	0.56	1.24	0.73	1.67	0.00	0.00	0.29	0.94
145	69.37	63.53	1.03	1.44	6.03	9.32	8.19	13.17	0.52	1.16	0.32	0.74	0.00	0.00	0.26	0.82
146	70.70	65.11	1.06	1.48	5.77	8.95	8.16	13.20	0.50	1.12	0.11	0.25	0.00	0.00	0.17	0.54
147	72.16	66.05	1.21	1.68	5.81	8.97	7.96	12.79	0.49	1.10	0.28	0.64	0.00	0.00	0.19	0.59
148	67.46	60.55	1.01	1.38	5.67	8.59	10.28	16.20	0.65	1.42	0.22	0.50	0.02	0.05	0.58	1.81
149	67.43	59.29	0.99	1.33	5.74	8.52	12.16	18.76	0.73	1.58	0.23	0.52	0.03	0.08	0.65	1.98
150	66.73	58.36	0.98	1.30	5.68	8.38	12.53	19.24	0.82	1.75	0.30	0.66	0.01	0.03	0.74	2.26

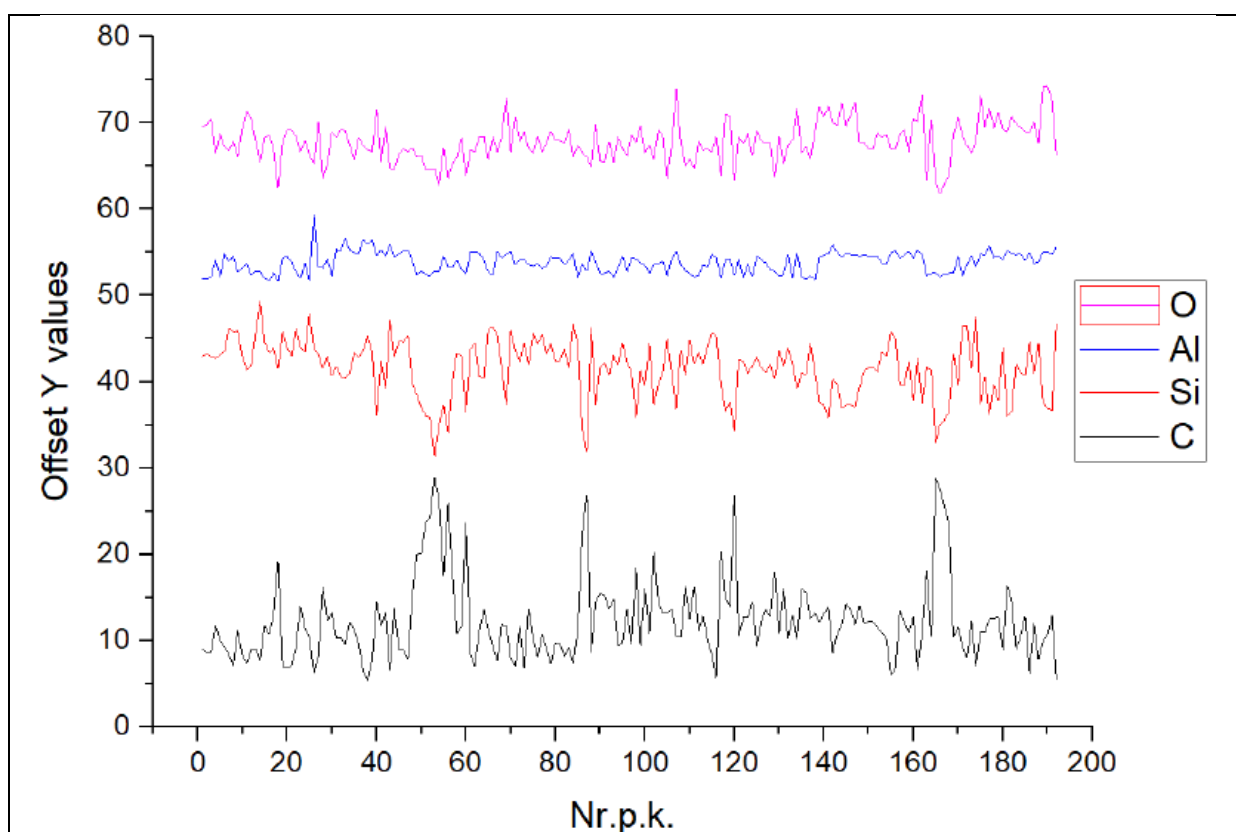
151	66.73	58.36	0.98	1.30	5.68	8.38	12.53	19.24	0.82	1.75	0.30	0.66	0.01	0.03	0.74	2.26
152	68.55	60.68	0.88	1.19	5.70	8.51	12.06	18.73	0.63	1.36	0.05	0.12	0.01	0.03	0.55	1.69
153	68.03	59.65	0.55	0.73	4.88	7.22	14.34	22.07	0.58	1.25	0.04	0.08	0.02	0.07	0.55	1.70
154	68.28	59.39	1.21	1.59	4.81	7.06	13.87	21.17	0.60	1.27	0.38	0.83	0.03	0.08	0.64	1.95
155	66.69	54.64	1.42	1.77	5.99	8.27	16.62	23.90	1.13	2.25	0.67	1.37	0.03	0.09	1.39	3.98
156	66.62	54.77	1.06	1.32	6.34	8.79	16.04	23.15	1.26	2.53	0.58	1.20	0.03	0.10	1.40	4.02
157	68.37	61.45	0.88	1.20	5.36	8.13	10.63	16.78	0.62	1.35	0.29	0.65	0.01	0.02	0.44	1.37
158	68.95	61.48	1.13	1.53	5.76	8.66	10.50	16.44	0.67	1.47	0.29	0.64	0.02	0.05	0.51	1.59
159	66.34	57.12	1.06	1.38	6.23	9.05	13.26	20.04	0.92	1.94	0.33	0.71	0.03	0.08	0.86	2.59
160	70.21	63.49	1.22	1.68	5.36	8.18	8.76	13.91	0.64	1.40	0.66	1.49	0.00	0.00	0.38	1.19
161	69.81	59.29	1.41	1.82	6.42	9.19	13.55	20.20	0.97	2.01	0.24	0.51	0.02	0.07	0.89	2.65
162	72.95	66.61	1.04	1.45	5.81	8.95	8.39	13.45	0.50	1.12	0.15	0.34	0.01	0.02	0.17	0.54
163	63.12	56.57	0.49	0.67	3.36	5.08	12.59	19.81	0.38	0.83	0.59	1.32	0.02	0.05	0.95	2.99
164	70.01	61.19	1.08	1.43	3.69	5.44	12.21	18.73	0.75	1.59	0.67	1.46	0.01	0.04	1.05	3.19
165	62.85	63.53	0.45	0.69	3.67	6.25	3.77	6.70	0.10	0.24	0.18	0.45	0.00	0.00	0.05	0.18
166	61.47	60.15	0.56	0.83	3.33	5.50	5.98	10.27	0.33	0.79	0.46	1.12	0.00	0.00	0.32	1.08
167	62.68	60.57	0.59	0.87	3.56	5.80	6.53	11.08	0.31	0.72	0.49	1.19	0.00	0.00	0.39	1.31
168	63.67	60.80	0.58	0.83	3.67	5.91	7.51	12.58	0.25	0.59	0.44	1.06	0.00	0.00	0.42	1.41
1.1.	68.31	59.20	1.24	1.63	3.69	5.39	14.01	21.31	0.83	1.76	0.67	1.46	0.00	0.00	0.81	2.45
1.2.	70.31	63.18	0.90	1.23	5.58	8.46	10.59	16.70	0.53	1.17	0.05	0.12	0.02	0.06	0.40	1.24
1.3.	68.28	58.88	0.34	0.45	3.35	4.87	17.32	26.21	0.59	1.24	0.07	0.15	0.01	0.04	0.70	2.12
1.4.	67.10	56.16	0.72	0.91	4.61	6.51	17.40	25.57	0.78	1.59	0.08	0.16	0.03	0.08	1.17	3.41
2.1.	66.28	57.87	1.44	1.90	5.65	8.32	12.47	19.11	0.69	1.48	0.49	1.07	0.02	0.05	0.70	2.12
2.2.	67.48	56.51	0.65	0.83	4.47	6.31	18.48	27.17	0.84	1.71	0.00	0.00	0.03	0.10	1.01	2.95
2.3.	72.86	66.62	1.12	1.55	5.86	9.03	8.30	13.32	0.49	1.10	0.09	0.20	0.00	0.00	0.17	0.54
2.4.	69.23	61.17	0.99	1.33	5.78	8.61	11.55	17.92	0.81	1.74	0.00	0.00	0.01	0.03	0.61	1.88
3.1.	71.43	65.49	1.20	1.67	6.82	10.54	7.10	11.43	0.44	0.98	0.32	0.74	0.00	0.00	0.17	0.54
3.2.	69.09	62.02	0.97	1.32	5.43	8.22	10.63	16.75	0.59	1.28	0.20	0.44	0.02	0.06	0.44	1.37
3.3.	70.86	64.70	1.15	1.60	5.62	8.66	8.72	13.98	0.57	1.26	0.16	0.36	0.00	0.00	0.23	0.74
3.4.	68.93	59.64	0.66	0.87	5.26	7.67	14.89	22.62	0.62	1.32	0.04	0.09	0.00	0.00	0.65	1.97
4.1.	68.66	64.00	0.93	1.32	6.32	9.94	6.93	11.34	0.40	0.91	0.16	0.38	0.00	0.00	0.19	0.63
4.2.	70.46	65.41	0.87	1.22	5.96	9.32	7.46	12.16	0.41	0.93	0.08	0.20	0.00	0.00	0.19	0.60
4.3.	69.60	60.54	1.00	1.32	5.79	8.49	12.98	19.83	0.82	1.74	0.19	0.41	0.02	0.06	0.58	1.75
4.4.	69.26	61.02	1.00	1.34	5.93	8.80	11.99	18.55	0.78	1.68	0.00	0.00	0.01	0.04	0.52	1.61
5.1.	68.66	61.52	0.77	1.05	5.16	7.80	11.63	18.30	0.50	1.09	0.04	0.10	0.04	0.11	0.49	1.54
5.2.	68.57	57.01	1.03	1.31	6.09	8.54	15.51	22.64	0.90	1.83	0.37	0.78	0.00	0.00	1.37	3.97
5.3.	69.89	62.80	0.57	0.78	4.82	7.30	11.83	18.66	0.38	0.83	0.09	0.19	0.04	0.10	0.42	1.33
5.4.	67.44	56.02	0.98	1.23	4.94	6.92	15.28	22.28	1.08	2.20	0.46	0.95	0.00	0.00	1.84	5.34
6.1.	73.84	67.30	0.84	1.16	6.16	9.47	8.52	13.63	0.42	0.92	0.09	0.20	0.00	0.00	0.16	0.50
6.2.	73.98	67.93	0.90	1.25	6.10	9.44	7.79	12.57	0.37	0.82	0.12	0.28	0.00	0.00	0.12	0.38
6.3.	72.26	66.93	0.79	1.11	5.87	9.17	7.61	12.38	0.39	0.88	0.09	0.20	0.02	0.06	0.12	0.39
6.4.	65.92	53.55	0.82	1.02	6.74	9.24	17.66	25.18	1.23	2.45	0.07	0.15	0.00	0.00	1.59	4.51



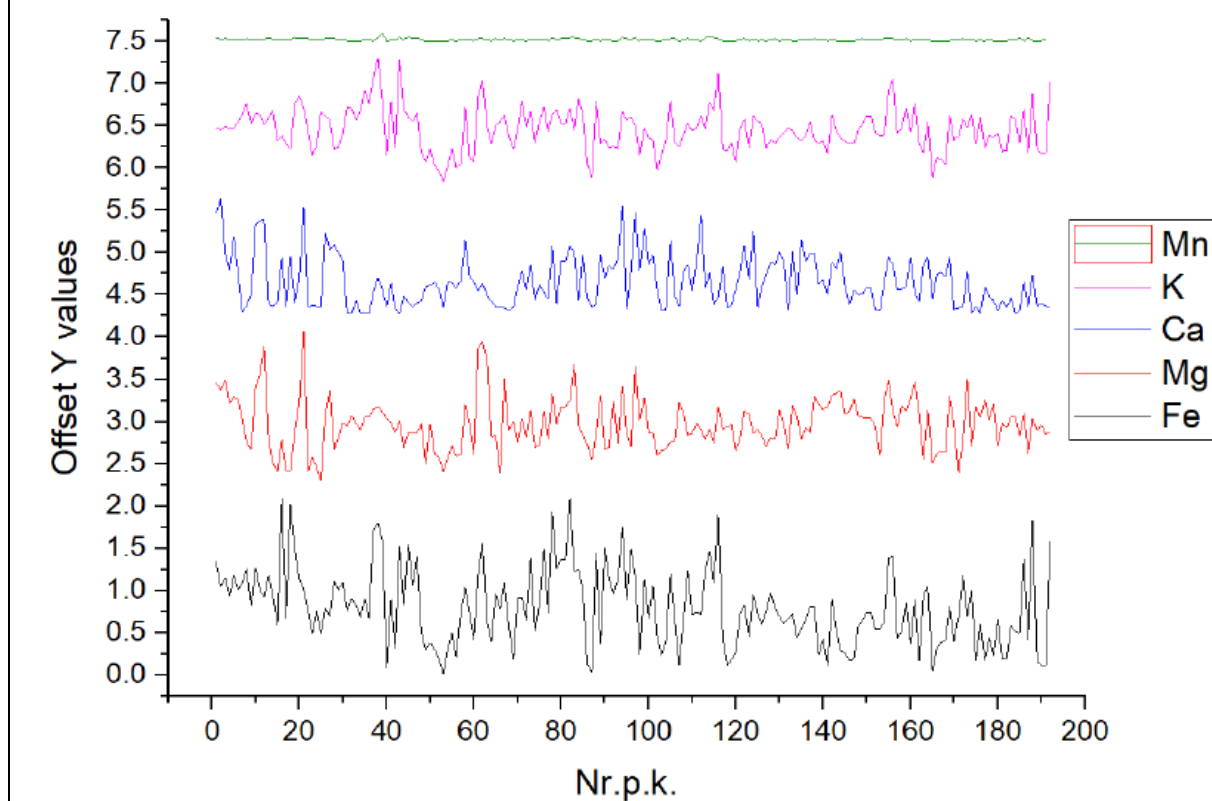
Attēls 26. Tipisks EDS spektra piemērs, kas eksportēts no *Thermo Fisher Scientific Helios 5 UX* programmatūras (attēlā paraugam nr 162)



Attēls 27. Iegūtie rezultāti 192 paraugiem, izmantojot EDS metodi. Elementu koncentrācijas salīdzinājums.



Attēls 28. Iegūtie rezultāti 192 paraugiem, izmantojot EDS metodi. O, Al, Si un C koncentrācijas salīdzinājums.



Attēls 29. Iegūtie rezultāti 192 paraugiem, izmantojot EDS metodi. Mn, K, Ca, Mg un Fe koncentrācijas salīdzinājums.

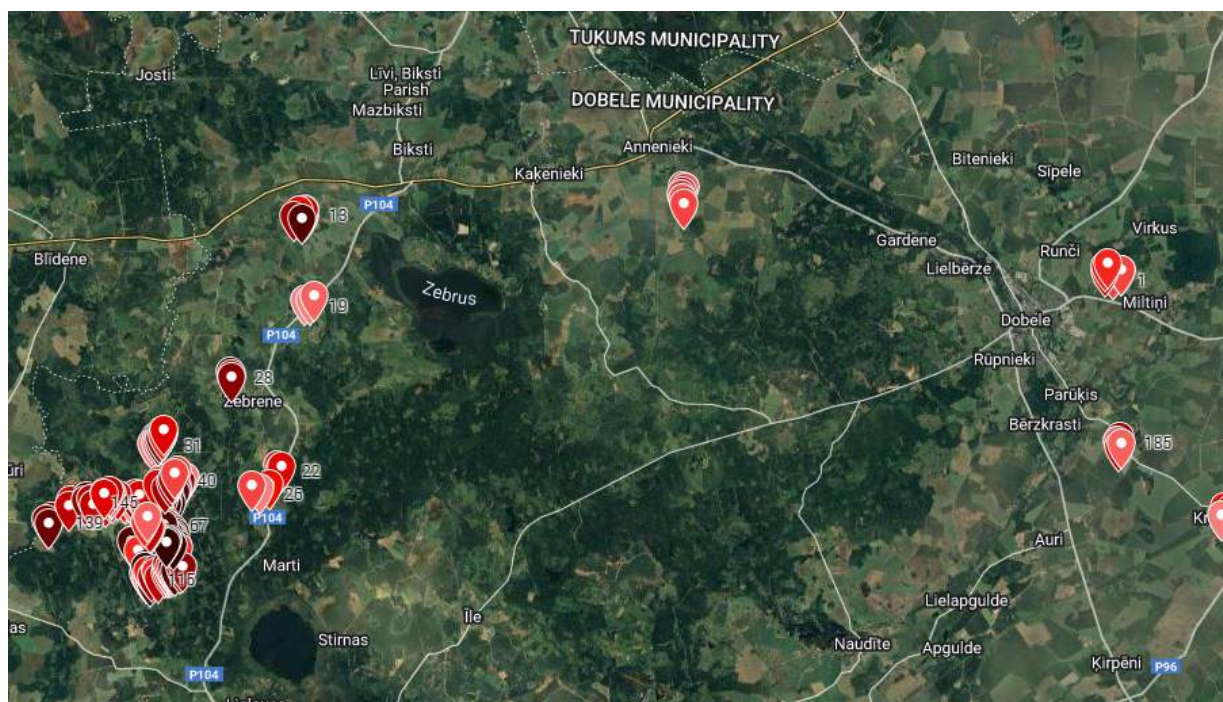
2.7.3. Rezultātu analīze un kartēšana

Aplūkojot 3.7.2. apakšnodaļā iegūtos datus, var novērot, ka silīcija un oglekļa koncentrācijām ir tendence būt inversai korelācijai - vienai pieaugot, otra krīt. Silīcijs var tikt asociēts ar smiltīm, jo tā ir galvenā smilts sastāvdaļa. Šis šķiet kā dabai atbilstošs novērojums, jo smilšaina zeme netiek uzskatīta par auglīgu. Vizuāli, aplūkojot paraugus, var arī novērot, ka paraugi, kas vairāk izskatās pēc smiltīm, satur vairāk Si, un paraugi, kas izskatās pēc melnzemes, satur vairāk C. Ņemot vērā EDS metodes ilgo vēsturi un plaši atzīto statusu, var spriest, ka iegūtie rezultāti ir atbilstoši realitātei.

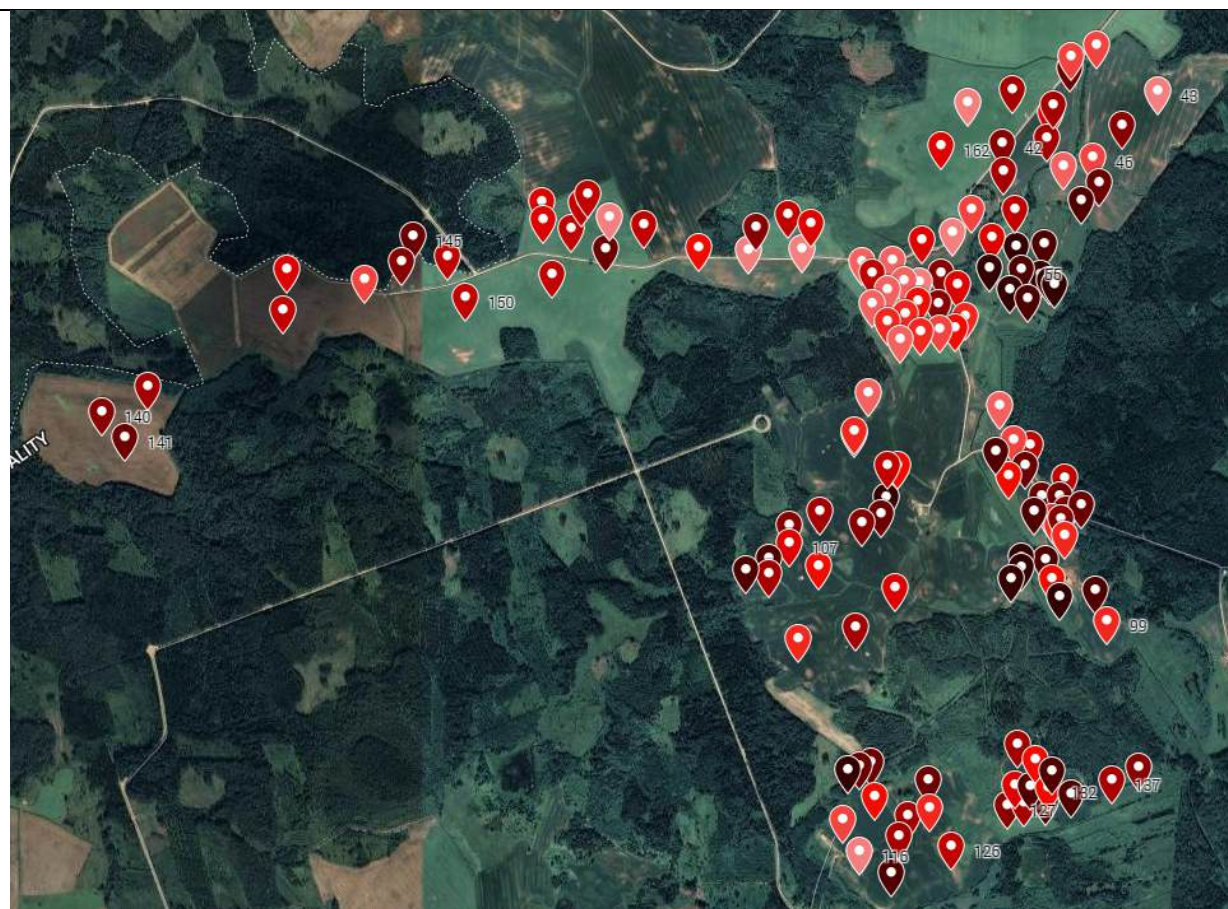
Tālāk visi dati tika kartēti, atbilstoši GPS koordinātēm lauksaimniecībā. Tika izveidota interaktīva Google Maps karte, kas jebkurā brīdī ir aplūkojama, un kurā var apskatīties katra elementa nomērīto koncentrāciju katrā punktā, kur ticis ņemts paraugs:

[<https://www.google.com/maps/d/u/0/viewer?mid=1VPpNNH33ubqfAIvDvQliyVQbxjtPhc-v&ll=56.599990151337785%2C23.081964999999997&z=11>]

Krāsu shēma šeit iedalīta 12 līmeņos – tumšākas krāsas tonis punktam norāda uz lielāku oglekļa koncentrāciju. Šāda pati funkcionalitāte pievienota arī pārējām nomērīto elementu kartēm, tos attiecīgi atlasot aplikācijā. Atlasot punktus individuāli, pieejama arī precīza elementa koncentrācija. Zemāk ir attēloti ekrāna izgriezumus no aplikācijas.



Attēls 30. C koncentrācijas karte SIA “Latvijas Grauds” Lauksaimniecības teritorijā (pilna karte).



Attēls 31. C koncentrācijas karte SIA “Latvijas Grauds” Lauksaimniecības teritorijā (daļa karte).



Attēls 32. C koncentrācijas karte SIA “Latvijas Grauds” Lauksaimniecības teritorijā (pietuvināts).

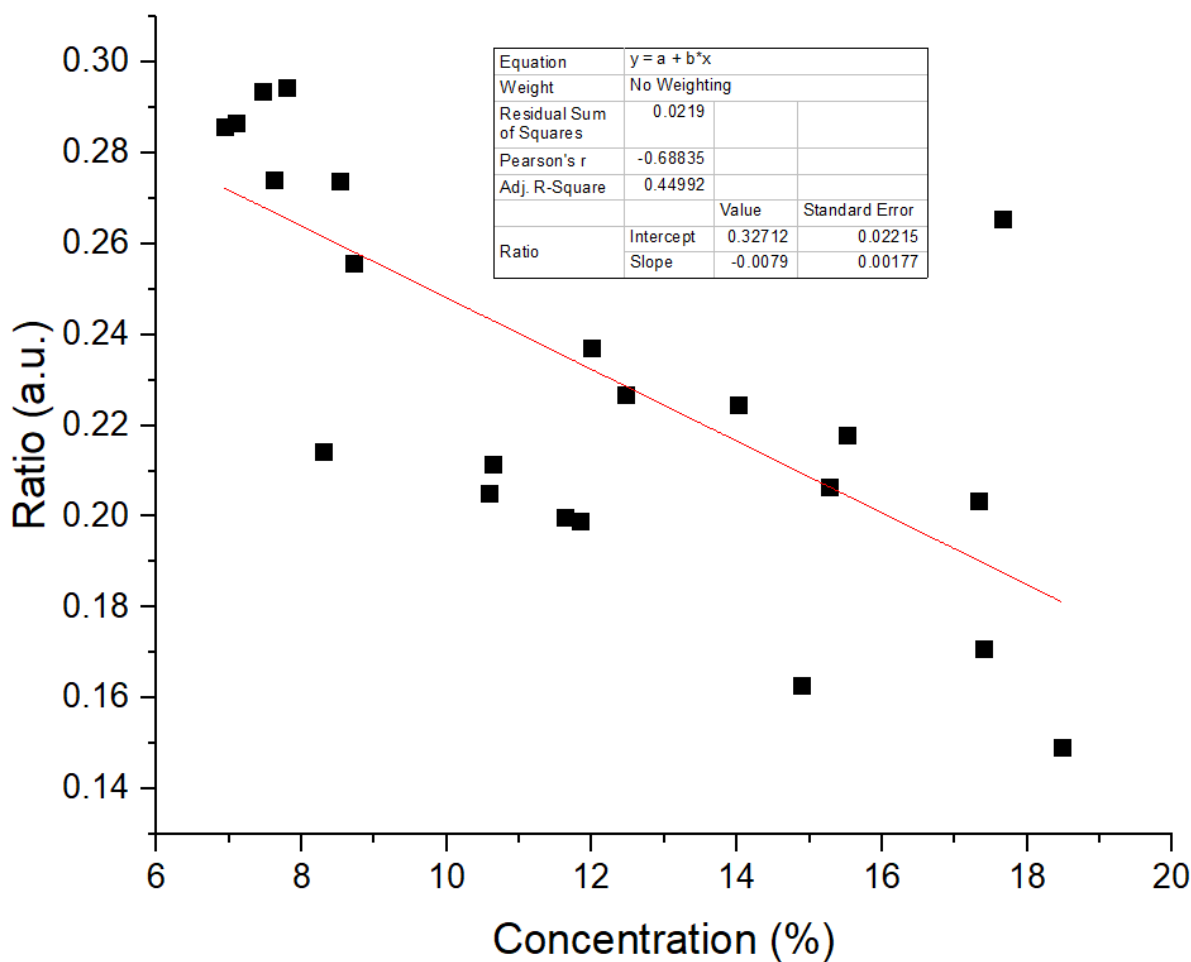


Attēls 33. C koncentrācijas karte SIA “Latvijas Grauds” Lauksaimniecības teritorijā (pietuvināts).

3.7.4. SEM-EDS salīdzinājums ar LIBS datiem

Ņemot vērā šo inverso attiecību C un Si koncentrācijām, tika mēģināts korelēt iegūtos EDS datus pret Nd:YAG (1065nm, 10Hz) lāzera LIBS mērījumiem, izmantojot 251-252nm reģionu, kur LIBS spektros uzrādās ļoti izteikts Si pīķis, lai pārlicinātos cik labi LIBS mērījumiem atbilst EDS iegūtajiem rezultātiem. EDS metode elementu koncentrācijas noteikšanā ir ļoti uzticama un plaši atzīta, tādēļ tas varētu dot ieskatu par iegūto LIBS datu kvalitāti.

251-252nm reģiona spektra intensitātes tika integrētas un attiecinātas pret 230nm intensitātēm, iegūstot katra parauga spektra relatīvu attiecību Si pīķa intensitātei. Šī iegūtā attiecība tika grafiski attēlota pret Si koncentrāciju, kas iegūta no EDS rezultātiem. Tālāk tiek veikta lineārā aproksimācija, lai iegūtu datu tendences likni, kas ļautu spriest par rezultātu atkārtojamību.



Attēls 34. Si koncentrācija (EDS) atkarībā no Si spektrālās attiecības (LIBS).

Kā redzams, korelācija nav pārāk laba un ir liela datu izkliede, kas vēlreiz apstiprina iepriekšējās aizdomas par šī lāzera neatbilstību LIBS mērījumiem. Iespējams, pie lielākas mērīju sērijas korelācija varētu uzlaboties, jo datiem novērojama lineāra tendence.

3.7.5. Laukā veikto C koncentrācijas ietekmējošo darbību novērtējums, izmantojot SEM-EDS

Papildus paņemtie paraugi pēc zemes apstrādes arī tika analizēti ar SEM-EDS metodi. Tālāk atrodami iegūtie dati.

Tabula 12

Oglekļa koncentrācijas izmaiņas pēc lauka apstrādes, izmantojot SEM-EDS.

Nr.p.k.	Parauga lauks	C vidējā koncentrācija pirms, %	Metode	C koncentrācija pēc, %	Izmaiņa, %
2020. gads					
1	Stūraiši 55	9.85	atmata	10.77	9.41%
2	Priedes 12	10.36	kūtsmēsli + tiešā sēja	12.01	15.97%
3	Zaļkājas 9	11.70	atmata	12.31	5.24%
4	Kaltenieki 8	12.62	diskošana	12.19	-3.42%
5	Ozoliņš lejā	9.70	starpkultūra	10.71	10.51%
6	Kalts lauks	9.75	aršana	8.40	-13.82%
2021. gads					
7	Auguļi L	8.82	rugaines kultivators	8.71	-1.21%
8	Auguļi maz	10.38	rugaines kultivators	10.10	-2.70%
9	Venteri maz	9.49	diskošana	9.45	-0.43%
10	Venteri	14.28	diskošana	13.90	-2.62%
11	Daiņas	7.01	diskošana	6.95	-0.86%
12	Brieži	11.55	diskošana	11.18	-3.18%
13	Zilā māja	8.29	diskošana	7.88	-4.98%
14	Poligons 7	10.08	diskošana	9.82	-2.56%
15	Poligons 5,36	11.04	diskošana	10.88	-1.42%
16	Poligons 5,2	6.47	diskošana	6.42	-0.85%
17	Zaļkājas 10	13.21	tiešā sēja	13.29	0.60%
18	Zaļkājas 25	9.82	tiešā sēja	9.83	0.06%
19	Zaļkājas 7	10.65	tiešā sēja	10.84	1.77%
20	Zaļkājas ābol 8ha	21.30	tiešā sēja	21.12	-0.85%
21	Zaļkājas ābol 1,11	26.55	tiešā sēja	27.06	1.93%
22	Zaļkājas ābol 2	20.47	tiešā sēja	20.57	0.47%
23	Zaļkājas ābol 2,7	15.41	tiešā sēja	15.66	1.60%

24	Zaļkājas aiz mājas	8.86	tiešā sēja	8.76	-1.10%
25	Zaļkājas pie upes	11.37	tiešā sēja	11.40	0.20%
26	Zaļkājas slīpais	10.41	tiešā sēja	10.28	-1.24%
27	Dīķi 2,8	8.93	tiešā sēja	8.98	0.56%
28	Dīķi 1	10.23	tiešā sēja	10.27	0.39%
29	Dīķi 2	9.36	tiešā sēja	9.40	0.43%
30	Dīķi 3	8.94	tiešā sēja	9.03	1.01%
31	Dīķi āboliņš	8.23	tiešā sēja	8.31	0.97%
32	Stūraiši 55	20.11	diskošana	20.06	-0.23%
33	Stūraiši slīpais	12.86	diskošana	12.51	-2.78%
34	Stūraiši pie karjeras 1,5	14.58	diskošana	14.33	-1.66%
35	Stūraiši pie karjeras 0,3	10.96	diskošana	10.43	-4.87%
36	Stūraiši karjera	12.47	diskošana	11.92	-4.45%
37	Stūraiši āboliņš pirms	15.70	diskošana	15.08	-3.97%
38	Stūraiši 12	13.56	diskošana	12.91	-4.83%
39	Avotiņi 5,7	11.53	diskošana	11.05	-4.14%
40	Avotiņi 2	15.03	diskošana	14.46	-3.78%
41	Avotiņi 25	11.38	diskošana	11.14	-2.12%
42	Dzelmieši 7	11.46	diskošana	10.92	-4.73%
43	Dzelmieši 1	18.60	diskošana	17.82	-4.19%
44	Dzelmieši ar kabatām	11.99	diskošana	11.97	-0.21%
45	Pogaiņi dzelmieši	11.94	diskošana	11.64	-2.55%
46	Pogaiņi āb	14.78	diskošana	14.57	-1.38%
47	Pogaiņi 0,88	12.46	diskošana	12.45	-0.11%
48	Pogaiņi 5	13.03	diskošana	12.57	-3.55%
49	Pogaiņi 2,91	13.79	diskošana	13.29	-3.67%
50	Priedes 24	13.06	tiešā sēja	13.18	0.91%
51	Priedes 20	10.45	tiešā sēja	10.30	-1.41%

52	Priedes 3	13.24	tiešā sēja	13.61	2.79%
53	Dreimaņi/priedes	12.78	tiešā sēja	12.89	0.84%
54	Dreimaņi 12	11.59	tiešā sēja	11.83	2.09%
55	Straumēni 8	7.63	tiešā sēja	7.68	0.65%
56	Straumēni 5	12.18	tiešā sēja	12.41	1.86%
57	Straumēni 32	10.15	tiešā sēja	10.20	0.48%
58	Stūraisī pie karjerabol	19.20	diskošana	18.58	-3.19%
59	Stūraiši trijstūris	25.49	diskošana	24.45	-4.08%

Tālāk, tiek novērtēta katras metodes efektivitāte, izrēķinot vidējās C koncentrācijas izmaiņas katras metodes pielietojumam. Tālāk šajā nodaļā šie dati attēloti arī grafiski.

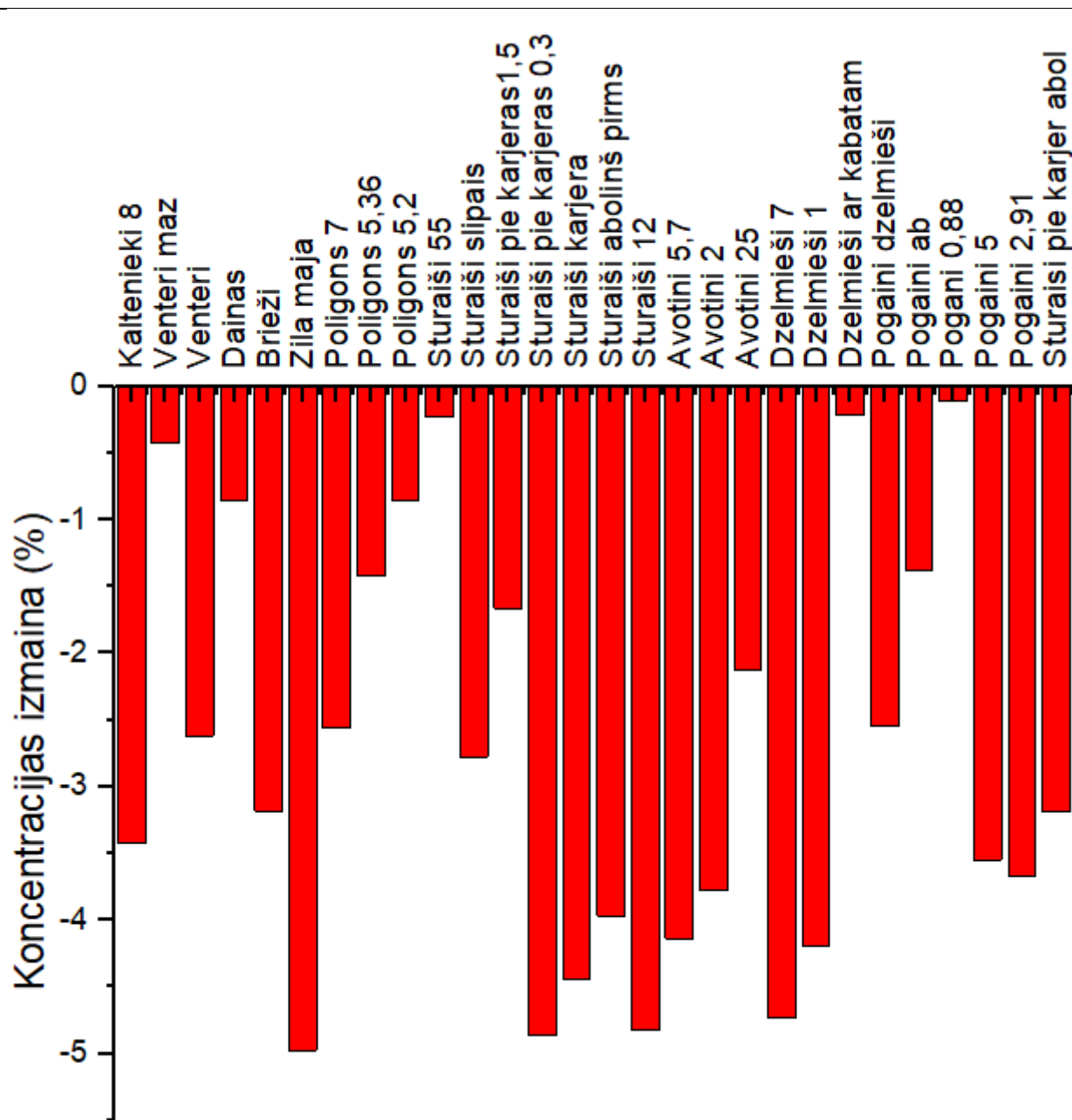
Negatīvu ietekmi uz augsnes C koncentrāciju atstājušas sekojošas metodes:

- Diskošanas metode vidēji izraisījusi -2.79% C koncentrācijas izmaiņu;
- Aršana -13.82% C koncentrācijas kritumu;
- Rugaines kultivatora apstrāde vidēji -1.95% C koncentrācijas kritumu.

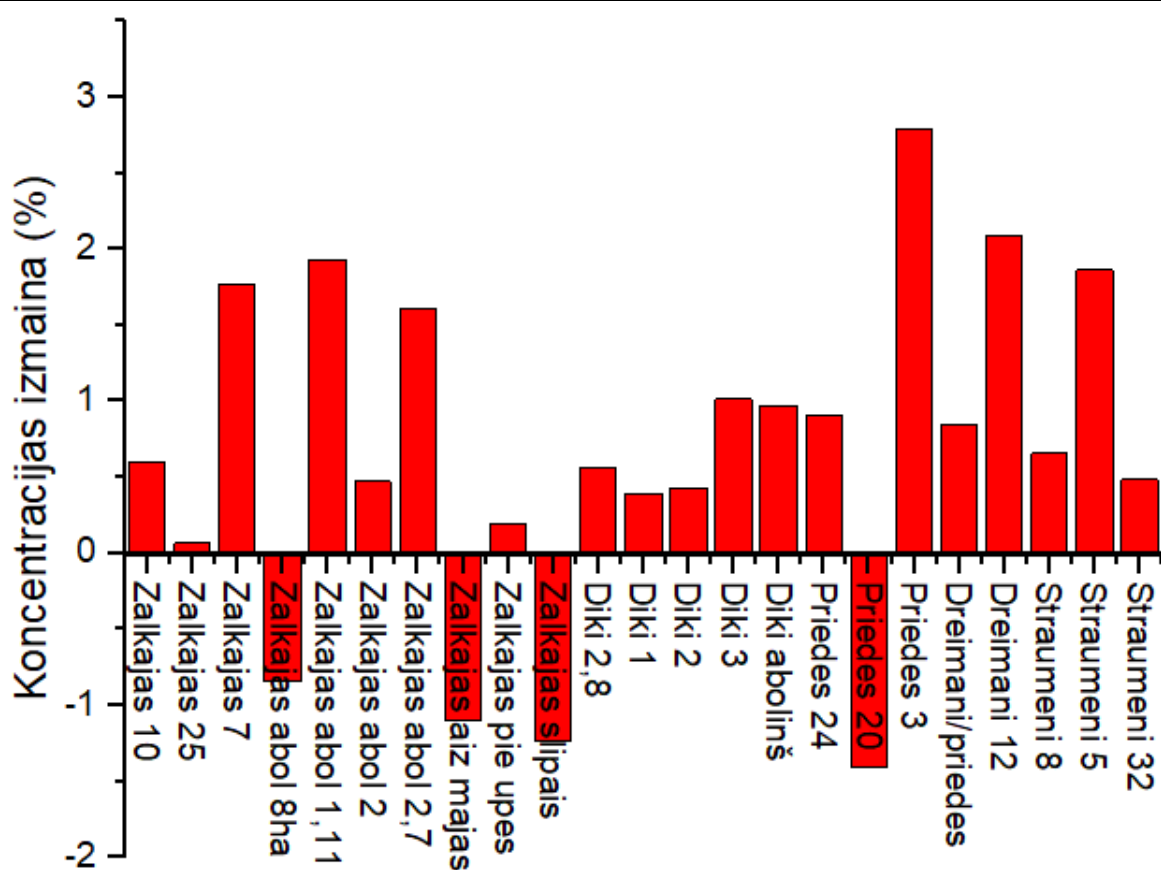
Pozitīvi ietekmi uz augsnes C koncentrāciju atstājušas sekojošas metodes:

- Atstājot zemi kā atmatu, C koncentrācija pieaugusi vidēji 7.33%;
- Kūtsmēslu apstrāde un tiešās sējas apvienojums devis 15.97% C koncentrācijas pieaugumu;
- Starpkultūras sēja devusi 10.51% C koncentrācijas pieaugumu;

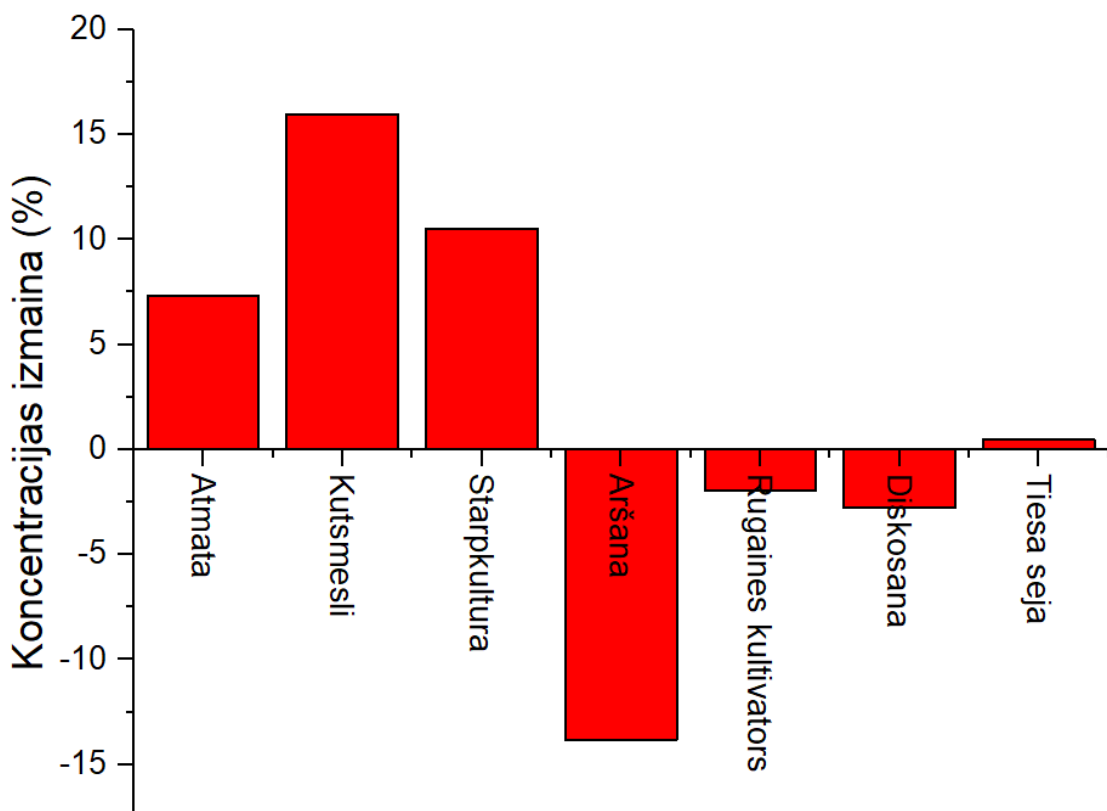
Tiešās sējas metode devusi vidēji 0.65% pieaugumu, kas būtībā ir salīdzināma ar mērījuma kļūdu, tādēļ šī metode nav novērtēta ne pozitīvi, ne negatīvi.



Attēls 35. C koncentrācijas izmaiņas laukos, kur tika izmantota diskošanas metode.



Attēls 36. C koncentrācijas izmaiņas laukos, kur tika izmantota tiešās sējas.



Attēls 37. C koncentrācijas izmaiņas laukos, salīdzinot visas lauka apstrādes metodes.

3. Sasniegtie rezultāti

Projekta pieteikumā tika minēti plānotie rezultāti no plānotajām darbībām. To statuss redzams tabulā 13.

Tabula 13

Pieteikumā minēto plānoto rezultātu saraksts un to gala statuss.

Nr. p. k.	Darbība	Rezultāts	Statuss
1	Tehnoloģijas testēšana uz laboratorijā esošajām iekārtām	Ir iztestēta tehnoloģija oglekļa noteikšanai augsnē. To izmantojot ir iespējams noteikt oglekļa klātbūtni un ir manāmas tā dažādas koncentrācijas	Pabeigts
2	Pirmo paraugu ievākšana, tehnoloģijas kalibrēšana laboratorijas apstākļos un pārbaude ar reāliem paraugiem, to oglekļa koncentrācijas noteikšana. Oglekļa noteikšana lauksaimniecības augsnē	Iztestētā tehnoloģija ir veiksmīgi nokalibrēta laboratorijas apstākļos. Ir noteiktas oglekļa koncentrācijas reāliem paraugiem	Pabeigts
3	Caur ārpakalpojumu veiktas augsnes sastāva analīzes	Ārpakalpojuma veiktas augsnes sastāva analīzes	Pabeigts
4	Lauksaimniecībā tiek veikta izpēte par optimālākajām darbībām oglekļa palielināšanai augsnē un to izpilde	Ir izpildītas darbības, kas veicinās oglekļa daudzumu augsnē	Pabeigts
5	Tiek izveidots ierīces prototips un testēts atbilstoši iepriekš iegūtajām kalibrācijas līknēm	Portatīvās ierīces prototips ir funkcionāls un spēj sniegt rezultātus par oglekļa koncentrāciju augsnē laboratorijas apstākļos	Daļēji, prototips nav mobils
6	Portatīvas ierīces testēšana reālos apstākļos ar kartēšanas iespējām, iepriekšējā oglekļa koncentrācijas palielināšanas pasākuma novērtējums	Portatīvā ierīce ir iztestēta reālos apstākļos un sniedz uzticamu informāciju par oglekļa koncentrāciju visā laukā (izmantojot GPS)	Pabeigts
7	Lauksaimniecībā tiek veiktas darbības oglekļa palielināšanai augsnē un veikti mērījumi	Ir izpildītas darbības, kas veicinās oglekļa daudzumu augsnē, balstoties uz jauniegūtajiem rezultātiem	Pabeigts, mērījumi tika veikti paraugus ievācot un nosūtot institūtam.
8	Oglekļa augsnes koncentrācijas tālāka monitorēšana	Iekārtas prototips ir bijis veiksmīgs un tiek izmantots regulārai augsnes oglekļa koncentrācijas monitorēšanai nākamajās sezonās	Pabeigts

4. Secinājumi

1. Oglekļa mērījuma metodes izmantojamās oglekļa koncentrācijas noteikšanai augsnē, tādejādi izmantojamās lauksaimniecībā ražas optimizācijai un optimālās stratēģijas izvēlei oglekļa piesaistei augsnē.
2. Neskatoties uz mērījumu sistēmu precizitāti un kalibrēšanu, oglekļa noteikšana augsnē ir komplekss jautājums un nākotnē jāapdomā optimālākas paraugu sagatavošanas metodes.
3. Laboratorijās pamatā izmanto ķīmiskās metodes, kas pamatā nosaka organiski saistīto oglekli augsnē, bet neparāda kopējo koncentrāciju. Šis aspekts īpaši būtisks ir tajos gadījumos, kad jāplāno oglekļa piesaiste. Nākotnē oglekļa piesaiste un lielas koncentrācijas saglabāšana tajā varētu būt viens no nozīmīgajiem parametriem Eiropas Savienības atbalsta jautājumos lauksaimniekiem. Starpkultūras un dabīgs mēslojums ir laba iespēja oglekļa piesaiste augsnē un labi atbilstu CO₂ emisijas samazināšanas stratēģijai [<https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/soil-carbon-storage-84223790/>]. Cits jautājums ir, cik šī oglekļa piesaiste ir ilgtspējīga un kāds būs gala ieguldījums emisiju gāzu samazinājumā. Kopējais lauksaimniecības ieguldījums novērtējams ap 25%.
4. Konkrētajā projektā oglekļa koncentrācija noteikta un lauksaimniecības aktivitātes veiktas tikai virsējā augsnes sakas daļā (līdz 10cm), tādejādi vairāk vēršoties uz oglekļa emisijas zudumiem atmosfērā.
5. LU CFI atstrādāta un aprobēta 3 veida tehnoloģijas oglekļa noteikšanai augsnē.
6. SEM-EDS metode uzskatāma par precīzāko, taču arī vienu no dārgākajām, kur komerciālā EDS sastāva noteikšana ar pētījumā izmantojamo tehniku būtu 300 EUR par paraugu (pētījuma ietvaros tika izanalizēti vairāk kā 300 paraugi). Mazliet līdžīga tehnika ir XRF (Rentgenstaru fluorescence)t, taču tā nav izmantojama oglekļa noteikšanai – tā pamatā tiek izmantota smago elementu noteikšanai augsnē.
7. Galvenie kļūdu avoti SEM-EDS metodes izmantošanā saistīti ar augsnes nevienmērību, tādejādi nākotnē visi augsnes paraugu būtu jāmaļ planetārās dzirnavās un jāsapresē vienāda blīvuma tabletēs.
8. Augsnes analīzes laboratorijās izmanto galvenokārt ķīmiskās metodes, kā piemēram, Valklija-Bleka metode. Šīs metodes priekšrocības ir tai nepieciešamā relatīvi vienkārša ķīmijas laboratorija, taču metode nenosaka absolūto oglekļa daudzumu (nosaka organiski saistīto oglekli). LU CFI šī ķīmiskā metode tika atstrādāta un izmantota, lai salīdzinātu ar fizikālajām metodēm (EDS un LIBS). Parāli pēc šīs metodes ogleklis noteikts arī ārpakalpojuma ietvaros.
9. Viens no galvenajiem projekta uzdevumiem bija noteikt LIBS metodes izmantošanu lauksaimniecībā. Projekta rezultāti rāda, ka LIBS metode ir izmantojama oglekļa daudzuma noteikšanai, taču, tāpat kā EDS metodei, jāpievērš uzmanība paraugu sagatavošanai. Kā alternatīva paraugu komplicētai sagatavošanai, projekta ietvaros pētīta metode paraugu sapresēšanai, kur šādā gadījumā LIBS sistēmā būtu jāizmanto rotējošs (vai citādi kustīgs) paraugu turētājs, tādejādi varētu iztikt bez paraugu malšanas un pietiktu tikai ar paraugu sapresēšanu tabletēs.
10. Kā vēl viens no projekta uzdevumiem bija izstrādāt portatīvu un lauksaimniekam izmantojamu LIBS sistēmu. Projektu iesniedzēju pētnieku grupa balstījās uz tiem pieejamo informāciju un izstrādāja portatīvās iekārtas dizainu. Bija plānots izmantot relatīvi lētus (~500 EUR) lāzerus un spektroskopijas tehnoloģijas (~4000 EUR). Projektu izpildes laikā izrādījās, ka, izmantojot šāda tipa lāzerus, nav iespējams realizēt LIBS mērījumus. Veidojot portatīvās iekārtas dizainu, atrasts optimālais lāzers portatīvās iekārtas izveidei. Kā viens no lētākajiem un pieejamākajiem būtu Lietuvas kompānijas Ekspla ražojums FemtoLux 3. Diemžēl šī lāzera cena sasniedz 55000 EUR + PVN. Diemžēl naudas šāda lāzera iegādei nebija paredzētas, pie kam šī lāzera cena pārsniedz visu LU CFI pētniecības budžetu.

Lai veiksmīgi projektu nobeigtu, paraugi testēti uz LU CFI stacionārajām iekārtām (nav pārnēsājamas). Neskatoties uz to, ka LU CFI rīcībā nav šādas klases lāzers, projekta rezultāti

sasniegti un veikti LIBS mērījumi piegādātajiem paraugiem.

Tāpat jāatzīmē, ka LIBS tehnoloģijas realizācijas riski tika atzīmēti projekta iesniegumā, taču riski izrādījās nevis pašā tehnoloģijā un tās iespējās, bet gan faktā, ka šo procesu nav iespējams realizēt ar “lētās” klases lāzeriem.

11. Pirmo reizi Latvijā izveidota LIBS iekārta oglekļa mērīšanai augsnē, izmantojot LU CFI īpašumā esošās lāzeru un spektroskopijas iekārtas. Veikti mērījumi partnera piegādātajiem zemes paraugiem.
12. Balstoties uz LU CFI izveidotās LIBS iekārtas būtu iespējams portatīvās LIBS iekārtas dizains, taču pašreiz šādas iekārtas pašizmaksas ir ap 75 000 Euro, kur lielāko daļu sastāda lāzers. Nākotnē būtu jāmeklē lētāki lāzeru risinājumi, kur femtosekunžu lāzeru vietā iespējams būtu izmantojami pikosekunžu lāzeri (projekta laikā noskaidrojās, ka lāzeri ar nanosekunžu impulsu garumu nenodrošina labu rezultātu atkārtotamību).

Vispārīgie stratēģiskie secinājumi:

1. Neskatoties uz to, ka oglekļa koncentrācijas mērījumiem augsnē pašreiz netiek pievērta pietiekami liela uzmanība, nākotnē tas būs viens no galvenajiem ilgtspējīgas augkopības izvērtēšanas faktoriem. Iespējams nākotnē lauksaimniekiem būs jāizvērtē un jāpierāda izmantoto resursu apjoms attiecībā pret iegūto ražu.
2. Iegūtajos rezultātos ir liela rezultātu izkliede, taču ir skaidrs, ka lielākā oglekļa emisija notiek pie aktīvas zemes apstrādes - rušināšanas, aršanas utt. Speciālgadījumos aršana būtu izmantojama biomasas depozīcijai. Taču tam nepieciešami tālāki sistemātiski (it sevišķi ilggadīgi) pētniecības darbi.
3. Projekta sākotnējā nostādne un izvirzītie uzdevumi bija pārāk ambiciozi. Nākotnē būtu jāskata šaurāk (sistemātiski ilgāku gadu periodā) kāds no apakšuzdevumiem.
4. Nākotnē nebūs tik svarīga raža, bet kopēja CO₂ izmešu bilance, kuru sastāda enerģija kura ieguldīta zemes apstrādē, novākšanā un mēslojuma iegūšanā.
5. Jau pašreiz pieejamās lauksaimniecības modernās metodes (tiešā sēja utt), zemes apstrādes iespējas nodrošina lielāku oglekļa piesaisti zemei (ar mazu zemes “kustināšanu”) un ražu. Taču nepieciešama šo tehnoloģiju ilggadīgā izpēte, kurā tiktu izvērtētas kopējā oglekļa no mēslojuma un atmosfēras, un piesaistītā oglekļa bilances.

5. INFORMĀCIJA PAR PROJEKTA REZULTĀTU SNIEGUMU LATVIJAS VIEDĀS SPECIALIZĀCIJAS STRATĒGIJAS (RIS3) ĪSTENOŠANĀ (ja attiecināms)

RIS3 mikrolīmeņa rādītājs¹	Vērtība/skaits
Projektā sagatavotie zinātniskie raksti, kas publicēti <i>Web of Science</i> vai SCOPUS (A vai B) datubāzēs iekļautos žurnālos vai konferenču rakstu krājumos	—
iesniegti publicēšanai	-
publicēti	-

Piezīme.¹ Saskaņā ar informatīvo ziņojumu "Latvijas Viedās specializācijas stratēģijas monitoringa sistēma".

Atbalsta
saņēmējs

Datums²

(vārds, uzvārds un paraksts²)

Piezīme. ² Dokumenta rekvizītus "datums" un "paraksts" neaizpilda, ja elektroniskais dokuments ir sagatavots atbilstoši normatīvajiem aktiem par elektronisko dokumentu noformēšanu vai iesniegts Lauku atbalsta dienesta Elektroniskās pieteikšanās sistēmā.