

**УНИВЕРЗИТЕТ “СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“ - СКОПЈЕ**  
**ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ЗА ХЕМИЈА**

**М-р БИЉАНА М. БАЛАБАНОВА**

**ЛИТОГЕНО И АНТРОПОГЕНО ВЛИЈАНИЕ НА**  
**ДИСТРИБУЦИЈАТА НА РАЗЛИЧНИ ХЕМИСКИ ЕЛЕМЕНТИ ВО**  
**ПОЧВИТЕ И ВОЗДУХОТ ВО РЕГИОНОТ НА СЛИВОТ НА РЕКАТА**  
**БРЕГАЛНИЦА**

**АВТОРЕЗИМЕ**  
**ПО**  
**докторска дисертација**

**Скопје, 2014**

**Ментор:**

д-р Трајче Стафилов, редовен професор,  
Природно-математички факултет, Скопје

**Членови на комисија:**

д-р Катарина Чундева, редовен професор,  
Природно-математички факултет, Скопје

д-р Роберт Шајн, научен советник,  
Геолошки завод на Словенија, Љубљана, Словенија

д-р Марина Стефова, редовен професор  
Природно-математички факултет, Скопје

Д-р Рубин Гулабоски, редовен професор,  
Медицински факултет, Универзитет “Гоце Делчев”,  
Штип

д-р Трајче Стафилов, редовен професор,  
Природно-математички факултет, Скопје

**Датум на одбраната:**

\_\_\_\_\_

**Датум на промоцијата:**

\_\_\_\_\_

**Област:**

*Хемија*

## СОДРЖИНА

Апстракт .....	4
Abstract .....	5
1. Вовед .....	6
2. Експериментален дел.....	8
2.1. Примероци за анализа.....	8
2.2. Аналитички реагенси .....	11
2.3. Подготовка на примероците (мокро разложување) .....	11
2.4. Инструменти за одредување на содржината на елементите во различни примероци.....	12
2.5. Обработка на податоци .....	12
3. Резултати и дискусија.....	13
3.1. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од вода ...	13
3.2. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од речен седимент и флувисол .....	18
3.3. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од почва .	24
3.4. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци мов .....	35
3.5. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од примероци на прав од поткровни греди .....	42
3.6. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од растителен материјал и обработлива почва .....	49
4. Заклучок.....	59
5. Литература.....	60

ЛИТОГЕНО И АНТРОПОГЕНО ВЛИЈАНИЕ НА ДИСТРИБУЦИЈАТА НА  
РАЗЛИЧНИ ХЕМИСКИ ЕЛЕМЕНТИ ВО ПОЧВИТЕ И ВОЗДУХОТ ВО  
РЕГИОНОТ НА СЛИВОТ НА РЕКАТА БРЕГАЛНИЦА

Апстракт

Во оваа докторска дисертација се презентирани резултатите од извршените испитувања за следење на дистрибуцијата и депозицијата на вкупно 69 елементи во вода, седименти, почва, воздух, храна и друг растителен материјал, во подрачјето на сливот на реката Брегалница во источниот регион на Р. Македонија. Определувањето на содржините на елементите е вршено со примена на атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма и масена спектрометрија со индуктивно спрегната плазма. Добиените вредности за содржините на одредени потенцијално токсични елементи покажуваат значително високи вредности во сите видови примероци земени од поблиската околина на рудникот за бакар “Бучим” и рудниците за олово и цинк „Саса“ и „Злетово“. Основни литогени маркери кои се дистрибуираат со водата на Брегалница се геохемиските асоцијации, F1: Ca-K-Mg-Na-Ba-Li-Mn-Sr-V и F2: Al-Fe и F3: Sb, со незначителна варијабилност по целото течение на реката. Во седиментите, геохемиската асоцијација As-W-Ba-Ag-Cu-Tl-Zn-Sb-Mo-In-Cd-Te-Bi-Pb, укажува на литогено обогатување во подрачјата на минералните Pb-Zn депозити („Саса“ и „Злетово“), кои најчесто се карактеризираат како антропогена дистрибуција. Испитувањата на почвите покажуваат литогена дистрибуција претставена со следниве фактори на распределба: F1 (Ti, Eu-Lu, Y, Fe, Sc, V, Nb, Co, La-Gd, Ga, Ge, Cu), F2 (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te), F3 (Rb, K, W, Ba, Ta, Tl), F4 (Zr, Hf, Br, Pd, Sr, As), F5 (Ni, Cr, Mg) и F6 (B, Na). Антропогената дистрибуција ја претставува факторот F2 (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te), каде во регионите на рудниците се опфатени 90-те перцентили од содржините на овие елементи. Дистрибуцијата на елементите во воздухот е следена во два вида на медиум (мов и поткровна прашина). Како доминантен литоген маркер се издвојува Al-Be-Co-Fe-Ga-Ge-Li-Mg-Sc-Ti-V-Y-(La-Gd)-(Eu-Lu), додека асоцијацијата на Ba-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn е антропоген маркер за атмосферската дистрибуција во испитуваното подрачје. Испитуваните растителни видови (*P. crispum*, *R. acetosa*, *U. dioica* и *S. oleracea*) покажуваат потенцијал за фитостабилизација на загадени обработливите почви со одредени токсични метали (Cd, Cu, Pb и Zn).

**Клучни зборови:** хемиски елементи, токсични метали, мониторинг, вода, седимент, почва, поткровна прашина, мов, храна, загадување на животна средина, Брегалница, Р. Македонија

**BILJANA M. BALABANOVA**

**LITOGENIC AND ANTHROPOGENIC IMPACT ON DIFERENT CHEMICAL  
ELEMENTS DISTRIBUTION IN SOIL AND AIR FROM THE RIVER  
BREGALNICA REGION**

**Abstract**

This work presents the results from the conducted monitoring for the distribution and deposition of 69 elements in water, soil, air, food and other plant species from the River Bregalnica area in the Eastern region of the R. Macedonia. Determination of the total elements contents was performed using the atomic emission spektromery with inductively coupled plasma (AES-ICP) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (MS-ICP). The obtained values for the contents of certain potentially toxic elements show significantly higher values in all types of samples taken from the vicinity of the mines: Cu-mine "Bučim", Pb-Zn mines "Sasa" and "Zletovo". The geochemical associations F1:Ca-K-Mg-Na-Ba-Li-Mn-Sr-V F2: Al-Fe и F3: Sb, were the basic lithogenic markers for the elements distribution in river`s water, with insignificant variations. Distribution of the As-W-Ba-Ag-Cu-Tl-Zn-Sb-Mo-In-Cd-Te-Bi-Pb in the sediments, dominate in the Pb-Zn deposits ("Sasa" and "Zletovo" mines), characterized with anthropogenic impacts. Soil analysis reproduces that the lithogenic distribution is represented by the following factors: F1 (Ti, Eu-Lu, Y, Fe, Sc, V, Nb, Co, La-Gd, Ga, Ge, Cu), F2 (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te), F3 (Rb, K, W, Ba, Ta, Tl), F4 (Zr, Hf, Br, Pd, Sr, As), F5 (Ni, Cr, Mg) and F6 ( B, Na). The anthropogenic distribution represents the factor F2 (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te), where the regions of mines covering 90<sup>th</sup> percentile of the contents of these elements. Distribution of the analysed elements in the air were monitored considering two types of media (moss and attics dust). As dominant lithogen marker stands Al-Be-Co-Fe-Ga-Ge-Li-Mg-Sc-Ti-VY-(La-Gd)-(Eu-Lu), while the association of Ba-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn characterizes anthropogenic influence on the atmospheric distribution in the investigated area. Tested plant species (*P. crispum*, *R. acetosa*, *U. dioica* and *S. oleracea*) shows potential for phytostabilisation of contaminated agricultural soils with certain toxic metals (Cd, Cu, Pb and Zn).

**Keywords:** chemical elements, toxic metals, monitoring, water, sediment, soil, attic dust, moss, food, environmental pollution, River Bregalnica, Republic of Macedonia

## 1. Вовед

Дистрибуцијата на одредени хемиски елементи, кои во повисоки содржини претставуваат опасност за животната средина, дејствуваат со одредени несакани последици по здравјето на популацијата (Brulle & Pellow, 2006). Загадувањето на животната средина со токсични метали е предмет на голем број истражувања кои како предмет на истражување ги поставуваат индустријализирани области, областите каде се врши искористување и обработка на природните ресурси (нафта, руди и сл.), области со големи населени места каде сообраќајот и комуналниот отпад претставуваат главни извори на металите (Alloway & Ayres, 1997; Siegel, 2002, Järup, 2003).

Вакуите антропогени активности на искористување на природните ресурси и нивна преработка преку соодветни технолошки процеси и управувањето со отпадот од истите, претставува глобален проблем на загадување на животната средина (Siegel, 2002; Sokhi, 2011). Република Македонија не отстапува од оваа глобална рамка на загадување на животната средина со одредени токсични метали. Досегашните истражувања, покажуваат дека одредени области од територијата на Р. Македонија се погодени од антропогеното воведување на различни хемиски елементи во високи содржини во воздухот и почвата, како што покажаа досегашните истражувања (Spasovski & Doneva, 2007; Stafilov et al., 2003; 2008a; 2008b; 2010; 2011; Spasovski, 2011; Balabanova et al., 2010, 2011, 2012, 2013; Barandovski et al., 2013).

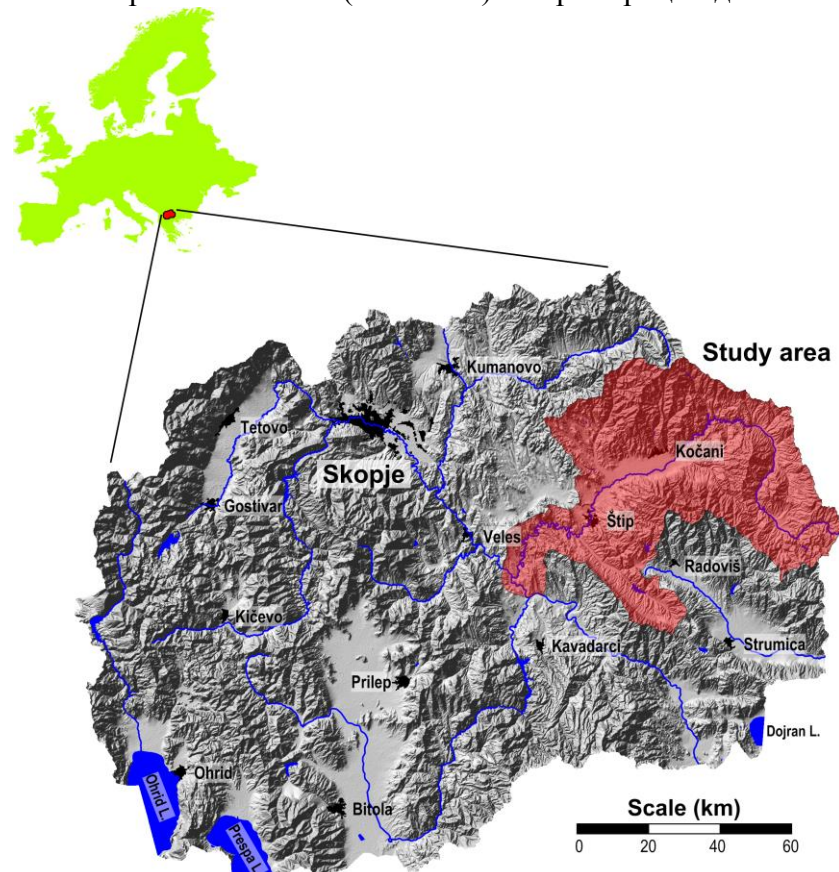
Во регионот на сливот на реката Брегалница, постојат неколку значајни емисиони извори на потенцијално токсични метали и други хемиски елементи во животната средина, и тоа: рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“ во близина на Радовиш, рудниците за олово и цинк „Саса“ во близина на М. Каменица и „Злетово“, во близина на Пробиштип (Статистика на животна средина, 2013). Ископувањето на бакарните рудни минерали е со површински коп, а во рудниците за олово и цинк со подземна експлоатација, додека пак рудничката јаловина се складира на отворено. Произведената руда од рудникот, се преработува во погоните за флотација, при што по процесот на флотирање на соодветните минерали се издвојува флотациона јаловина која се одводнува и депонира во хидројаловишта на отворено (Dudka, 1997; VanLoon, 2000; Duruibe et al., 2007).

Изложеноста на рудничката и флотационата јаловина, како и изложеноста на површинскиот коп на воздушните струи, доведува до распространување на најфината прашина (Sengupta, 1993; Athar & Vohora, 1995; Salomons, 1995; Dudka, 1997). Дождовите вршат промивање на рудничката јаловина и водена екстракција на расположивите метали од истата. На овој начин металите и другите потенцијално токсични хемиски елементи се воведуваат во почвата и водите (површинските и подземните) (Moore & Ramamoorthy, 2006; Malik et al., 2010). Ветровите пак континуирано вршат дистрибуирање на честичките од флотационата и рудничката јаловина. Овие честички во зависност од временските услови можат да се дистрибуираат во воздухот подолго или пократко време, а со тоа и да се депозираат на помали или поголеми растојанија од емисиониот извор (Van het Bolcher et al., 2006; Krebs, 2006).

Како најпогодна техника за ваков тип на истражување е примена на соодветен мониторинг кој ќе овозможи подолготрајно и ефикасно утврдување на квалитетот на животната средина во соодветното испитувано подрачје (Thorton, 1996; Artiola et al., 2004). Мониторинг програмите се спроведуваат како дел од голем број аналитички истражувања многу одамна, но последниве децении нивната примена зема голем замав како на регионално така и на глобално ниво (Rühling & Tyler, 1971; 1973; Koljonen, 1992; Sengupta, 1993; Hoenig, 2001; Moore & Ramamoorthy, 2011). Ова се должи на тоа што мониторинг програмите не бараат користење на скапа техничка опрема, додека,

пак аналитичките резултати ја одразуваат сликата за подолг временски период (Kanaroglou, 2005).

Како резултат на погоре наведеното, целта на оваа докторска дисертација беше следење и утврдување на дистрибуцијата на 69 различни хемиски елементи во различни примероци од животната средина во регионот на Брегалничкиот слив, со цел да се утврди нивното геогено и антропогено потекло. Посебно внимание е посветено на потенцијално токсичните метали, кои во повисоки содржини се дистрибуираат во одредени подрачја. Испитуваното подрачје го опфаќа регионот на сливот на реката Брегалница, како еден од главните хидрографски фактори во Р. Македонија, а главен хидрографски фактор во источниот регион на Р. Македонија (сл. 1). Геогената и антропогената дистрибуцијата на различни хемиски елементи е следена во површинска вода и седимент по целото течение на реката Брегалница, (од изворот до нејзиниот влив во реката Вардар), во почва (површинска и длабинска) во воздух (индиректен метод со користење на мов и прав од поткровни греди), и во зеленчук и друг растителен материјал. Мапирањето на дистрибуцијата овозможи визуелна дескрипција на дистрибуцијата и локализирање на критичните подрачја со високи содржини од одредени хемиски елементи, со посебен акцент на потенцијално токсичните метали. Од друга страна направена е споредбена анализа за осетливоста на користените инструментални техники за одредување на 21 елемент со примена на атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (АЕС-ИСП) и 69 елементи со примена на масена спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (МС-ИСП) во примероци од животната средина.



Сл. 1. Испитувано подрачје на територијата на Р. Македонија

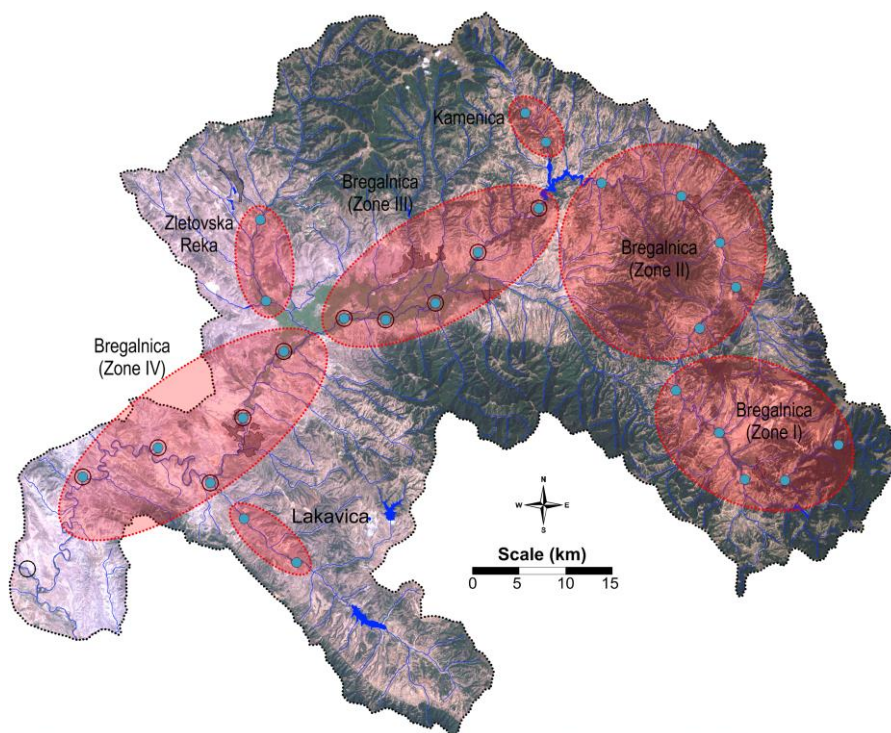
## 2. Експериментален дел

### 2.1. Примероци за анализа

Во рамките на оваа докторска дисертација беше одредувана содржината на вкупно 69 елементи: Ag, As, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Th, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn и Zr, во примероци од животната средина.

**Примероци вода.** Со претходно подготвена мрежа на локации, по целото течење на реката Брегалница беа собрани 18 примероци на површинска вода. Примероци на вода беа собрани и од реката Вардар во околина на вливот на реката Брегалница во Вардар и притоците: Ратевска Река, Очипалска Река, Каменичка Река, Кочанска Река, Орizarска Река, Злетовска Река, реката Лакавица и Свети Николска Река. Дополнително вакви примероци беа собрани уште од 13 локации од притоците. Локациите на собраните примероци се претставени на сл. 2

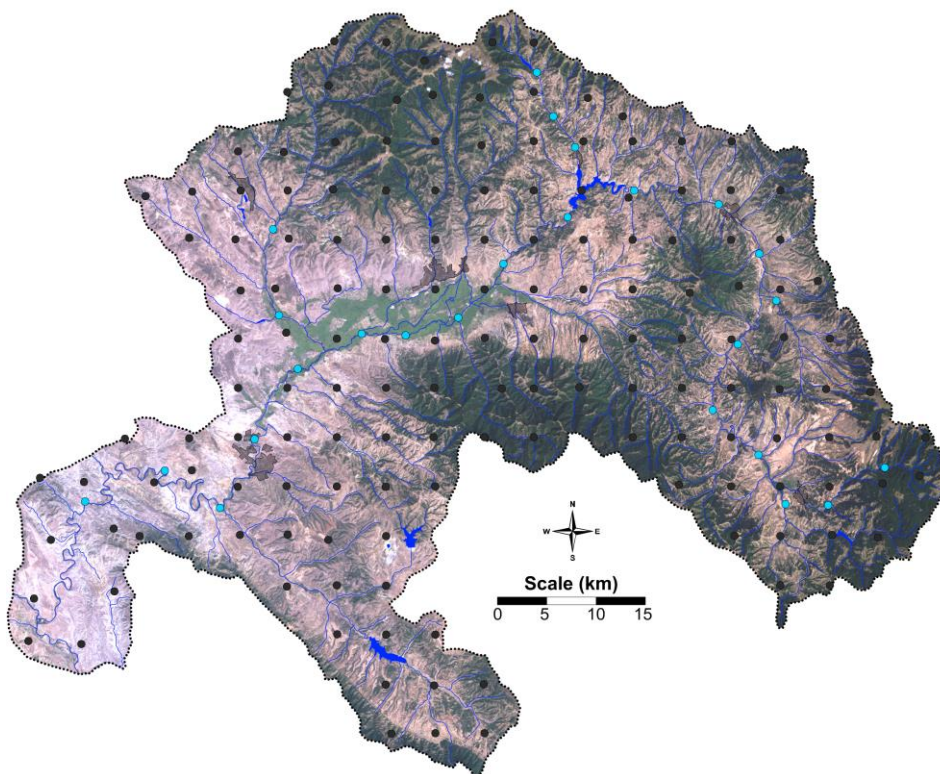
**Примероци на алувијални почви.** На истите локации каде се земаа примероците на вода беа собрани примероци на речен седимент, како и природен (обречни шуми) и антропоген (обработливо земјиште) алувиум по речните рамнини (сл. 2).



Сл. 2. Локации за земање на примероци на вода и алувијални почви (седимент и флувисол) по течението на реката Брегалница

**Примероци на почва-**Вкупно 155 локации ја сочинуваат мрежата на локации за земање на примероци почва од околината и сливот на реката Брегалница (сл. 3). Мрежата на локации е со густина од 5x5 km со цел да се овозможи мапирање и утврдување на дистрибуцијата на испитуваните хемиски елементи. На секоја локација се земаше површински примерок на почва (top-soil), со длабочина од 0-5 cm и длабински примерок на почва (sub-soil), со длабочина од 20-30 cm. Земањето на примероците почва се изведуваше според соодветни стандарди за земање на ваков тип на примерок од животната средина (Salminen et al., 1998; 2005; Reimann et al., 2012).





Сл. 3. Локации на земање на примероци почва во испитуваното подрачје

**Примероци на мов.** Примероци на мов од видовите *Hypnum cupressiforme* (Hedw.), *Camptothecium lutescens* (Hedw.), и *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr (сл. 4), е изведувано според пропишаните стандардни правила за собирање на ваков тип примероци (Buse et al., 2003; Aceto et al., 2003; Aboal et al., 2010; Harmens et al., 2007; 2008a; 2008b; 2013; Harmens et al., 2013). Во испитуваното подрачје беа земени примероци на мов од 149 локации претставени на сл. 5.



*Hypnum cupressiforme* (Hedw.)



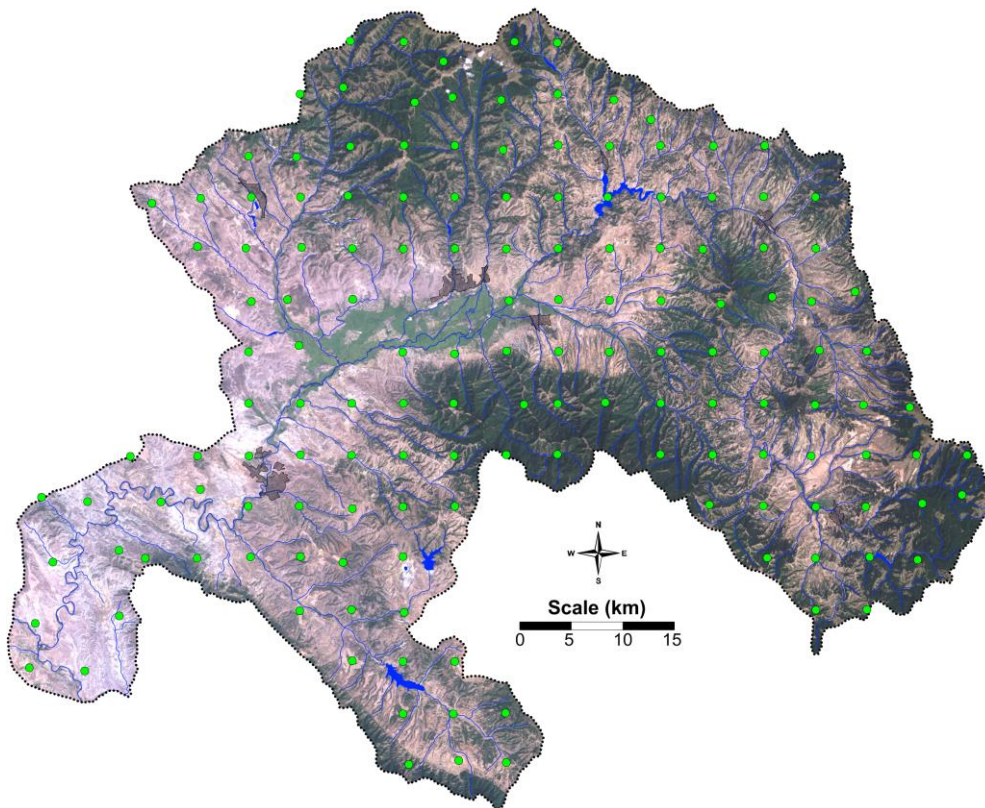
*Camptothecium lutescens*  
(Hedw.)



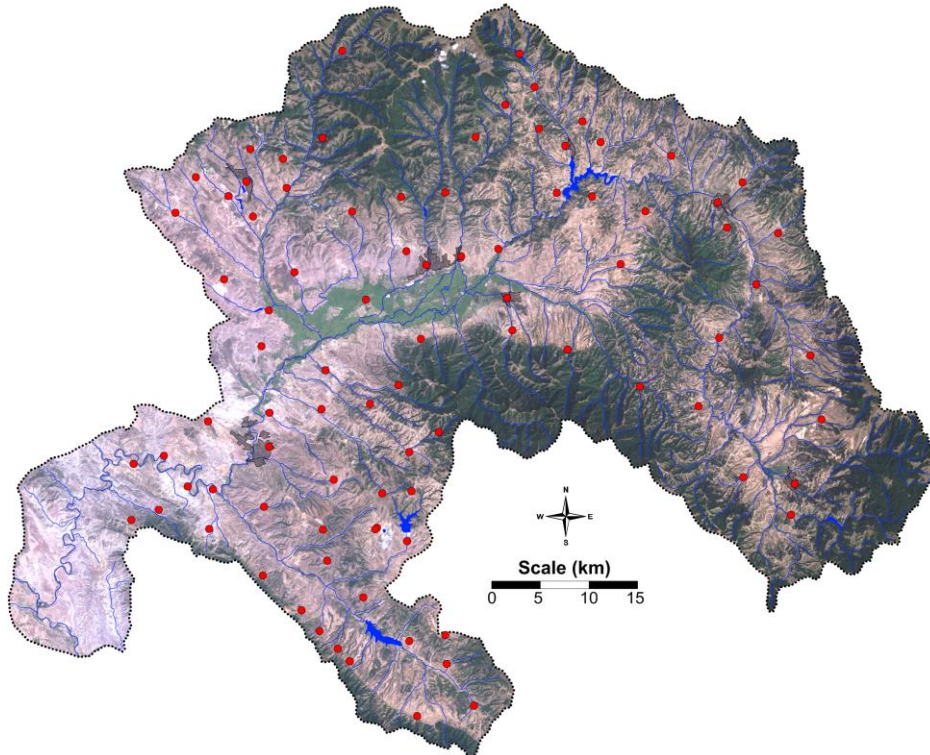
*Scleropodium purum* (Hedw.)  
Limpr.

Сл. 4. Видови на мов собирани во испитуваното подрачје

**Примероци на прав од поткровни греди.** Примероци на прав од поткровни греди (86 примерока) беа собирани од куќите од 84 локации (населените места) во испитуваното подрачје (сл. 6) со цел да се утврди долготрајната депозиција на различни хемиски елементи како и потенцијално токсичните тешки метали во испитуваното подрачје (Cizdziel et al., 2000; Pasqua et al., 2003; Jeffrey et al. 2005; Kanaroglou et al. 2005; Šajn, 2005; 2006).



Сл. 5. Локации на земање примероци на мов во испитуваното подрачје



Сл. 6. Локации на земање на примероци прав од поткровни греди во испитуваното подрачје



**Примероци на зеленчук и друг растителен материјал.** Во испитуваното подрачје дополнително беше следена и содржината на есенцијалните и токсични метали во примероци на зеленчук и хербални растенија. Во периодот на рана пролет 2012 г. беа собрани примероци на лук (*Allium sativum*, L), кромид (*Allium cepa*, L.), магдонос (*Petroselinum crispum*, Hill.) штавел (*Rumex acetosa*, L.), спањак (*Spinacia oleracea*, L.), како зеленчук и коприва (*Urtica dioica*, L.). Растителното тело на растенијата беше целосно собирано вклучувајќи корен, стебло и лист. Четири локации беа одредени за собирање на примероци на зеленчук, околината на рудникот за бакар Бучим (Site 1); околина напуштениот рудник за железо, „Дамјан“ (Site 2), околина на с. Лаковица (контролно место, Site 3), околина градска урбана средина, Штип (Site 4) (сл. 7).



Сл. 7. Локации на земање на примероци на зеленчук и друг растителен материјал во испитуваното подрачје

## 2.2. Аналитички реагенси

Сите употребувани реагенси и стандарди се со следниов аналитички степен на чистота: азотна киселина,  $\text{HNO}_3$ , 69%, ултра чистота (ultra pure, Merck, Germany), водород пероксид,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 % p.a. (Merck, Germany), хлороводородна киселина,  $\text{HCl}$  37%, p.a. (Merck, Germany), концентрирана флуороводородна киселина,  $\text{HF}$ , p.a. (Merck, Germany) и концентрирана перхлорна киселина,  $\text{HClO}_4$ , p.a. (Алкалоид, Скопје). Редестилирана вода е користена за подготовка на сите раствори. Стандардните раствори за испитуваните елементи се подготвувани со разредување на основниот мултиелементен стандарден раствор со концентрација од  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (11355-ICP, multi Element Standard). Серија на стандардни раствори е подготвувана во линеарен опсег во неколку концентрациони подрачја како, *серија 1*: 1, 2, 3, 5,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  и *серија 2*: 10, 20, 30, 50,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за елементите во траги (одредувани со примена на МС-ИСП), за останатите елементи; *серија 3*: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5;  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ; *серија 4*: 1, 2, 3, 5,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  и *серија 5*: 10, 20, 30, 50,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  за елементите во макро содржини.

## 2.3. Подготовка на примероците (мокро разложување)

Примероците на површинска вода не беа подложени на разложување со киселини, туку нивната претходна подготовка вклучуваше филтрирање преку филтерна

хартија со порозност 2-3  $\mu\text{m}$  и конзервирање со концентрирана азотна киселина (Nollet, 2007; Илиќ-Роповет et al., 2014).

Примероците на почва, седименти и прав од поткровни греди донесени во лабораторија се подложени на чистење и хомогенизирање, сушење на собна температура или во сушара на 40°C до константна сува маса. Потоа примероците се просејуваат низ сито од 2 mm и финално се хомогенизираат со мелење во порцелански аван до финална големина на честичките 25  $\mu\text{m}$ . После физичката подготовка примероците хемиски се подготвуваат со мокро разложување со примена на смеси од киселини според меѓународен стандард (ISO 14869-1:2001).

Разложувањето на примероците од мов, зеленчук и друг растителен материјал е извршено со примена на микробранов систем за разложување на примероци. Точно одмерена маса (0,5 g) од секој примерок се одмерува во тefлонски садови кон кои се додава 5 mL концентрирана  $\text{HNO}_3$  и 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %, m/V). Инструменталните услови на микробрановиот систем за разложување се дадени од Ваџева et al. (2013).

#### **2.4. Инструменти за одредување на содржината на елементите во различни примероци**

Анализата на растворените примероци е извршена со примена на атомската емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (АЕС-ИСП) и масена спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (МС-ИСП). За секој анализиран елемент беше извршено претходно оптимирање на инструменталните услови. Во сите примероци беа анализирани содржините на вкупно 23 елементи: Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V и Zn со примена на АЕС-ИСП. Со примена на масена спектрометрија со индуктивно спрегната плазма беа анализирани вкупно 69 изотопи и тоа: Ag, As, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Th, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

#### **2.5. Обработка на податоци**

Сите податоци за содржината на испитуваните елементи беа статистички обработени со користење на статистички софтвер (Stat Soft, 11.0), преку користење на параметриска и непараметриска анализа. Основна дескриптивна статистичка анализа беше изработена на вредностите за содржините на елементите во сите видови на примероци. За нормализација на податоците беше користен и методот на *Box-Cox* трансформација (Box & Cox, 1964).

Степенот на поврзаност на вредностите за содржината на хемиските елементи во сите видови на примероци, се проценуваше со примена на биваријантна статистика (користејќи линеарна корелација на коефициентите,  $r$ ), со ниво на значаност  $p < 0,05$ ;  $p < 0,01$ . При голем број на променливи (на пример  $n > 20$ ), *биваријантаната* анализа не е корисна. Затоа примената на мултиваријантната анализа овозможува намалување на бројноста на променливите преку креирање на нови синтетички променливи, повторно зависни од корелацијата ( $r$ ) (Žibret & Šajin, 2010). За обработка на одредени податоци за компаративна анализа, беше користен F-тестот.

За целите на оваа докторска дисертација беа користени неколку методи на мултиваријантна анализа и тоа: факторната анализа (FA-factor analysis), кластер анализата (CA-cluster analysis), како и компонентната анализа (PCA-principle component analysis), (Gergen & Harmanescu, 2012).

За конструирање на картите на дистрибуцијата на поединечните елементи како и на факторните асоцијации, беше применет универзалниот *Kriging* метод. *Kriging* е оптимален метод на предвидување, наменет за гео-физички променливи со континуирана дистрибуција на податоците (Sakata et al., 2003; Kaumaz, 2005). При изработката на дистрибуционите карти беше користен *Kriging* методот со линеарна вариограм интерполација (Garrett, 2009).

За граници на подрачја беа земени перцентилни вредности на дистрибуција на интерполираните вредности. Избрани беа следниве седум подрачја на перцентилни вредности: 0-10, 10-25, 25-40, 40-60, 60-75, 75-90, 90-100.

На основа на геолошката карта дадена од Rakićević et al. (1968) направена е генерализирана геолошка карта на подрачјето се со цел да се утврди литогената дистрибуција во зависност од основните геолошки формации во подрачјето.

Со цел да се утврди степенот на влијание на загадената животна средина со токсични метали, врз човековото здравје (преку синџирот на исхрана), пресметувани беа *Биоакмулациониот фактор* (BAF-biaccumulation factor), *Биоконцентрациониот фактор* (BCF-bioconcentration factor) и *Транслокациониот фактор* (TF-translocation factor) (Market, 2007). Биоакмулациониот фактор (BAF) претставува однос на содржината на металот во зелениот дел (листот и стеблото на растението) во однос на содржината на металот во почвата. Биоконцентрациониот фактор (BCF) претставува однос од содржината на металот во коренот на растението и содржината на металот во почвата. Транслокациониот фактор (TF) претставува однос од содржината на металот во зелениот дел на растението и содржината на металот во коренот (Manara, 2012; Malik et al., 2012; Chopra & Pathak, 2012).

### 3. Резултати и дискусија

#### 3.1. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од вода

Во сите примероци на вода беа анализирани вкупно 69 елементи, и тоа: Ag, As, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Th, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn и Zr. Единствено за 14 елементи се добиени содржини кои се квантифицирани со применетите техники, и тоа: Al, Ba, Ca, Fe, K, P, V, Li, Mn, Sb, Sc, Sr, и V. Целото сливно подрачје на р. Брегалница беше поделено на четири зони и тоа зона 1 (Z-1) во која се опфатени 5 локации (B1, B2, B3, B4, и P1), зона 2 (Z-2), во која се опфатени следните 5 локации (B5, B6, B7, B8 и P2), зона 3 (Z-3) во која се опфатени следните 5 локации (B9, B10, B11, B12, и B13) и зона 4 (Z-4) во која се опфатени локациите B14, B15, B16, B17 и B18. Посебно се следени подрачјата на Каменичка (K), Злетовска (Z) и Лакавица (L), како што е дадено на сл. 2. Матрицата со основната дескриптивна статистика за концентрациите на елементите и преглед на вредностите за медијаните на анализираниите елементи по одделните зони во примероците од површинската вода од целото сливно подрачје е дадена во Табела 1.

Алуминиумот има највисока медијана во втората зона ( $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ ). Медијаните за Ca во сите зони се движат од  $18 \text{ mg L}^{-1}$  во зона 1 до  $61 \text{ mg L}^{-1}$  во зона 4. Сличен тренд на дистрибуција имаат и останатите метали како Na, Mg, Li и Sr. Бариумот има континуирано зголемување во концентрацијата по текот на р. Брегалница, и тоа од медијана  $2,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (B1) до  $51 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (B4). Концентрациите на манганот значително се разликуваат во горниот и долниот тек на р. Брегалница. Во горниот тек медијаните за

двете зони В1 и В3 се 0,01 и 3,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  соодветно, додека во долниот тек (В3 и В4) изнесуваат 190 и 180  $\mu\text{g L}^{-1}$ , соодветно.

Антимонот е елемент кој во однос на концентрацијата во површинската вода отстапува од трендот на зголемување на концентрацијата со одалечувањето од изворот на реката. Кај Sb се јавува намалување на концентрацијата како се движиме по зоните од изворот кон вливот во р. Вардар (Табела 1).

**Табела 1.** Дескриптивна статистика за вредностите за концентрациите на елементите во примероци на површинска вода

Елемент	ME	Min	P <sub>25</sub>	Med	P <sub>95</sub>	Max	Z1	Z2	Z3	Z4	K	Z	L
Al (AEC)	mg L <sup>-1</sup>	0,07	0,12	0,22	0,52	4,1	0,26	1,4	0,20	0,42	0,83	0,32	0,076
Ba (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010	3,7	21	51	110	18	33	43	61	31	28	66
Ca (AEC)	mg L <sup>-1</sup>	8,5	20	38	58	72	0,081	0,19	0,41	0,25	0,08	0,059	0,034
Fe (AEC)	mg L <sup>-1</sup>	0,007	0,033	0,096	0,17	1,1	2,4	2,6	4,4	5,7	1,5	2,5	2,6
K (AEC)	mg L <sup>-1</sup>	0,67	1,9	3,0	5,0	11	5,4	10	12	17	4,6	6,1	15
Li (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,52	0,91	2,0	8,6	49	4,4	7,6	19	21	2,1	4,1	10
Mg (AEC)	mg L <sup>-1</sup>	3,7	5,1	10	15	47	0,018	0,026	0,049	0,11	0,01	0,01	0,01
Mn (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010	0,013	11	160	510	2,9	19	37	51	5,4	25	72
Na (AEC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,9	2,9	7,3	20	86	0,89	1,8	9,9	9,7	0,99	1,4	4,2
P (AEC)	mg L <sup>-1</sup>	0,010	0,011	0,021	0,055	1,1	0,01	3,2	190	180	380	6,3	96
Sb (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010	0,015	0,043	0,21	0,63	0,10	0,087	0,062	0,01	0,43	0,23	0,24
Sc (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010	0,35	0,91	1,7	3,6	0,92	0,84	0,93	1,9	0,43	0,53	2,3
Sr (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	18	63	110	260	1400	46	98	190	360	110	180	320
V (MC)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010	0,012	0,42	1,4	21	0,25	1,3	0,37	1,4	0,13	0,029	13

ME-мерна единица; Min-минимум; Med-медијана; Max-максимум; P<sub>25</sub>-25 перцентил; P<sub>95</sub>-95 перцентил; AEC-концентрации одредени со атомска емисиона спектрометрија; MC-концентрации одредени со масена спектрометрија; Z1-зона 1; Z2-зона 2; Z3-зона 3; Z4-зона, тек на Каменичка река (K); тек на Злетовска река (Z); тек на река Лакавица (L)

Концентрациите за скандиум не покажаа значајна варијабилност помеѓу зоните по сливот на р. Брегалница, како ни по поглавните притоки. Медијаните во четирите зони се 0,92; 0,84; 0,93; 1,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ , соодветно. Карактеристично е што скандиумот, долго време се сметал за редок земјен елемент, природно сретнуван најчесто во области со минерални депозити на ураниум. Сепак, во последниве децении утврдено е дека овој елемент многу често може да се најде во области на природно обогатување со Al и Fe.

Алуминумот доминира во втората зона од течението на р. Брегалница во пределот Тработивиште-Делчево до М. Каменица. Концентрации со просечна медијана од 0,8 mg L<sup>-1</sup> се најдени во водата на Каменичка Река. Калциумот е доминантен пак во водите на р. Лакавица (66 mg L<sup>-1</sup>). Железото највисока медијана има во третата зона по течението на р. Брегалница од вештачката акумулација Калиманци до вливот на р. Злетовска (во Кочанската Котлина). Калиумот како и калциумот пројавува покачување на концентрацијата со зголемувањето на растојанието од изворот на р. Брегалница, додека концентрацијата во притоците е на ниво на горниот тек на р. Брагалница (во зона 1 и 2).

Од спроведеното мултиваријантно процесирање на вредностите за концентрациите на анализираните елементи, издвоени се три доминантни фактори: фактор 1 или F1, со доминантна вредност на оптоварување 6,65 и варијабилност 58,7% од вкупната варијабилност (80,6%). Овој фактор ги асоцира елементите Ca-K-Mg-Na-Ba-Li-Mn-Sr-V (Табела 3). Највисока вредност на оптоварување во оваа геохемиска

асоцијација на елементи е добиена за калциум (0,94). Вториот фактор ги асоцира елементите Al-Fe, со варијабилност од 15% и E-вредност=1,78 (Табела 2). Оваа литогена асоцијација веројатно е значајна за присуството и на скандиумот во површинската вода. Третиот и најмалку изразен фактор е претставен од елементот антимон, кој опфаќа 10,7% од вкупната варијабилност на матрицата на фактори на оптоварување, и најниска E-вредност.

**Табела 2.** Матрица на фактори на оптоварување-факторна анализа (FA) за анализираните елементи во примероци вода

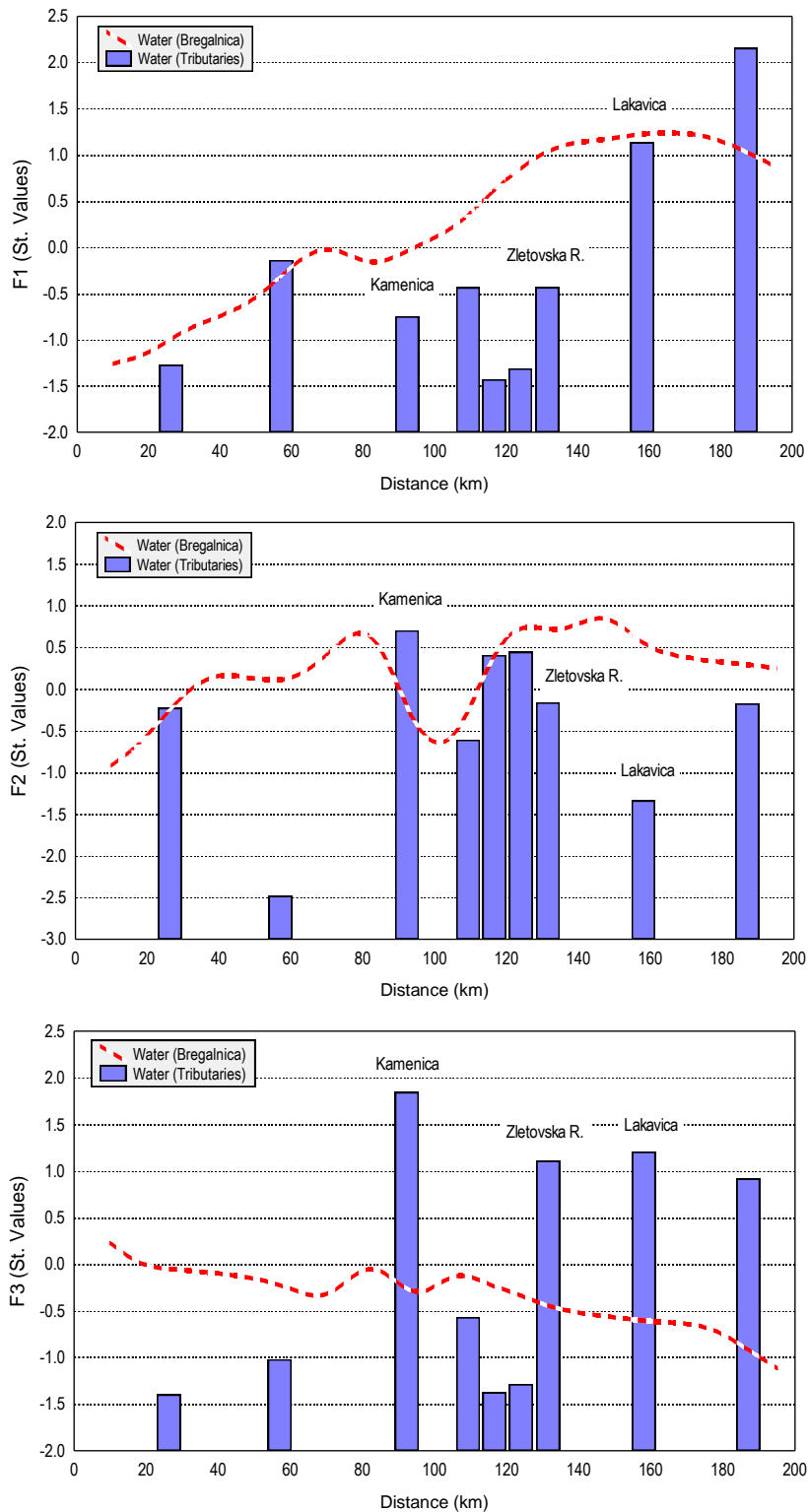
Елемент	F1	F2	F3	Comm
Ca	<b>0,94</b>	-0,16	0,06	91,8
K	<b>0,74</b>	0,31	-0,23	70,2
Mg	<b>0,93</b>	-0,16	-0,22	93,4
Na	<b>0,90</b>	0,04	-0,25	86,9
Ba	<b>0,88</b>	-0,02	0,03	76,9
Li	<b>0,93</b>	0,17	-0,12	90,0
Mn	<b>0,63</b>	0,49	0,41	80,5
Sr	<b>0,92</b>	0,01	0,23	89,7
V	<b>0,70</b>	-0,04	-0,18	52,3
Al	-0,27	<b>0,76</b>	0,05	65,7
Fe	0,17	<b>0,89</b>	-0,15	84,8
Sb	-0,17	-0,08	<b>0,90</b>	85,2
<b>Варијабилност (%)</b>	58,7	15,1	10,7	<b>80,6</b>
<b>E-вредност</b>	6,65	1,78	1,24	

F1- вредности за оптоварување на Фактор 1; F2 - вредности за оптоварување на Фактор 2; F3- вредности за оптоварување на Фактор 3; Comm – комуналност (%)

За подобар визуелен преглед, претставени се факторните стандардни вредности, за F1(Ca-K-Mg-Na-Ba-Li-Mn-Sr-V), F2 (Al-Fe) и F3 (Sb) на сл. 8 и 9. Дистрибуцијата на првата и доминантна геохемика асоцијација, како што може да се види од графичкиот приказ, по целиот тек на р. Брегалница покажува тренд на зголемување на концентрациите на овие елементи.

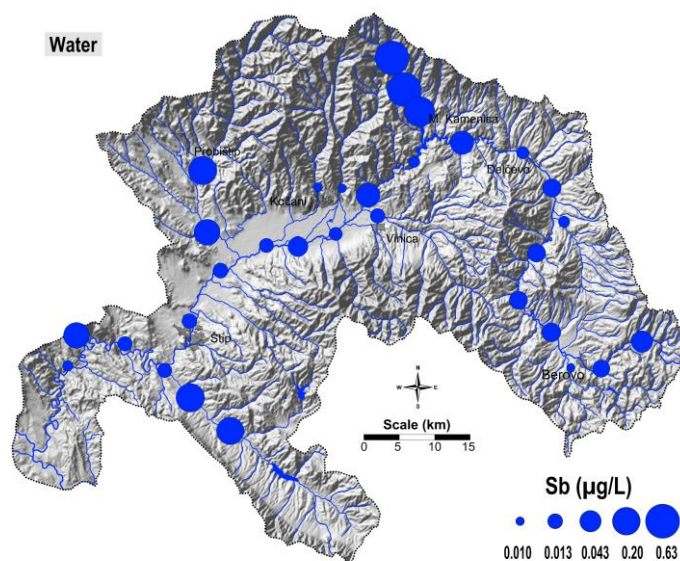
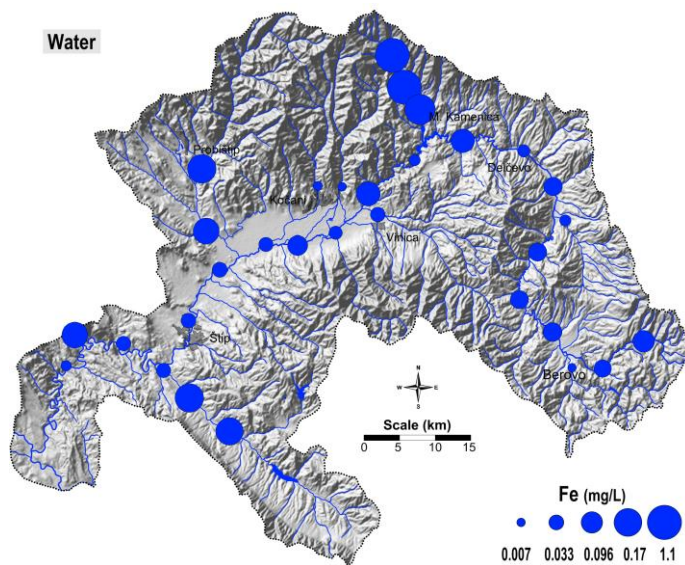
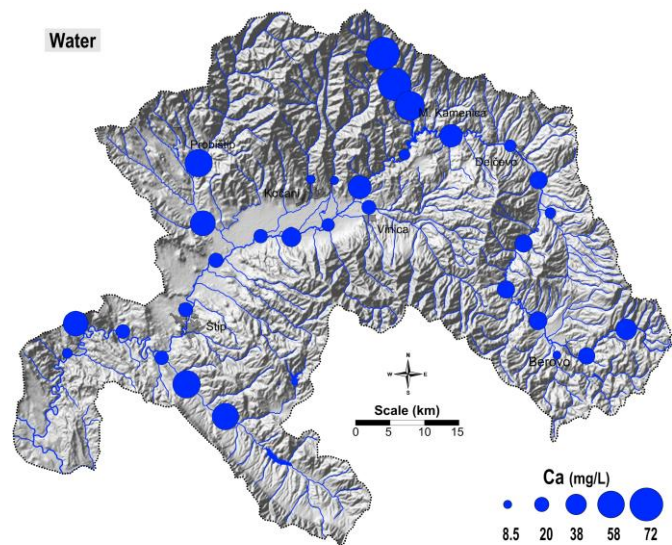
Втората геохемика асоцијација на елементите Al-Fe покажува неспецифичен тренд на дистрибуирање на овие елементи во речните води во сливот на р. Брегалница (сл. 31). Алуминиумот и железото претставуваат литогени матрични елементи, за почвата и минералите (Боев & Лепиткова, 2002). Каменичка Река е доминантна од притоците со природно обогатување на водата со овој геохемики фактор. Со цел да се види и реалната просторна дистрибуција на овие фактори, конструирани се карти на просторна дистрибуција (сл. 9).

Дистрибуцијата на третиот фактор е претставена со доминантност и висока вредност на оптоварување за антимонот. По течението на р. Брегалница се забележува благ десцедентен тренд на опаѓање на концентрацијата на овој елемент со дистанцата од изворот на реката. Дистрибуцијата на овој елемент карактеристично е изразена кај притоците Каменичка, Злетовска, Лаковица и Овчеполска Река (сл. 8 и 9).



**Сл. 8.** Дистрибуцијата на елементите од F1, F2, F3 по течението на р. Брегалница и притоците, во зависност од растојанието на изворот (Притоки: Ратевска Река, Очепалска Река, Каменичка Река, Осојница, Оризарска Река, Кочанска Река, Злетовска Река, Лакавица, Овчеполска Река)





Сл. 9. Просторна дистрибуција на Ca (F1), Fe (F2) и Sb (F3) во речните површински води во сливот на р. Брегалница (перцентилни подрачја: 25-40-60-75-90)

### 3.2. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од речен седимент и флувисол

Примероците на алувијална почва: речен седимент (од В1-В18 и притоците) и флувисол на речните тераси (од В8-В18) се собирани во сливот на р. Брегалница. Застапеноста на алувијалноста е различна во целиот слив на р. Брегалница, со доминантно присуство во Кочанската, Делчевската и Штипската Котлина (Филиповски, 1999). Самиот факт што алувијалните почви припаѓаат кон хидроморфните почви зборува за големото значење на хидрографските услови. Хидрографските фактори ги создаваат овие почви, од нив зависат својствата на истите (Филиповски, 1999).

Содржината на различните хемиски елементи е следена со цел да се утврди литогената дистрибуција на различни хемиски елементи не само во наносот/седиментот по целиот тек на р. Брегалница, туку и ефектот на влијание на тој нанос на неразвиените хидроморфни флувијатни почви (флувисол). Од анализираните елементи, само за пет елементи не се утврдени содржините затоа што се наоѓаат под граница за детекција (Au, Os, Re, Ru, Th). Основните, матрични елементи (Al, Ca, Mg, K, Fe, Na, P и Ti) покажуваат голема стабилност со несигнификантни варијации по целото течение на р. Брегалница. Алуминиумот највисока содржина има во седиментот (6,6%) во четвртата зона од течението на р. Брегалница, со скоро незначителни варијации до 5,5% во алувијумот на р. Лакавица. Медијаните за калциумот се движат од 1,2% во седиментот во зона 3, до максимум од 2,5% во седиментот во зона 4. Од сите матрични геогени елементи, само железото покажува тренд на воријабилност на вредностите за медијаните во седиментот и алувијалните почви во целиот слив на р. Брегалница. Во горниот тек на р. Брегалница не е добиена голема разлика во содржината на Fe во седиментот и алувијумот (6,5 и 6,1 %, соодветно), додека во втората, третата и четвртата зона се забележува тренд на пониска содржина на железо во алувијумот во однос на седиментот (Табела 3).

Микроелементите како на пример (B, Cu, Li, Mn, V) го запазуваат трендот на нормална распределба и кај седиментот и кај алувијалните почви. Што се однесува до кадмиумот кој во седиментот се наоѓа до содржини од  $22 \text{ mg kg}^{-1}$  во алувијалните почви содржината на овој елемент не е повисока од  $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$  (Табела 3). Оловото исто така е најдено во содржини кои укажуваат на загадување на животната средина. Максимални содржини на Pb се најдени во седимент на Каменичка Река (11%) а во алувијалните почви и до 34%. Ова укажува на карактеристичниот негативен ефект на процесирањето на Pb-Zn минерали во рудната постројка и постројката за флотација „Саса“. Седиментот претставува природен архив на голем број хемиски параметри, а посебно на различните хемиски елементи, со посебен акцент на потенцијално токсичните метали. На овој начин може да се означи дека подрачјето на рудникот Саса односно Каменичка река е изложено на високи содржини на Pb и Zn. Цинкот во седиментот од Каменичка се содржи со максимална вредност 0,34%, а во алувијалниот флувисол  $930 \text{ mg kg}^{-1}$ . За елементите во траги не се забележуваат позначителни варијации во нивната содржина во седиментот.

**Табела 3.** Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на седимент (N=32)

Елемент	МЕ	Речен седимент					Флувисол				
		Min	P <sub>25</sub>	Med	P <sub>75</sub>	Max	Min	P <sub>25</sub>	Med	P <sub>75</sub>	Max
Al	%	3,3	5,8	6,1	6,4	7,3	4,8	5,6	6,1	6,5	6,9
Ca	%	0,67	1,7	1,9	2,6	5,4	0,97	1,4	1,8	2,2	4,0
Fe	%	1,3	5,0	6,2	7,4	39	0,92	2,5	3,3	4,6	24
K	%	0,028	0,082	0,29	0,49	1,4	0,018	0,069	0,32	0,89	1,4
Mg	%	0,54	0,87	1,0	1,4	4,7	0,25	0,44	0,63	0,85	5,0
Na	%	0,69	1,6	3,2	5,3	18	0,62	1,2	1,7	4,0	13
P	%	0,056	0,083	0,10	0,11	0,35	0,032	0,057	0,073	0,086	0,33
Ti	%	0,071	0,26	0,50	0,62	0,93	0,053	0,13	0,24	0,33	0,65
Ag	mg/kg	0,34	0,82	1,0	1,5	4,6	0,27	0,35	0,72	1,1	2,9
As	mg/kg	7,9	14	18	28	140	5,3	7,9	13	21	130
B	mg/kg	0,071	20	33	42	86	0,005	0,005	0,41	1,0	8,9
Ba	mg/kg	240	470	630	780	2100	240	340	470	580	2300
Be	mg/kg	0,65	1,6	2,1	3,0	5,3	0,58	0,95	1,6	1,8	4,7
Bi	mg/kg	0,005	0,15	0,25	0,39	19	0,005	0,032	0,065	0,22	2,5
Br	mg/kg	0,005	0,005	1,1	2,9	6,6	0,005	0,005	1,1	1,7	5,4
Cd	mg/kg	0,062	0,24	0,35	1,1	22	0,005	0,051	0,11	0,44	3,5
Co	mg/kg	5,6	11	15	23	52	4,2	5,9	7,6	12	40
Cr	mg/kg	24	57	74	100	180	17	25	41	52	170
Cs	mg/kg	1,4	2,3	3,2	4,6	20	0,26	1,2	1,9	2,6	18
Cu	mg/kg	20	36	51	99	430	7,6	15	28	54	180
Ga	mg/kg	6,6	16	25	32	72	4,9	7,5	12	16	50
Ge	mg/kg	0,005	1,1	1,4	1,7	3,8	0,005	0,24	0,51	0,73	3,1
Hf	mg/kg	0,31	0,77	1,0	1,6	3,9	0,22	0,34	0,63	0,83	3,0
I	mg/kg	0,005	0,089	0,23	0,47	0,98	0,005	0,005	0,032	0,061	0,13
In	µg/kg	5,0	46	93	120	790	5,0	13	24	81	560
Li	mg/kg	10	17	32	47	82	3,7	12	15	22	76
Mn	mg/kg	340	1000	1600	3100	9900	340	440	650	1200	12000
Mo	mg/kg	0,042	0,61	0,95	1,5	5,2	0,005	0,20	0,41	0,93	4,5
Nb	mg/kg	4,1	8,5	13	18	31	2,8	4,4	6,5	7,8	19
Ni	mg/kg	12	20	32	41	93	3,4	9,3	14	20	54
Pb	mg/kg	18	25	32	68	11000	6,7	13	26	59	34000
Pd	mg/kg	0,050	0,24	0,77	1,9	6,4	0,050	0,12	0,20	0,48	4,5
Pt	µg/kg	95	180	230	270	600	5,0	9,4	20	92	210
Rb	mg/kg	30	56	82	120	230	16	43	52	64	290
Sb	mg/kg	0,21	0,32	0,46	1,0	4,6	0,13	0,21	0,43	0,72	6,4
Sc	mg/kg	1,6	5,4	13	17	23	0,90	2,9	7,8	13	21
Sn	mg/kg	0,005	3,5	4,7	6,0	15	0,41	1,2	1,7	2,1	5,6
Sr	mg/kg	98	170	230	310	1100	62	84	120	190	1200
Ta	mg/kg	0,36	0,80	1,2	1,6	2,9	0,25	0,45	0,61	0,80	2,3
Te	µg/kg	5,0	15	32	60	2000	5,0	9,3	21	49	420
Tl	mg/kg	0,13	0,35	0,48	0,70	2,7	0,050	0,21	0,30	0,43	4,5
V	mg/kg	53	97	150	210	910	37	51	74	100	500
W	mg/kg	0,73	1,2	1,5	2,2	10	0,20	0,68	0,90	1,3	3,5
Y	mg/kg	8,5	18	29	41	80	5,3	8,9	12	18	48
Zn	mg/kg	25	86	120	300	3400	10	30	55	140	930
Zr	mg/kg	8,9	24	34	49	130	6,3	10	19	26	110

МЕ-мерна единица; Min-минимум; Md-медијана; Max-максимум; P<sub>25</sub>-25 перцентил; P<sub>75</sub>-75 перцентил

Покрај следењето на дистрибуцијата на различните хемиски елементи, односно утврдувањето на содржината во седиментот и хидроморфните почви на речните тераси, статистички се процесирани и корелациите на 60 анализирани елементи. За таа цел со примената на факторната анализа се издвоени три синтетични геохемиски асоцијации на елементите. Првите две геохемиски асоцијации претставуваат претставуваат доминантни фактори со варијабилност од 41,9% и 28,4% од вкупната варијабилност на факторната анализа (Табела 4).

**Фактор 1 (F1)** претставува природна геохемиска асоцијација на елементите: Y-Eu-Lu-Cr-V-La-Gd-Nb-Co-Hf-Zr-Ga-Mg-Fe-Sr-Ta-Sn-Li-Na-Rb-Ni-Ge-Be-Cs. Како доминантен фактор со *Eigen*-вредност на значајност од 24,3, укажува на стабилната дистрибуција и силната корелација помеѓу овие литогени елементи. Оваа доминантна геохемиска асоцијација, не е подложна на одредени антропогени влијанија, а тоа го потврдува и асоцирањето на ретките земјени елементи. Дистрибуцијата на овие елементи е поврзана со најстарите геолошки формации во подрачјето.

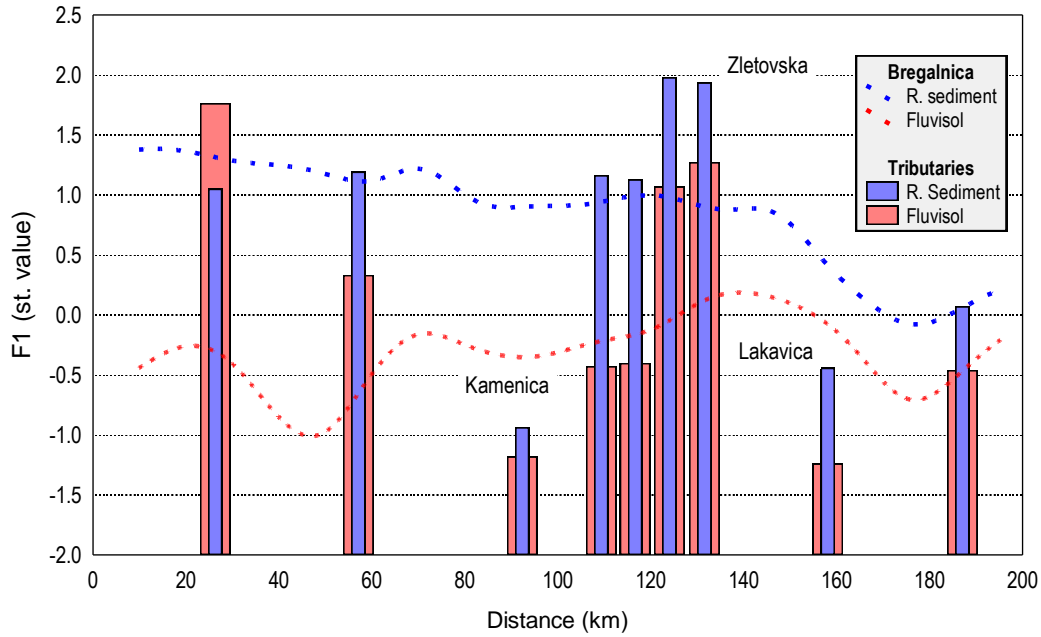
**Фактор 2 (F2)** е геохемиска асоцијација која е процесирана на основа на значајните корелациите помеѓу елементите: As, W, Ba, Ag, Cu, Tl, Zn, Sb, Mo, In, Cd, Te, Bi, и Pb. Како доминантни променливи во оваа асоцијација се истакнаа Cd-Pd-Zn-Sb, што се должи на рудничките активности за преработката на Pb-Zn минерали. Овие наноси се дистрибуираат во Брегалница. Загадувачкиот ефектот на Каменичка Река се ублажува со присуството на акумулацијата Калиманци, што од своја страна претставува акумулатор на високи содржини и наноси од флотационата јаловина од рудникот „Саса“. Многу слично на Каменичка Река се однесува и Злетовска Река, со високи содржини од елементите на оваа геохемиска асоцијација, со посебен акцент на олово и цинк.

**Фактор 3 (F3)** – претставува најмалку изразен фактор со варијанса од 9,9% од вкупната варијанса и E-вредност од 3,3%. Оваа геохемиска асоцијација на елементите е со неспецифична карактеризација на дистрибуцијата. Доминантни елементи се Вг и К со вредности за оптоварување на факторот 0,90. Содржината на овие елементи примарно е условена и од морфолошкиот профил на алувијумот. Халогените елементи покажуваат афинитет едни кон други и во почвените литолошки структури на што веројатно се должи оваа асоцијација.

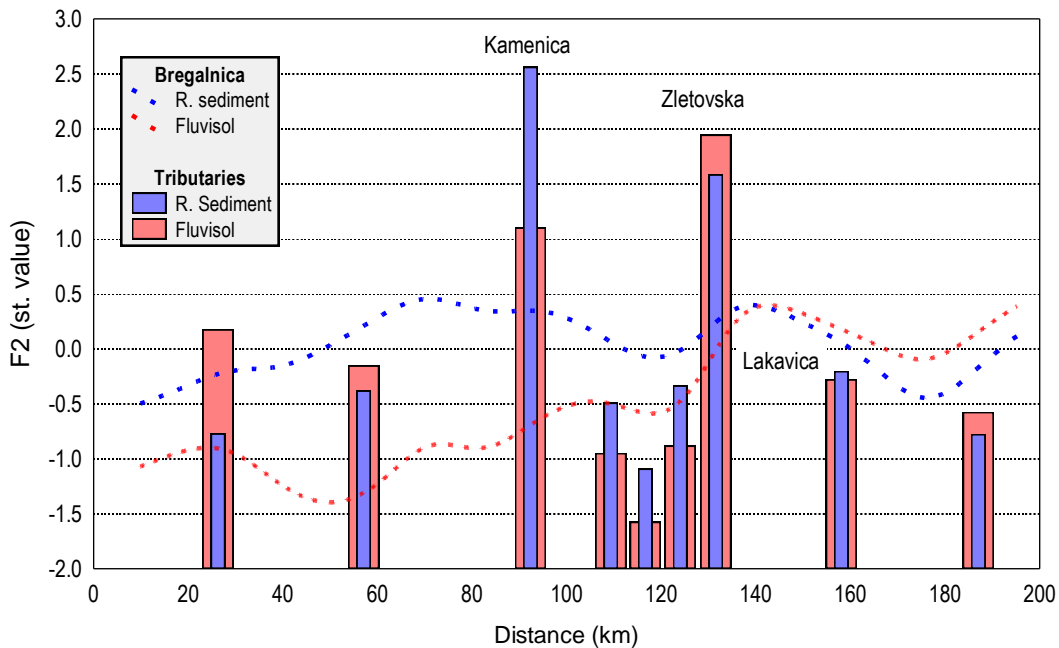
**Табела 4.** Матрица на фактори на оптоварување-факторна анализа (ФА) за анализираните елементи во примероци на седимент

Елемент	F1	F2	F3	Comm
Y	<b>0,95</b>	0,19	0,10	94,2
Eu-Lu	<b>0,94</b>	0,20	0,12	92,8
Cr	<b>0,89</b>	0,13	0,18	84,7
V	<b>0,89</b>	0,37	0,12	94,4
La-Gd	<b>0,87</b>	0,38	0,09	91,6
Nb	<b>0,87</b>	0,32	0,19	89,2
Co	<b>0,87</b>	0,38	0,10	90,6
Hf	<b>0,85</b>	0,20	-0,05	77,1
Zr	<b>0,85</b>	0,23	0,01	77,5
Ga	<b>0,85</b>	0,42	0,19	93,6
Mg	<b>0,84</b>	0,29	-0,16	82,4
Fe	<b>0,81</b>	0,37	-0,32	89,6
Sr	<b>0,78</b>	0,33	0,11	73,3
Ta	<b>0,78</b>	0,21	0,17	67,9
Sn	<b>0,77</b>	0,39	-0,08	74,8
Li	<b>0,76</b>	0,42	0,18	78,3
Na	<b>0,74</b>	0,23	-0,30	69,9
Rb	<b>0,73</b>	0,50	0,20	82,2
Ni	<b>0,69</b>	0,21	0,19	56,3
Ge	<b>0,68</b>	0,50	0,34	83,3
Be	<b>0,66</b>	0,44	0,40	79,8
Cs	<b>0,64</b>	0,58	0,05	74,8
As	0,52	<b>0,67</b>	-0,12	74,0
W	0,52	<b>0,75</b>	-0,04	83,6
Ba	0,50	<b>0,64</b>	0,32	75,8
Ag	0,48	<b>0,75</b>	0,03	79,9
Cu	0,42	<b>0,65</b>	-0,01	60,8
Tl	0,39	<b>0,76</b>	0,24	78,6
Zn	0,36	<b>0,84</b>	-0,03	84,3
Sb	0,33	<b>0,80</b>	-0,08	75,5
Mo	0,31	<b>0,76</b>	0,25	73,0
In	0,29	<b>0,83</b>	0,23	83,0
Cd	0,22	<b>0,86</b>	0,09	79,3
Te	0,21	<b>0,83</b>	0,20	77,5
Bi	0,08	<b>0,84</b>	0,34	81,6
Pb	0,05	<b>0,89</b>	-0,05	79,4
I	0,49	0,22	<b>0,66</b>	72,3
Sc	0,38	0,19	<b>0,78</b>	79,4
Br	-0,01	0,02	<b>0,90</b>	81,5
K	-0,25	0,14	<b>0,90</b>	89,6
<b>Варијабилност (%)</b>	41,9	28,4	9,9	<b>80,2</b>
<b>E-вредност</b>	24,3	4,48	3,27	

F1- вредности за оптоварување на Фактор 1; F2 - вредности за оптоварување на Фактор 2;  
F3- вредности за оптоварување на Фактор 3; Comm – комуналност

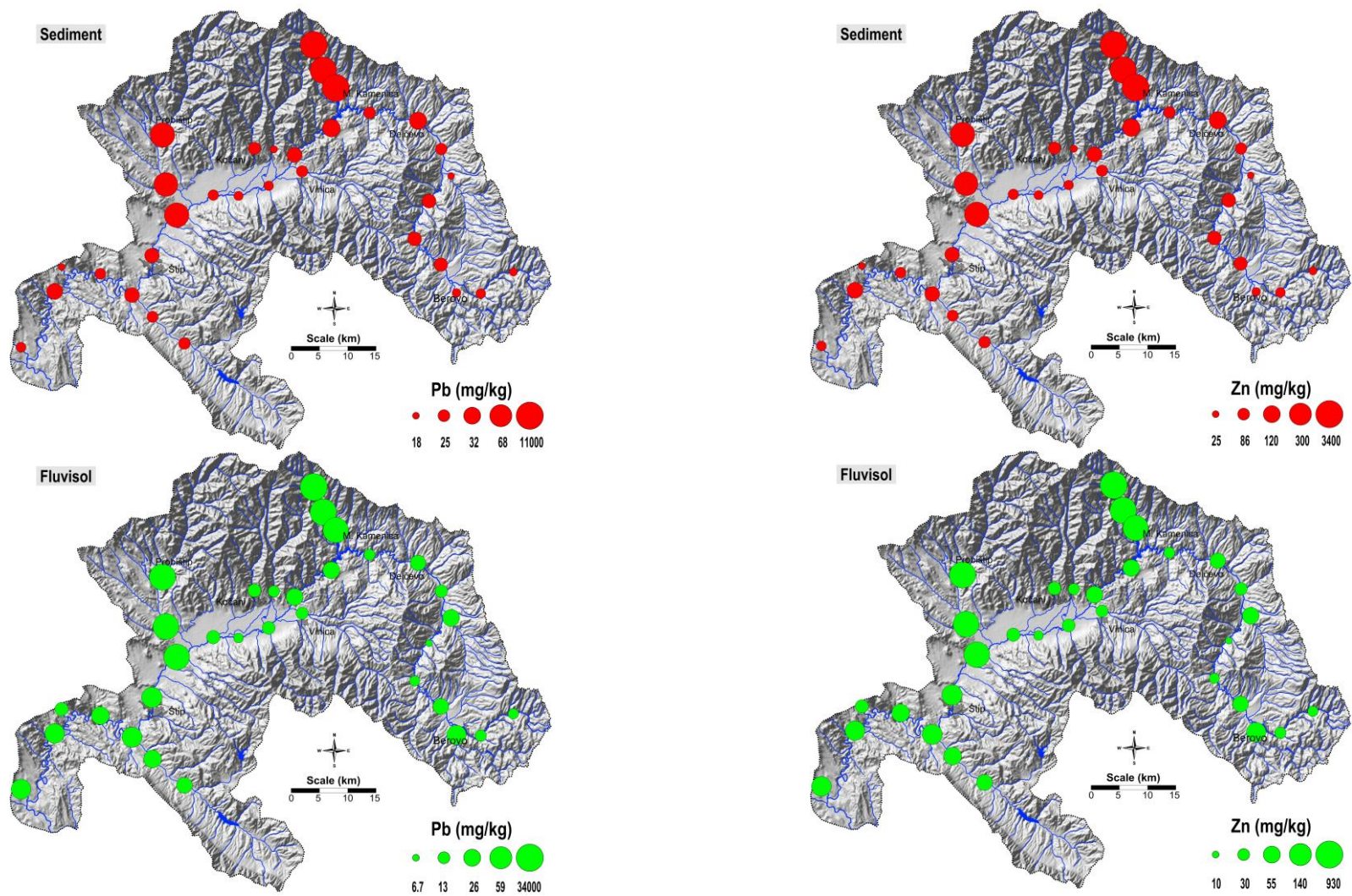


**Сл. 10.** Дистрибуција на елементите од F1: Y-Eu-Lu-Cr-V-La-Gd-Nb-Co-Hf-Zr-Ga-Mg-Fe-Sr-Ta-Sn-Li-Na-Rb-Ni-Ge-Be-Cs во седиментот по течението на р. Брегалница и притоците  
(Притоки: Ратевска Река, Очепалска Река, Каменичка Река, Осојница, Оризарска Река, Кочанска Река, Злетовска Река, Лакавица, Овчеполска Река)



**Сл. 11.** Дистрибуција на елементите од F2: As-W-Ba-Ag-Cu-Tl-Zn-Sb-Mo-In-Cd-Te-Bi-Pb во седиментот по течението на р. Брегалница и притоците  
(Притоки: Ратевска Река, Очепалска Река, Каменичка Река, Осојница, Оризарска Река, Кочанска Река, Злетовска Река, Лакавица, Овчеполска Река)





Сл. 12. Просторна дистрибуција на оловото (лево) и цинкот (десно) во седименти во сливот на р. Брегалница

### 3.3. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од почва

Од вкупно 69 анализирани елементи, за 8 елементи (Au, Hg, Ir, Os, Re, Rh, Ru, Se) содржините се наоѓаат под границата на детекција за применетите аналитички техники. Основната дескриптивна статистика е дадена во Табела 5.

Вредностите за макро-елементите Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, се движат во следниве опсези: 3,0-7,9%; 0,15-24%; 0,96-9,2%; 0,066-7,2; 0,15-5,7%; 0,19-5,9%; 0,084-1,9%, соодветно. Содржината на макро-елементи најчесто се должи на доминантните геолошки формации во подрачјето: Протерозојските шкрилци и гнајсеви, Неогените кластити, пирокластити и вулканити и Палеоген флиш. Споредбена анализа е направена со податоци за содржините на различни хемиски елементи во почви во Европа, дадени од Salminen et al. (2005). Содржините за Al и Fe се пониски во однос на податоците објавени од Salminen et al. (2005), додека за останатите макро-елементи вклучувајќи го и фосфорот и манганот вредностите не покажаа значајни варијации.

Дистрибуцијата на арсенот, е специфично поврзана за стариот вулканизам во западниот регион на испитуваното подрачје (Пробиштип-Кратово). Вредностите за содржината на арсен во површинска и длабинска почва се движат во рангот од 3,2-230 mg kg<sup>-1</sup>. Карактеристичните и потенцијално токсичните содржини на As во почва се најдени во Пробиштипскиот регион (>38 mg kg<sup>-1</sup>). Споредбено со резултатите од Европските истражувања добиен е фактор на збогатување од ER=2,6 (Salminen et al., 2005).

Дистрибуцијата на борот во испитуваното подрачје е поврзана за речните тераси на горниот тек од реката Брегалница, како и речните тераси на нејзините значајни притоки Каменичка и Злетовска Река. Вредностите за содржините на бор во испитуваното подрачје покажуваат висок коефициент на варијација (460) и се во рангот од 0,23-9200 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5).

Дистрибуцијата на бариум слично како и арсенот е поврзана за вулканизмот во испитуваното подрачје. Специфично за бариумот е тоа што неговото природно обогатување е поврзано и со стариот и со младиот вулканизам во испитуваното подрачје. Палеогени вулкански седиментни карпи го претставуваат младиот вулканизам кој се наоѓа дистрибуиран по источната границата на испитуваното подрачје. Неогени пирокластити, претставуваат доминантни геогени формации кои го претставуваат стариот вулканизам во испитуваното подрачје, каде медијаната на Ba изнесува 690 mg kg<sup>-1</sup>. Дистрибуцијата на бариумот е специфично поврзана и со кватерните речни тераси во долниот тек реката Брегалница (B-2).

Вредностите за содржината на бизмут се од 0,005-3,6 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5), со значајно литогено обогатување во кватерните литогени единици во регионот на Каменичка и Злетовска Река од 0,99 mg kg<sup>-1</sup>. Халогените елементи Br и I покажуваат голема сличност во дистрибуцијата во испитуваното подрачје. Двата елемента се специфично врзани за кватерните речни тераси, со содржини: 5,4 и 0,26 mg kg<sup>-1</sup>, соодветно за Br и I (Табела 6). Од друга страна максималните вредности од дистрибуцијата на овие два елементи се добиени во областа на стариот вулканизам во подрачјето.



Табела 5. Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на површинска и длабинска почва

Елемент	ME	X	X (BC)	Md	Min	Max	P <sub>25</sub>	P <sub>75</sub>	S	CV	A (BC)	E (BC)
Ag	mg/kg	0,86	0,74	0,74	0,16	4,9	0,57	0,97	0,043	62	0,22	6,05
Al*	%	5,4	5,5	5,4	3,0	7,9	4,9	5,9	0,062	14	0,47	0,62
As	mg/kg	26	17	18	3,2	230	10	32	2,1	100	-0,00	0,27
B	mg/kg	220	22	19	0,23	9200	12	38	83	460	0,14	6,23
Ba	mg/kg	550	480	500	63	2000	330	710	24	54	0,01	0,16
Be	mg/kg	3,0	2,7	2,8	0,30	9,0	2,0	3,7	0,11	45	0,03	0,54
Bi	mg/kg	0,21	0,13	0,13	0,005	3,6	0,094	0,20	0,027	160	0,07	2,08
Br	mg/kg	3,6	2,5	2,8	0,005	20	1,7	4,4	0,25	86	-0,14	0,50
Ca*	%	2,0	1,2	1,3	0,15	24	0,62	2,4	0,21	130	0,06	-0,33
Cd	mg/kg	0,24	0,13	0,13	0,005	3,9	0,088	0,21	0,035	180	0,07	2,36
Ce	mg/kg	30	27	28	3,6	65	20	39	1,1	47	0,02	0,11
Co	mg/kg	13	11	11	2,1	38	8,5	16	0,52	51	0,01	0,30
Cr	mg/kg	60	47	50	0,001	220	30	77	3,5	72	-0,48	0,65
Cs	mg/kg	3,1	2,3	2,4	0,17	26	1,5	3,5	0,24	98	0,06	1,39
Cu	mg/kg	27	22	22	5,3	140	17	31	1,6	73	-0,01	1,04
Dy	mg/kg	3,2	2,9	2,9	0,50	10	2,2	3,8	0,12	47	0,09	1,44
Er	mg/kg	1,7	1,5	1,6	0,29	5,9	1,2	2,0	0,068	49	0,08	1,55
Eu	mg/kg	0,85	0,78	0,84	0,12	2,3	0,58	1,0	0,030	44	0,06	0,81
Fe	%	3,0	2,7	2,7	0,96	9,2	2,1	3,6	0,11	44	0,00	0,67
Ga	mg/kg	15	15	15	4,3	30	12	19	0,39	32	0,15	1,65
Gd	mg/kg	4,0	3,7	3,8	0,56	11	2,9	4,8	0,13	42	0,09	1,04
Ge	mg/kg	0,96	0,91	0,89	0,10	2,2	0,69	1,2	0,032	41	0,13	1,63
Hf	mg/kg	1,1	0,95	0,94	0,18	4,2	0,64	1,4	0,057	62	0,03	0,87
Ho	mg/kg	0,62	0,55	0,56	0,099	2,1	0,42	0,72	0,024	49	0,08	1,53
I	mg/kg	0,21	0,18	0,18	0,005	0,76	0,11	0,27	0,011	63	0,08	1,05
In	µg/kg	39	22	29	5,0	940	17	39	6,4	210	-0,01	0,81
K	%	2,0	1,4	1,5	0,066	7,2	0,99	2,4	0,12	78	0,01	0,37
La	mg/kg	13	12	12	1,6	42	8,7	18	0,53	50	0,04	0,32
Li	mg/kg	42	32	31	5,4	360	22	51	3,1	92	0,01	1,57
Lu	mg/kg	0,27	0,25	0,25	0,046	0,74	0,18	0,33	0,009	43	0,12	1,60
Mg	%	1,0	0,77	0,77	0,15	5,7	0,51	1,2	0,068	83	0,03	0,61
Mn	mg/kg	900	660	700	180	12000	500	1000	80	110	-0,03	0,81
Mo	mg/kg	0,88	0,66	0,64	0,005	7,5	0,46	0,96	0,071	100	0,22	3,11
Na	%	1,8	1,4	1,5	0,19	5,9	1,0	2,0	0,097	67	-0,00	0,34
Nb	mg/kg	7,8	7,2	7,4	1,7	21	5,6	9,3	0,24	38	0,02	1,05
Nd	mg/kg	15	14	15	1,9	34	10	20	0,54	43	0,04	0,46
Ni	mg/kg	34	22	20	0,005	210	11	39	3,0	110	0,05	0,71
P*	mg/kg	490	430	440	89	2300	330	600	24	61	0,01	0,71
Pb	mg/kg	820	40	26	4,4	46000	17	75	330	510	-0,19	7,64
Pd	mg/kg	0,64	0,49	0,54	0,050	2,3	0,34	0,85	0,036	69	-0,04	-0,49
Pr	mg/kg	3,8	3,4	3,7	0,48	7,8	2,6	4,8	0,13	44	0,04	0,33
Pt	mg/kg	0,22	0,21	0,21	0,039	0,52	0,16	0,27	0,006	36	0,10	0,91
Rb	mg/kg	59	53	57	8,3	150	43	74	2,1	44	0,02	0,39
Sb	mg/kg	5,9	0,53	0,46	0,074	290	0,33	0,95	2,1	450	-0,01	1,09
Sc	mg/kg	17	13	13	1,6	99	9,4	19	1,0	77	-0,01	0,64
Sm	mg/kg	3,3	3,1	3,2	0,43	8,2	2,3	4,3	0,11	42	0,06	0,70
Sn	mg/kg	2,9	2,0	2,0	0,47	45	1,6	2,7	0,33	140	-0,15	3,32
Sr	mg/kg	160	120	110	15	820	72	200	11	87	0,00	0,20
Ta	mg/kg	0,74	0,65	0,68	0,14	2,1	0,52	0,88	0,028	47	0,05	1,83

Елемент	ME	X	X (BC)	Med	Min	Max	P <sub>25</sub>	P <sub>75</sub>	S	CV	A (BC)	E (BC)
<b>Tb</b>	mg/kg	0,57	0,52	0,54	0,088	1,7	0,40	0,67	0,020	44	0,09	1,24
<b>Te</b>	µg/kg	56	38	39	5,0	350	25	63	4,5	100	0,00	0,30
<b>Ti</b>	%	0,40	0,32	0,33	0,084	1,9	0,22	0,51	0,021	67	0,00	0,00
<b>Tl</b>	mg/kg	0,63	0,42	0,40	0,050	14	0,30	0,61	0,096	190	-0,10	2,79
<b>Tm</b>	mg/kg	0,25	0,23	0,23	0,043	0,82	0,17	0,29	0,010	48	0,10	1,74
<b>V</b>	mg/kg	120	96	95	18	390	69	150	6,0	62	0,00	0,65
<b>W</b>	mg/kg	1,3	1,1	1,1	0,15	4,7	0,84	1,5	0,062	59	0,03	1,18
<b>Y</b>	mg/kg	12	11	11	2,1	41	8,5	15	0,49	50	0,12	1,45
<b>Yb</b>	mg/kg	1,7	1,5	1,5	0,29	5,0	1,1	2,0	0,061	46	0,09	1,55
<b>Zn</b>	mg/kg	85	72	68	21	690	52	96	5,8	85	0,46	6,33
<b>Zr</b>	mg/kg	39	31	31	6,8	180	21	47	2,2	71	-0,00	0,79

ME-мерна единица; X-просек; X(BC)-просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Med-медијана; Min-минимум; Max-максимум; P<sub>25-25<sup>th</sup></sub> перцентил; P<sub>75-75<sup>th</sup></sub> перцентил; S-стандардна девијација -кофициент на варијација, A-skewness; E-kurtosis; BC- Воx-Сох трансформирани вредности

**Табела 6.** Дистрибуцијата на елементите во почвата во различни геолошки формации во испитуваното подрачје

Ел.	ME	B-1 (Q)	B-2 (Q)	K-Z (Q)	P-T (Q)	P-C (Ng)	Карактеристични геолошки формации						
							Пир. (Ng)	Флиш (Pg)	Шкрилц (Pz)	Шкрилц (R)	Шкрилц (Pt)	Гнајсеви (Pt)	Гранити (Mz-Pt)
<b>Ag</b>	mg/kg	0,60	0,71	1,6	1,2	0,77	0,82	0,82	0,72	0,64	0,56	0,65	0,76
<b>Al*</b>	%	6,2	6,3	6,5	5,8	5,4	5,8	5,4	4,9	5,4	5,8	5,5	5,3
<b>As</b>	mg/kg	12	9,7	42	30	13	31	25	35	17	14	14	12
<b>B</b>	mg/kg	0,11	0,12	0,45	69	24	7,7	14	18	17	20	32	34
<b>Ba</b>	mg/kg	430	480	900	690	540	690	530	340	310	370	490	480
<b>Be</b>	mg/kg	1,4	1,5	2,5	3,2	2,5	2,9	2,5	2,0	2,5	3,0	3,1	2,9
<b>Bi</b>	mg/kg	0,04	0,076	0,99	0,23	0,12	0,19	0,16	0,11	0,10	0,12	0,16	0,12
<b>Br</b>	mg/kg	0,76	0,92	0,72	5,4	2,2	3,8	3,0	5,1	2,8	2,3	1,8	1,5
<b>Ca*</b>	%	2,0	1,6	1,5	1,6	1,2	1,4	3,1	4,2	0,91	0,99	0,73	0,68
<b>Cd</b>	mg/kg	0,05	0,20	2,0	0,38	0,10	0,25	0,15	0,18	0,09	0,15	0,13	0,11
<b>Ce</b>	mg/kg	28	27	43	43	28	28	34	29	21	24	25	23
<b>Co</b>	mg/kg	9,2	7,3	11	15	9,7	11	14	12	14	9,4	10	8,9
<b>Cr</b>	mg/kg	41	35	37	56	40	22	83	65	53	47	46	32
<b>Cs</b>	mg/kg	1,4	2,0	4,4	3,3	1,9	4,7	2,9	1,3	1,8	2,4	1,8	2,1
<b>Cu</b>	mg/kg	19	18	75	37	18	23	24	21	25	20	24	16
<b>Dy</b>	mg/kg	3,3	2,7	3,4	4,2	2,7	2,9	3,0	2,8	3,0	2,9	2,8	2,5
<b>Er</b>	mg/kg	1,7	1,4	1,7	2,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,7	1,6	1,5	1,3
<b>Eu</b>	mg/kg	0,86	0,69	1,1	1,2	0,75	0,92	0,85	0,72	0,80	0,69	0,71	0,67
<b>Fe</b>	%	3,7	2,6	5,5	3,8	2,3	2,9	2,8	2,3	3,3	2,7	2,7	2,3
<b>Ga</b>	mg/kg	12	11	20	19	14	14	14	12	15	16	16	15
<b>Gd</b>	mg/kg	4,0	3,4	4,7	5,3	3,6	3,7	4,1	3,6	3,6	3,5	3,5	3,2
<b>Ge</b>	mg/kg	0,44	0,48	0,99	1,3	0,86	0,84	0,87	0,79	0,99	0,86	0,94	0,89
<b>Hf</b>	mg/kg	0,58	0,54	0,72	1,7	0,86	1,5	1,1	0,64	0,87	0,77	0,74	0,95
<b>Ho</b>	mg/kg	0,65	0,55	0,64	0,81	0,53	0,55	0,57	0,54	0,59	0,56	0,53	0,47
<b>I</b>	mg/kg	0,03	0,039	0,041	0,26	0,14	0,18	0,23	0,20	0,16	0,13	0,19	0,15
<b>In</b>	µg/kg	19	31	230	54	20	29	16	13	27	25	28	18
<b>K</b>	%	0,22	0,44	0,51	2,1	1,3	1,2	2,0	1,3	0,94	1,7	1,4	1,6
<b>La</b>	mg/kg	12	12	19	18	13	13	15	14	8,8	10	11	10
<b>Li</b>	mg/kg	15	16	29	34	30	27	50	24	31	29	26	31
<b>Lu</b>	mg/kg	0,26	0,23	0,29	0,36	0,23	0,27	0,25	0,23	0,26	0,26	0,24	0,22
<b>Mg</b>	%	0,67	0,51	0,90	0,90	0,68	0,46	1,4	1,1	0,81	0,73	0,67	0,57
<b>Mn</b>	mg/kg	680	640	2000	1300	520	860	710	590	750	590	620	550
<b>Mo</b>	mg/kg	0,24	0,35	1,8	1,4	0,66	1,1	0,57	0,52	0,52	0,57	0,72	0,63

Ел.	МЕ	В-1 (Q)	В-2 (Q)	К-Z (Q)	Р-Т (Q)	Р-С (Ng)	Карактеристични геолошки формации						
							Пир. (Ng)	Флиш (Pg)	Шкрилц (Pz)	Шкрилц (R)	Шкрилц (Pt)	Гнајсеви (Pt)	Гранити (Mz-Pt)
Na	%	2,2	1,3	2,7	1,6	1,4	0,94	1,1	1,1	1,6	1,3	1,6	1,6
Nb	mg/kg	6,0	5,7	6,6	9,1	6,4	7,7	6,9	4,9	7,7	7,4	7,6	6,5
Nd	mg/kg	14	13	20	21	14	15	17	14	12	13	13	12
Ni	mg/kg	11	14	12	31	21	8,7	54	41	19	15	22	12
P*	mg/kg	660	660	750	540	390	740	490	420	460	450	370	300
Pb	mg/kg	20	40	3100	100	28	95	24	54	51	38	58	30
Pd	mg/kg	0,21	0,41	0,60	0,86	0,46	1,0	0,76	0,46	0,35	0,35	0,36	0,39
Pr	mg/kg	3,5	3,3	5,2	5,1	3,4	3,6	4,1	3,6	2,9	3,1	3,3	3,0
Pt	mg/kg	0,07	0,015	0,015	0,29	0,17	0,25	0,22	0,18	0,21	0,22	0,20	0,20
Rb	mg/kg	46	50	94	75	52	59	65	40	37	55	52	53
Sb	mg/kg	0,32	0,39	1,5	0,64	0,55	0,61	0,41	0,86	0,50	0,51	0,56	0,62
Sc	mg/kg	5,4	6,9	8,2	15	11	14	13	12	14	10	16	11
Sm	mg/kg	3,1	2,6	4,0	4,5	3,0	3,2	3,4	3,0	2,9	2,8	2,9	2,7
Sn	mg/kg	1,4	1,4	2,2	2,4	1,8	2,3	2,0	1,8	1,7	2,5	2,5	1,9
Sr	mg/kg	120	120	190	190	110	260	220	170	84	86	78	70
Ta	mg/kg	0,55	0,51	0,59	0,87	0,58	0,78	0,64	0,43	0,64	0,71	0,69	0,61
Tb	mg/kg	0,57	0,49	0,64	0,75	0,50	0,52	0,56	0,51	0,53	0,51	0,50	0,45
Te	µg/kg	18	18	170	76	29	67	39	29	42	48	36	27
Ti	%	0,22	0,21	0,22	0,42	0,28	0,40	0,31	0,28	0,41	0,33	0,30	0,24
Tl	mg/kg	0,18	0,33	0,85	0,60	0,36	0,93	0,42	0,27	0,31	0,41	0,42	0,44
Tm	mg/kg	0,26	0,23	0,27	0,33	0,21	0,23	0,23	0,21	0,24	0,23	0,22	0,19
V	mg/kg	79	64	120	130	79	120	110	100	110	91	90	76
W	mg/kg	0,64	0,87	2,1	1,6	1,0	1,6	1,3	0,71	0,86	1,1	0,98	1,1
Y	mg/kg	14	12	14	16	11	11	12	11	11	11	11	9,1
Yb	mg/kg	1,6	1,4	1,7	2,1	1,4	1,5	1,5	1,4	1,6	1,5	1,4	1,3
Zn	mg/kg	35	76	480	150	58	120	69	54	72	72	77	54
Zr	mg/kg	16	17	21	62	30	50	38	20	27	23	24	30

МЕ-мерна единица; В-1: горен тек на реката Бредалница; В-2: долен тек на реката Брегалница; К-Z-регион на реките Каменичка и Злетовска Река; Р-Т-речна тераса; Р-С-речен седимент; Q-Кватер, Ng-Неоген; Pg-Палеоген; Pz-Палеозоик; R-Рифејски; Pt-Протерозоик; Mz-Pt-Мезозоик-Протерозоик; Пир.-Пирокластити.

Содржините на Cd во површинските и длабинските почви се движат во рангот од 0,005-3,9 mg kg<sup>-1</sup> и медијана 0,13 mg kg<sup>-1</sup>, споредбено со податоците дадени од Salminen et al. (2005), медијаните не покажуваат значајна варијабилност (0,145 mg kg<sup>-1</sup>, за Европските почви). Дистрибуцијата на Cd е поврзана за рудничките и флотационите активности и Pb-Zn и Cu минерализацијата во областа на М. Каменица, с. Злетово, Пробиштип и с. Бучим. Вредностите за содржината на Cd не покажуваат голема варијабилност во различните под-региони во испитуваното подрачје (Табела 6). Рангот на вредности е од 2,1-38 mg kg<sup>-1</sup> и медијана 11 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5).

Дистрибуцијата на Co е специфично поврзана за Кватерниот седимент на речните тераси (15 mg kg<sup>-1</sup>), и тоа во горниот тек на река Брегалница и делумно и во долниот тек. Одредено влијание на дистрибуцијата на Co е најдено во областите на Палеозојски флиш и Рифејски шкрилци, 14 mg kg<sup>-1</sup>.

Специфичноста на подрачјето секако се должи на одредени процеси поврзани со големи деструктивни влијанија на основните литогени формации. Ова секако се покажа во дистрибуцијата на As, Ba, Bi, Cu, и секако и кај Cs. Дистрибуцијата на цезиумот е специфично поврзана со Палеогениот вулканизам од Кратово-Злетово литолошката зона (Табела 6).

Природната дистрибуција на цезиумот во испитуваното подрачје е претставено со рангот на содржини од 0,17-26 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5). Компаративната споредба со Европските податоци укажува на тоа дека вулканизмот влијае на многу повисоки вредности на Cs во Европа, со медијана за површинските почви од 3,71 mg kg<sup>-1</sup> и максимална вредност од 69,1 mg kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

Содржините на бакар во испитуваното подрачје се од 5,3 до 140 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 24). Медијаната за Cu од 22 mg kg<sup>-1</sup>, е повисока од соодветната вредност за почвите во Европа (13 mg kg<sup>-1</sup>), како што е дадено од Salminen et al. (2005). Дистрибуцијата на бакарот е специфична за подрачјето на Боров Дол-Дамјан блокот и специфичната Су-минерализација во околината на рудникот Бучим. Статистичката анализа на содржините на бакар, зависно од дистрибуцијата во различни литогени формации, покажува специфично природно обогатување на бакар (медијана 75 mg kg<sup>-1</sup>) во областа на Каменичка и Злетовска Река (K-Z, Табела 6).

Галиумот и германиумот покажуваат сличности во дистрибуцијата во целото испитувано подрачје, главно поврзани за речните тераси (Табела 6). Медијаните и за двата елемента значајно не варираат од соодветните вредности објавени од Salminen et al. (2005). По целото течение на реката Брегалница, природно обогатените содржини на овие два елемента (вредности >20 mg kg<sup>-1</sup> и >1,3 mg kg<sup>-1</sup>), се среќаваат на подрачја на Кватерен алувиум, на речните тераси, како и во подрачје на неогени кластити и делумно пирокластити. Елементот хафниум е еден од елементите кој специфично е врзан за стариот вулканизам (Неогени пирокластити и вулканити) во подрачјето. Како што може да се види во Табела 6, повисоките содржини од овој елемент се наоѓаат во области на Рифејски шрилци (>1.8 mg kg<sup>-1</sup>). Рангот на вредности за Hf (0,18-4,2 mg kg<sup>-1</sup>), укажува на неспецифична дистрибуција на овој елемент во испитуваното подрачје, споредбено со дистрибуцијата на овој елемент со почви од цела Европа (<0.2-21,2 mg kg<sup>-1</sup>).

Индиумот во испитуваното подрачје е распространет во содржини од 0,005-0,94 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5). Деведесетиот перцентил на вредности од дистрибуцијата на овој елемент се наоѓа во области на Pb-Zn минерализација (K-Z, Табела 6), поврзани за стариот (Неоген) и младиот (Палеоген) вулканизам во подрачјето.

Во долниот тек на реката Брегалница (B-2) се добиени содржини на литиум >68 mg kg<sup>-1</sup>, додека целото подрачје на сливот на реката Брегалница се карактеризира со содржини на Li од 5,4 до 360 mg kg<sup>-1</sup>. Слично како литиумот се однесува и манганот, чија дистрибуција е поврзана со Pb-Zn минерализација по течението на реките Злетовска и Каменичка, како и на речните тераси во горниот тек од реката брегалница (B-1, Табела 6).

Содржните на Mn подрачјето на сливот на реката Брегалница се од 0,018-1,2 % (Табела 5). Молибденот е во групата на елементи кои се поврзани со стариот и новиот вулканизам во подрачјето. Во подрачјето на Неогениот вулканизам, кој претставува дел од Кратово-Злетово дистриктот (блок), и во областа на новиот вулканизам (Палеоген) се најдени содржини на Mo од 1,5-7,5 mg kg<sup>-1</sup>.

Ниобиумот (Nb) во средината најчесто се среќава во минерали кои содржат тантал, што секако се покажа и во дистрибуцијата на овие елементи во регионот на сливот на реката Брегалница. Нивната дистрибуција е поврзана доминантно на речните тераси (медијани за Nb=9,1 mg kg<sup>-1</sup> и за Ta=0,87 mg kg<sup>-1</sup>, Табела 6). Содржината на овие елементи во површински и длабински почви е во рангот од 1,7-21 mg kg<sup>-1</sup> за Nb 0,14-2,1 mg kg<sup>-1</sup> за Ta (Табела 5).

Содржината на Ni во почвите се среќава во рангот од 0,005-210 mg kg<sup>-1</sup>. Компаративната анализа со медијаните вредности за содржината на Ni (20 mg kg<sup>-1</sup>) во почви од целата територија на Европа (18 mg kg<sup>-1</sup>) покажува не сигнификантна

варијабилност. Дистрибуцијата на никелот е интензивно изразена во долниот тек од сливот на реката Брегалница, со медијана од  $31 \text{ mg kg}^{-1}$  на речните тераси, поврзана за Палеоген флиш и Протеозојски шкрилци (Табела 6).

Испитуваното подрачје, лежи на дел од Кратово-Злетово и Тораница-Саса рудничките области, од двете страни на Осоговскиот масив. И двете области лежат на метаморфни и вулкански карпи со потекло од Терциерот. Pb-Zn минерализацијата, во оваа област влијае карактеристично на дистрибуцијата на овие два елементи во пошироката област. Содржината на оловото во целото испитувано подрачје е од  $4,4$  до  $46000 \text{ mg kg}^{-1}$  (Табела 5). Висока варијабилност е добиена во дистрибуцијата на податоците за оловото, што потврдува и голема разлика во вредноста за просекот ( $820 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и медијаната ( $40 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Споредено со податоците дадени од Salminen et al. (2005) медијаната за Pb е  $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , нема значајна варијација. Но изолираните подрачјата на Каменичка Река (Саса-рудничка околина) и Злетовска река (Злетово-рудничка околина), добиена е медијана за содржината на олово од  $3100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Табела 6). Дистрибуцијата на оловото е поврзана и во областите на Неогените пирокластити, со медијана на изолираните примероци лоцирани на овие геолошки формации од  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Табела 6).

За цинкот се добиени вредности за содржините во почвите од  $21$  до  $690 \text{ mg kg}^{-1}$ , и медијана  $68 \text{ mg kg}^{-1}$ , што е за  $1,3$  пати повисока од Европскиот просек (Salminen et al., 2005). Скоро идентична е дистрибуцијата на овој елемент со оловото, што најверојатно се должи на двете големи области со доминантна Pb-Zn минерализација во регионот на Каменичка и Злетовска река, со медијана од  $480 \text{ mg kg}^{-1}$  (K-Z, Табела 6) и повторно влијанието на стариот вулканизам, каде е добиена медијана од  $120 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Паладиумот е претставник на платинската група на елементи. Во испитуваното подрачје се содржи во почвите од  $0,005$ - $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (Табела 5). Дистрибуцијата на овој елемент е поврзана доминантно за неогените пирокластити, со највисока медијана од сите примероци во овие области ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , Табела 6). Овој елемент најчесто е во слободна форма или врзан за елементите од платинската група (Pt, Ru, Ir), а многу често се наоѓа во врзана форма и во минерални депозити на Cu и Ni (QI et al., 2003).

Платината слично како и паладиумот е поврзана за неогените пирокластите, но не толку изразено како кај паладиумот. Содржините на платина во испитуваното подрачје се движат од  $0,039$ - $0,52 \text{ mg kg}^{-1}$  (Табела 5). Деведесет перцентилниот дел од дистрибуцијата на содржините на платина ( $>0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ ), во поширока зона се распоредени во Кочанската котлина, односно на речните тераси на средниот тек на реката Брегалница.

Рубидиумот е елемент кој често се среќава во животната средина, а во сливот на реката Брегалница содржината на Rb во почвите е во рангот од  $8,3$ - $150 \text{ mg kg}^{-1}$ . Во испитуваното подрачје Rb-дистрибуцијата е поврзана со Кватерните седименти во регионот на Злетовска река (медијана на примероци од тој подрегион  $94 \text{ mg kg}^{-1}$ ), помалку изразена е дистрибуцијата поврзана на речните тераси по целиот Брегалнички слив.

Антимонот во средината може да се сретне и во слободна форма но најчесто е врзан во форма на сулфид. Многу често овој елемент се среќава во асоцијација со тешките метали. Во испитуваното подрачје содржините на Sb во почвата се од  $0,074$ - $290 \text{ mg kg}^{-1}$  и медијана од  $0,46 \text{ mg kg}^{-1}$ . Споредено со дистрибуцијата на Sb во Европски почви ( $0,60 \text{ mg kg}^{-1}$ ) медијаната е пониска за испитуваното подрачје. Што се однесува до рангот на вредности природно обогатување се јавува во области Палеозојски шкрилци (медијана на вредности  $0,86 \text{ mg kg}^{-1}$ ), со сигнификантна разлика во однос на останатите геолошки формации F-вредност од  $2,55$  (Табела 6).

Повисоките вредности ( $P_{90}$  од 7,2–290 mg kg<sup>-1</sup>) се добиени во регионот на Каменичка и Злетовска Река, поврзано за Pb-Zn минерализацијата, како и во регионот на рудникот Бучим, поврзан за Cu-минерализацијата.

Скандиумот најчесто се среќава во области на наоѓање на ретките земјени елементи, иако самиот не може да се нарече редок земјен елемент, затоа што неговата дистрибуција е во рангот од 16-54 mg kg<sup>-1</sup> за Европа, а во светот е во рангот од 18-25 mg kg<sup>-1</sup> (Bowen, 1979; Salminen et al., 2005). Дистрибуцијата на Sc во сливот на реката Брегалница е доминантно врзан за речните тераси во горниот тек од реката (B-1, Табела 6). Геолошките формации за кои најверојатно е поврзана дистрибуцијата на скандиумот се Протерозојските гнајсеви и Палеогени шкрилци (со медијани 16 и 14 mg kg<sup>-1</sup>).

Калајот во средината најчесто се среќава во асоцијација со Bi, Ge, Pb, Zn, како што е дадено од Alloway (2012). На сличен начин се однесува и во испитуваното подрачје (од 0,47-45 mg kg<sup>-1</sup>), доминантно поврзан за областите на руднички активности со добиени сигнификантно значајни медијани од 2,2 mg kg<sup>-1</sup>, и 2,4 mg kg<sup>-1</sup>, за речните тераси по текот на р. Брегалница, односно по текот на Злетовска и Каменичка река (Табела 6). Повисоки содржини на Sn во почвата (>3,3 mg kg<sup>-1</sup>), се наоѓаат и во околината на рудникот Бучим. Дистрибуцијата на стронциум (од 15 до 820 mg kg<sup>-1</sup>), е поврзана за речните тераси на реката Злетовска, односно сигнификантно е поврзана со Неогените пирокластити (медијана 260 mg kg<sup>-1</sup>) и Палеогениот флиш, со медијана на примероците од 220 mg kg<sup>-1</sup> (во долниот тек од р. Брегалница, B-2), односно со стариот вулканизам во целото подрачје.

Танталот најчесто во природата се среќава во асоцијација со ниобиумот (VanLoon, 2000). Во испитуваното подрачје танталот се среќава во содржини од 0,14-2,1 mg kg<sup>-1</sup>. Слично како и ниобиумот дистрибуцијата на овој елемент е поврзана доминантно за речните тераси (како што е случајот и со Ga и Ge) каде настанува нивното концентрирање на речниот алувиум со текот на времето (медијана 0,87 mg kg<sup>-1</sup>). Од друга страна телурот пак се приклучува кон групата на елементи (Ba, Bi, Cd, Cs, In, Li, Mo) кои се сигнификантно поврзани за Неогените пирокластити (67 µg kg<sup>-1</sup>) и Палеогените вулкански седименти карпи (39 µg kg<sup>-1</sup>).

Талиумот во почвите се содржи од 0,050-14 mg kg<sup>-1</sup> и медијана од 0,40 mg kg<sup>-1</sup>, слично на податоците добиени од Salminen et al. (2005). Дистрибуцијата на талиумот во сливот на р. Брегалница е сигнификантно поврзана за стариот (медијана 0,93 mg kg<sup>-1</sup>) и новиот вулканизам (Неогените пирокластити, вулкани, Палеогениот флиш и вулкански седиментни карпи).

Содржините на ванадиум во сливот на р. Брегалница се движат од 18-390 mg kg<sup>-1</sup> и медијана (Табела 5). Неговото природно концентрирање во испитуваното подрачје настанува на речните тераси (медијаната изнесува 130 mg kg<sup>-1</sup>).

Волфрамот во средината најчесто се среќава во асоцијација со минералите на железо, манган и калциум (Dudka et al., 1997). Многу слично на дистрибуцијата на железото, дистрибуцијата на волфрамот е поврзана делумно со Неогените пирокластити и Палеогениот флиш (медијани 1,6 и 1,3 mg kg<sup>-1</sup>), а делумно со Протерозојските шкрилци и гранити (медијана 1,1 mg kg<sup>-1</sup>). Итриумот (Y) многу често се среќава во минералите на ретките земјени елементи, заради што често и бил сметан за редок елемент. Во испитуваното подрачје содржините на Y во почвата се движат од 2,1-41 mg kg<sup>-1</sup> и медијана од 11 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5). Дистрибуцијата на циркониумот доминантно е поврзана за Неогените пирокластити (62 mg kg<sup>-1</sup>) и на речните тераси (50 mg kg<sup>-1</sup>) во долниот тек на р. Брегалница (B-2, Табела 6). Содржината на циркониумот варира од 6,8 до 180 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 5).

Дистрибуцијата на двете групи на лантаниди (La-Gd и Eu-Lu) е специфично поврзана за речните тераси, каде и може да се очекува нивно долготрајно концентрирање со наносите на седимент со текот на времето.

Примената на факторната анализа ги издвои следниве факторните асоцијации за содржините на елементите во површинска и длабинска почва се следниве: F1 (Ti, Eu-Lu, Y, Fe, Sc, V, Nb, Co, La-Gd, Ga, Ge, Cu); F2: (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te); F3: (Rb, K, W, Ba, Ta, Tl); F4: (Zr, Hf, Br, Pd, Sr, As); F5: (Ni, Mg, Cr); F6: (B, Na).

**Фактор 1 (F1)** претставува геохемиска асоцијација на елементите Ti, Eu-Lu, Y, Fe, Sc, V, Nb, Co, La-Gd, Ga, Ge, Cu, со вкупна внатрешна варијабилност од 21,7% и E-вредност за значајност на факторот од 12,9 (доминантна геохемиска асоцијација). Како што може да се види од сл. 13, значајна разлика помеѓу дистрибуциите на овие елементи во области на различни геолошки формации скоро и да нема. Ова укажува на тоа дека дистрибуцијата на овие елементи во која спаѓаат и ретките земјени елементи се должи на нивното долготрајно наталожување и носење со речните седименти по сливот на р. Брегалница. Карактеристична депозиција на овие елементи се забележува во горниот тек од р. Брегалница како и во Кочанската Котлина (сл. 13).

**Фактор 2 (F2: Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te)** асоцијација која доминантно е дистрибуирана по речните тераси на Каменичка и Злетовска река, каде Pb-Zn минерализација е експлоатирана со руднички активности (рудниците Злетово и Саса). Неогените пирокластички кои го претставуваат стариот вулканизам во испитуваното подрачје, имаат влијание на дистрибуцијата на елементите од оваа геохемиска асоцијација. Оваа геохемиска асоцијација на елементите претставува антропоген белег на подрачјето. Доминантна депозиција се јавува во блиските околии на рудниците Бучим, Злетово и Саса (сл. 14).

**Фактор 3 (F3: Rb, K, W, Ba, Ta, Tl)** ги асоцира елементите чија што депозиција примарно е поврзана за стариот и новиот вулканизам во подрачјето (сл. 15). За сите елементи вредностите за содржините од деведесетиот перцентил добиваат високо оптоварување во областите на Неогените пирокластички и Палеогениот флиш и седиментни карпи. Во долниот тек од р. Брегалница се среќаваат од P<sub>75</sub> до P<sub>90</sub> од дистрибуцијата на содржините на овие елементи. Највисоки оптоварувања на оваа геохемиска асоцијација е добиена за елементите Rh (0,87) и K (0,78), како типични маркери на стариот и новиот вулканизам во подрачјето.

**Фактор 4 (Zr, Hf, Br, Pd, Sr, As)** специфична асоцијација на елементите, која е со изолирана дистрибуција во области на Неогените кластички, пирокластички и вулканични. На овој начин оваа група на елементи претставуваат главни геогени маркери на стариот вулканизам, претставен во Кратово-Злетово дистриктот (блок), (сл. 16). Овој фактор се карактеризира со намалена варијабилност во оптоварувањата на поединечните елементи кои ја чинат асоцијацијата. Вредностите за оптоварувањата се од 0,59 за арсен до 0,76 за циркониум. Вкупната варијабилност на факторот изнесува 12%.

**Фактор 5 (Ni, Mg, Cr)** опфаќа 9,7% од вкупната варијабилност на факторните групи. Оптоварувањата на трите елементи се значително високи и тоа Ni (0,89), Mg (0,82) и Cr (0,80). Дистрибуцијата на оваа геогена асоцијација на елементи е специфично поврзана за геологијата на подрачјето со доминантна корелација со Палеогениот флиш и палеозојски шкрилци. На овој начин Ni-Mg-Cr асоцијацијата претставува типичен геоген маркер на подрачјето со толку висока изразеност но со висока стабилност на содржините на елементите поврзани за споменатите геолошки формации (сл. 17).

**Фактор 6 (B, Na)** претставува геохемиска асоцијација на бор и натриум со доминантност на борот во асоцијацијата со оптоварување од 0,82, во споредба со Na со оптоварување и 0,67. Иако најмалку изразен фактор, сепак оваа геохемиска асоцијација е поврзана со геолошката структура на подрачјето.

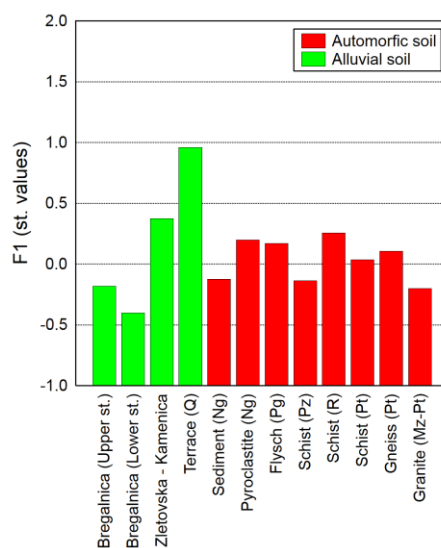
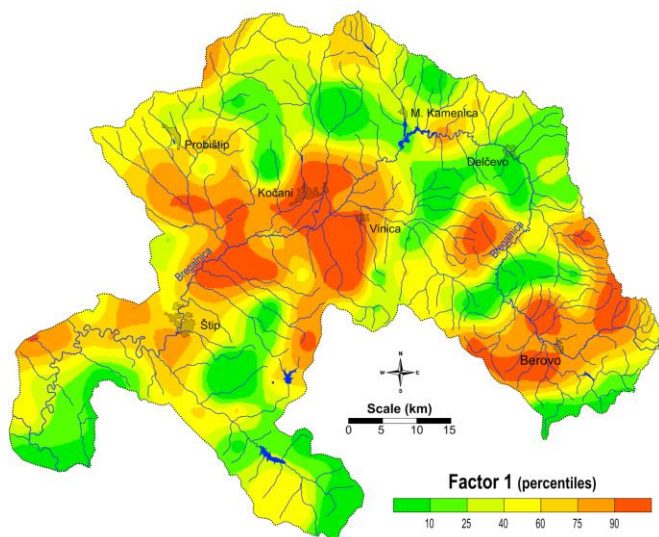
Доминантни геолошки формации на кои се среќаваат содржини од овие елементи ( $>P_{90}$ ), се во области на Протерозојски гнајсеви и Мезозојски и Полазојски гранити (сл. 18). Оваа геохемика асоцијација како и F1, F2, F3 и F4, се среќава на Кватерните речни тераси во горниот тек на реката Брегалница (сл.18-десно).

**Табела 7.** Матрица на фактори на оптоварување-факторна анализа (ФА) за анализираните елементи во примероци почва

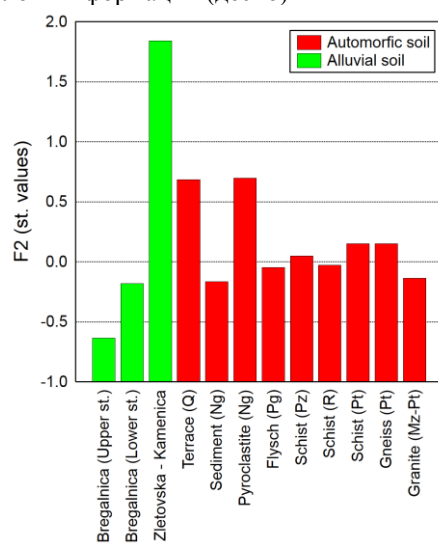
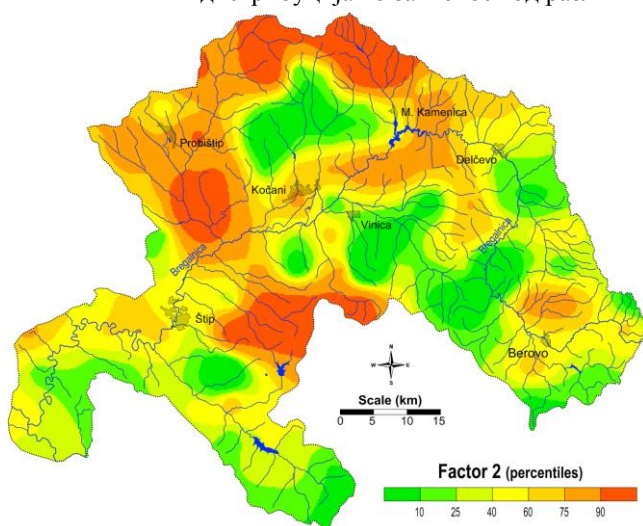
Елемент	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Comm
Ti	<b>0,90</b>	0,01	-0,01	0,14	0,20	0,00	86,4
Eu-Lu	<b>0,81</b>	0,04	0,33	0,15	0,15	0,05	81,6
Y	<b>0,78</b>	0,01	0,29	0,12	0,28	-0,08	79,2
Fe	<b>0,78</b>	0,27	0,04	0,29	0,31	0,09	86,6
Sc	<b>0,75</b>	0,01	-0,15	0,05	0,20	0,15	64,5
V	<b>0,74</b>	0,18	0,11	0,22	0,30	-0,05	73,6
Nb	<b>0,68</b>	0,02	0,49	0,19	-0,08	0,25	80,8
Co	<b>0,66</b>	0,21	-0,04	0,25	<b>0,59</b>	-0,01	89,4
La-Gd	<b>0,65</b>	0,14	<b>0,52</b>	0,20	0,22	-0,12	81,3
Ga	<b>0,63</b>	0,33	0,37	0,10	-0,01	0,43	84,6
Ge	<b>0,61</b>	0,10	0,23	0,17	0,04	0,46	67,3
Cu	<b>0,57</b>	<b>0,55</b>	0,06	0,17	0,37	0,00	79,9
Pb	-0,01	<b>0,85</b>	0,15	0,01	-0,10	0,01	76,2
Sb	0,03	<b>0,80</b>	0,21	-0,09	0,02	-0,11	71,2
Cd	0,05	<b>0,78</b>	0,13	0,28	0,20	0,07	75,1
Sn	0,17	<b>0,69</b>	0,52	-0,14	0,06	0,13	81,4
Zn	0,44	<b>0,66</b>	0,12	0,33	0,02	-0,11	76,6
Te	0,12	<b>0,57</b>	0,08	<b>0,52</b>	-0,01	0,16	64,0
Rb	0,10	0,18	<b>0,87</b>	0,21	0,00	0,03	84,1
K	0,02	0,20	<b>0,78</b>	-0,05	0,26	0,14	73,8
W	0,17	0,26	<b>0,66</b>	0,29	-0,10	-0,10	63,7
Ba	0,21	0,29	<b>0,62</b>	0,33	-0,19	-0,01	65,7
Ta	<b>0,58</b>	0,00	<b>0,61</b>	0,14	-0,16	0,19	78,7
Tl	0,01	0,44	<b>0,57</b>	0,37	-0,26	-0,04	72,4
Zr	0,19	-0,08	0,36	<b>0,76</b>	-0,02	0,22	80,0
Hf	0,24	-0,08	0,40	<b>0,72</b>	-0,09	0,26	81,6
Br	0,13	0,18	-0,19	<b>0,71</b>	0,06	0,33	71,0
Pd	0,19	0,11	0,25	<b>0,69</b>	0,09	-0,20	63,6
Sr	0,23	0,09	0,24	<b>0,67</b>	0,23	-0,40	78,6
As	0,30	0,35	0,09	<b>0,59</b>	0,22	-0,24	67,9
Ni	0,21	-0,01	0,05	0,02	<b>0,89</b>	-0,06	85,2
Mg	0,27	0,06	-0,02	0,11	<b>0,82</b>	0,08	75,9
Cr	0,41	-0,02	-0,11	-0,03	<b>0,80</b>	0,07	82,3
B	-0,05	-0,02	0,02	0,13	0,06	<b>0,82</b>	69,9
Na	0,35	0,00	0,09	-0,10	0,01	<b>0,67</b>	58,9
<b>Варијабилност (%)</b>	<b>21,7</b>	<b>12,6</b>	<b>13,3</b>	<b>12,0</b>	<b>9,7</b>	<b>6,5</b>	<b>75,8</b>
<b>E-вредност</b>	12,9	4,71	2,99	2,47	1,43	1,97	

F1-оптоварувања за Фактор 1; F2-оптоварувања за Фактор 2; F3-оптоварувања за Фактор3; F4-оптоварувања за Фактор 4; F5-оптоварувања за Фактор 5; F6-оптоварувања за Фактор 6; Comm-Комуналност; E-Eingene-вредност

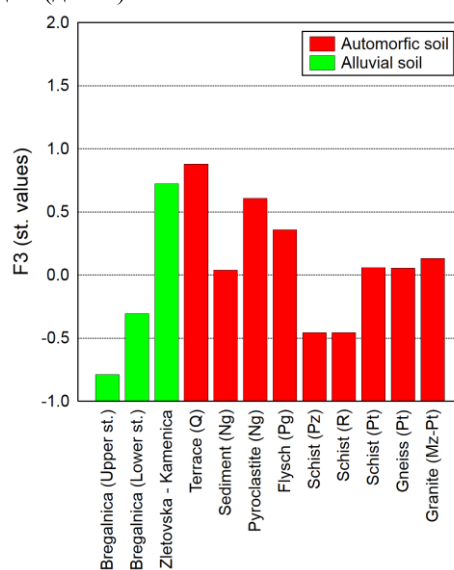
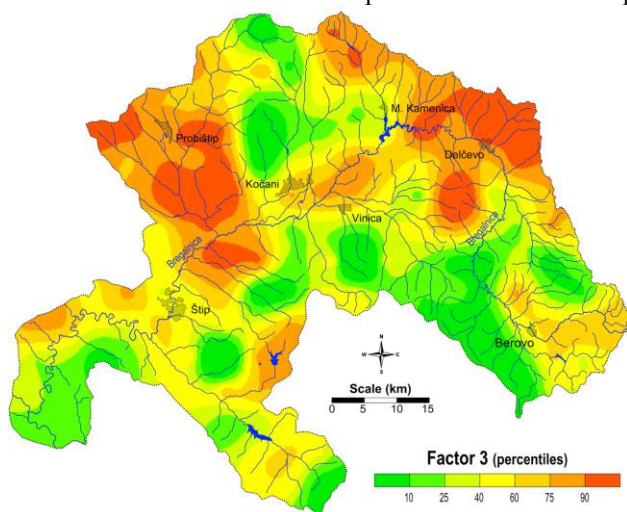




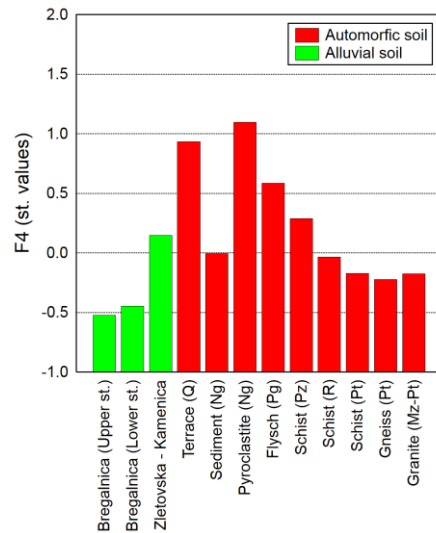
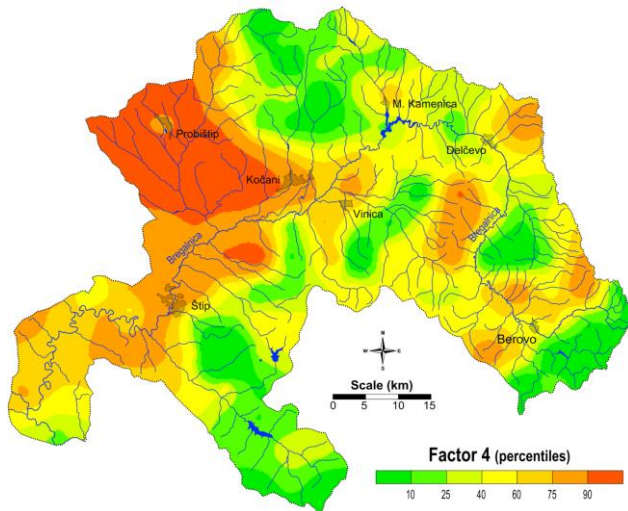
Сл. 13. Просторна дистрибуција на F1: (Ti, Eu-Lu, Y, Fe, Sc, V, Nb, Co, La-Gd, Ga, Ge, Cu) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



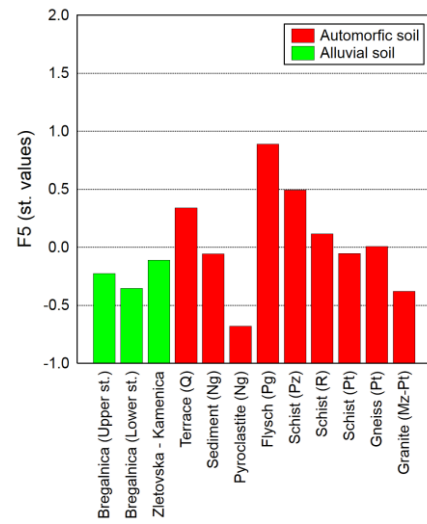
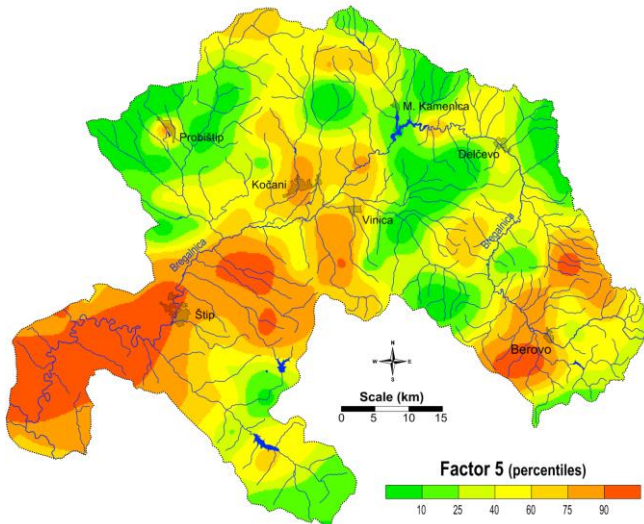
Сл. 14. Просторна дистрибуција на F2: (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



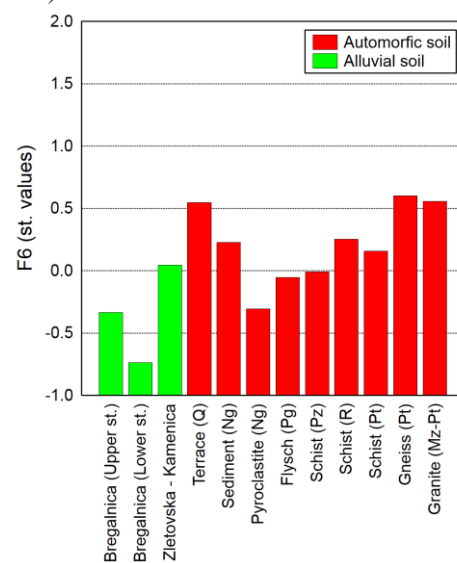
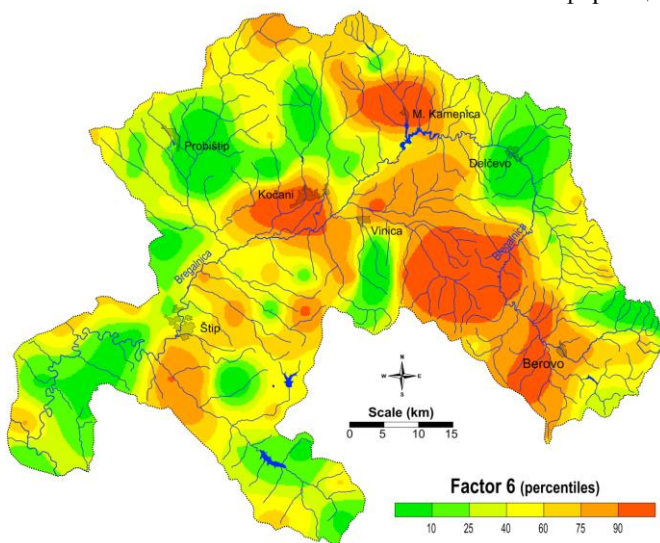
Сл. 15. Просторна дистрибуција на F3: (Rb, K, W, Ba, Ta, Tl) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 16. Просторна дистрибуција на F4: (Zr, Hf, Br, Pd, Sr, As) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 17. Просторна дистрибуција на F5: (Ni, Mg, Cr) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 18. Просторна дистрибуција на F6: (B и Na) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

### 3.4. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци мов

Вредностите за содржината на вкупно 53 хемиски елементи е процесирани со примена на основна дескриптивна статистика (Табела 8). Од основната матрица со дескриптивната статистика на анализираниите елементи може да се види дека покрај нетрансформираниите вредности, статистичка анализа е направена и на Вох-Сох трансформирани вредности (Табела 8).

Дистрибуцијата на макроелементите Al, Ca, Fe, K, Mg и P е во рангот на вредностите карактеристични за ваков вид на примероци. Високата матрична содржина која потекнува од композитноста на растителното ткиво, понекогаш може да интерферира на реалните вредности за атмосферската дистрибуција на овие елементи. Соодветно, медијаните за овие елементи се 0,27; 0,94; 0,26; 0,22; 0,17; 0,14 % (Табела 29). Споредено со податоци, објавени од Barandovski et al. (2013) и Harmens et al. (2013) за целата територија на Р. Македонија и за територијата за Европа нема значајна варијација за овие елементи.

Дистрибуцијата на останатите елементи секако се должи на одредени природни феномени (геологија на подрачјето, ветрови, дождови, антропогени активности и сл.), како што соопштува Market (2007). Среброто е во рангот на 0,005-1,1 mg kg<sup>-1</sup>, со медијана од 0,038 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 8). Медијаната за арсенот (0,47 mg kg<sup>-1</sup>) споредена со податоци од Европскиот извештај објавен од Harmens et al. (2013) е значително помала во однос на целата територија на Р. Македонија. Природното концентрирање на арсенот се јавува во области на Неогени пирокластички, како претставници на стариот вулканизам во подрачјето.

Содржината на борот во примероците на мов е во рангот на 1,8-59 mg kg<sup>-1</sup> и медијана 13 mg kg<sup>-1</sup>. Депозицијата на борот во испитуваното подрачје преку атмосферската дистрибуција може е утврдена во области на Неогените пирокластички (медијана 19 mg kg<sup>-1</sup>) Палеогениот флиш (медијана 20 mg kg<sup>-1</sup>). Бариумот во примероците мов се содржи од минимални 14 до максимални 350 mg kg<sup>-1</sup>. Слично на бариумот се однесува и берилиумот со содржини од 30-350 mg kg<sup>-1</sup> и медијана 96 mg kg<sup>-1</sup>. Речните тераси претставуваат природно изобилство на овие елементи (130 mg kg<sup>-1</sup>) и во областите на Неогените пирокластички. Бизмутот е многу малку застапен како матричен елемент, затоа следењето на овој елемент во ткивото на мововите дава реална слика за негова дистрибуција во подрачјето. Рангот на вредности се движи од 0,005-1,9 mg kg<sup>-1</sup>, со доминантна дистрибуција во области на Неогените пирокластички (медијана 0,054 mg kg<sup>-1</sup>). Дистрибуцијата на содржините на Br во атмосферата во подрачјето на сливот на р. Брегалница, се движат од 0,14-15 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 8). Кадмиумот е метал кој во атмосферата се дистрибуира најчесто со фината прашина емитирана во рудничките околии. Во испитуваното подрачје содржините на Cd се во рангот на 0,032-2,2 mg kg<sup>-1</sup>, споредено со целата територија на Р. Македонија (медијана 0,22 mg kg<sup>-1</sup>), овој елемент има намалени содржини во дистрибуција (Barandovski et al., 2013; Harmens et al., 2013).

Кобалтот како елемент кој во ткивото на мов се среќава во траги, во испитуваното подрачје се движи од 0,31-4,0 mg kg<sup>-1</sup>. Слично како кобалтот се однесуваат и другите елементи во траги, како на пример Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, I, La, Lu, Mo, Nd, Sm, Sn, Tb, Yb.

Табела 8. Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на мов

Елемент	ME	X	X(BC)	Med	Min	Max	P <sub>25</sub>	P <sub>75</sub>	S	CV	A(BC)	E(BC)
Al*	%	0,33	0,27	0,27	0,080	1,5	0,18	0,42	0,018	67	0,19	-0,35
Ag	µg/kg	75	37	38	5,0	1100	24	55	12	200	-0,14	1,51
As	mg/kg	0,70	0,48	0,47	0,05	4,4	0,29	0,86	0,058	100	-0,02	0,46
B	mg/kg	15	13	13	1,8	59	8,1	19	0,82	67	0,03	-0,20
Ba	mg/kg	57	48	46	14	350	37	66	3,4	71	0,07	1,16
Be	µg/kg	120	95	96	30	530	64	150	6,2	65	-0,04	-0,43
Bi	µg/kg	63	32	35	5,0	1900	20	51	14	270	-0,16	1,68
Br	mg/kg	2,2	1,3	1,1	0,14	15	0,72	2,4	0,20	110	0,02	-0,38
Ca*	%	0,96	0,95	0,94	0,29	2,1	0,77	1,1	0,026	33	0,41	0,74
Cd	µg/kg	170	82	80	32	2200	60	120	25	190	0,09	-0,14
Ce	mg/kg	4,6	3,6	3,6	0,93	24	2,3	5,9	0,29	75	0,05	-0,49
Co	mg/kg	1,3	1,0	1,1	0,31	4,0	0,65	1,6	0,067	64	0,03	-0,70
Cr	mg/kg	5,8	4,2	4,3	0,85	32	2,5	6,4	0,44	91	0,04	-0,08
Cs	mg/kg	0,48	0,27	0,27	0,057	5,1	0,16	0,49	0,052	130	0,03	-0,49
Cu	mg/kg	7,8	4,5	4,4	2,2	240	3,7	5,8	1,8	270	0,13	0,21
Dy	mg/kg	0,46	0,37	0,38	0,079	1,7	0,23	0,60	0,027	70	-0,02	-0,38
Er	mg/kg	0,23	0,18	0,19	0,041	0,87	0,12	0,30	0,013	70	-0,03	-0,31
Eu	µg/kg	110	84	85	22	390	50	130	5,9	68	-0,04	-0,60
Fe	%	0,30	0,25	0,26	0,077	1,2	0,15	0,39	0,016	65	0,18	-0,56
Ga	mg/kg	1,1	0,90	0,93	0,28	5,0	0,62	1,3	0,060	66	0,01	-0,36
Gd	mg/kg	0,61	0,48	0,50	0,11	2,6	0,29	0,76	0,036	72	-0,01	-0,47
Ge	µg/kg	28	25	25	11	91	18	34	1,1	49	-0,09	-0,40
Hf	µg/kg	47	37	36	5,0	340	27	49	3,5	90	-0,14	2,70
Ho	µg/kg	90	73	74	16	340	47	120	5,2	69	-0,05	-0,32
I	µg/kg	100	92	91	38	260	75	130	3,1	37	-0,08	-0,38
K	%	0,22	0,22	0,22	0,067	0,66	0,18	0,25	0,006	34	0,45	3,45
La	mg/kg	2,2	1,7	1,7	0,42	14	1,0	2,8	0,16	87	0,03	-0,42
Li	mg/kg	3,1	2,5	2,6	0,70	20	1,7	3,8	0,20	75	0,03	-0,22
Lu	µg/kg	31	25	26	5,0	120	16	41	1,7	70	-0,08	-0,14
Mg	%	0,17	0,16	0,17	0,058	0,42	0,13	0,20	0,005	37	0,30	0,41
Mn	mg/kg	180	150	150	32	810	100	220	9,4	64	0,12	0,14
Mo	mg/kg	0,32	0,22	0,22	0,063	4,2	0,16	0,34	0,038	140	-0,07	0,53
Na	mg/kg	82	58	59	28	2300	47	76	15	230	0,10	0,60
Nd	mg/kg	2,3	1,8	1,8	0,44	10	1,0	2,9	0,14	72	0,03	-0,61
Ni	mg/kg	5,7	4,0	4,1	1,6	45	3,0	5,6	0,51	110	0,06	0,05
P*	%	0,14	0,14	0,14	0,041	0,29	0,11	0,17	0,004	34	0,29	0,25
Pb	mg/kg	56	5,4	4,9	2,0	1400	3,6	8,5	17	360	0,43	-0,35
Rb	mg/kg	6,7	5,5	5,4	1,9	47	3,7	8,3	0,40	73	0,06	-0,25
Sb	µg/kg	22	18	19	5,0	96	13	27	1,3	69	-0,08	0,12
Sc	mg/kg	1,4	1,2	1,2	0,55	6,5	0,93	1,7	0,066	56	0,03	-0,22
Sm	mg/kg	0,46	0,37	0,37	0,050	2,0	0,21	0,60	0,027	71	-0,02	-0,12
Sn	mg/kg	0,25	0,20	0,19	0,025	1,8	0,16	0,25	0,018	85	-0,11	3,82
Sr	mg/kg	32	27	26	9,4	110	20	41	1,6	59	0,10	-0,29
Tb	µg/kg	83	66	68	15	310	40	100	4,8	70	-0,05	-0,45
Ti	mg/kg	150	120	130	32	570	74	190	8,2	67	0,10	-0,42
Tl	µg/kg	54	39	36	5,0	280	25	65	4,0	90	-0,07	0,33
Tm	µg/kg	34	28	28	5,0	130	18	44	2,0	70	-0,07	0,06
V	mg/kg	7,4	5,9	6,0	1,8	32	3,6	8,8	0,43	71	0,06	-0,52
W	µg/kg	140	62	63	5,0	1300	24	140	17	150	-0,03	-0,26
Y	mg/kg	1,9	1,5	1,5	0,35	7,6	0,97	2,5	0,11	71	0,01	-0,38
Yb	mg/kg	0,20	0,16	0,17	0,033	0,77	0,10	0,26	0,01	69	-0,04	-0,29
Zn	mg/kg	23	16	16	6,6	240	13	20	2,6	140	0,08	0,99
Zr	mg/kg	1,4	1,1	1,0	0,037	13	0,80	1,5	0,11	99	0,05	5,36

ME-мерна единица; X-просек; X(BC)-просек на Воx-Cox трансформирани вредности; Med-медијана; Min-минимум; Max-максимум; P<sub>25</sub>-25<sup>ти</sup> перцентил; P<sub>75</sub>-75<sup>ти</sup> перцентил; S-стандардна девијација; CV-кофициент на варијација, A-skewness; E-kurtosis; BC- Воx-Cox трансформирани вредност

Хромот и никелот покажуваат голема сличност во дистрибуцијата, со содржини во рангот од 0,85-32 и 1,6-45 mg kg<sup>-1</sup> соодветно (Табела 8). Литиумот од геоген аспект, во мововите не покажува специфичност кон одредени геолошки подрачја (ранг на вредности 0,70-20 mg kg<sup>-1</sup>). Манганот покажува висока варибилност во дистрибуцијата во подрачјето од минимални 32 mg kg<sup>-1</sup> до максимални вредности од 810 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 8).

Оловото и цинкот специфично се дистрибуираат во околината на Каменичка и Злетовска река, изолирано и доминантно на области со Неогени и Палеогени пирокластички (стариот и новиот вулканизам). Интензивната депозиција на овие елементи опфаќа максимални содржини во мов од 0,14% за Pb и 0,024% за Zn (Табела 29).

Мултиваријантната факторна анализа ги издвои следниве геохемиски асоцијации: *Фактор 1*: Al-Be-Co-Fe-Ga-Ge-Li-Mg-Sc-Ti-V-Y-(La-Gd)-(Eu-Lu); *Фактор 2*: Ba-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn; *Фактор 3*: As-Cs-Rb-Tl; *Фактор 4*: Ca-Sr-B; *Фактор 5*: Hf-Zr; *Фактор 6*: Cr-Cu-Ni; *Фактор 7*: Br-I, со вкупна варијабилност на факторите од 84%. Матрицата со вредностите на оптоварување на секоја поединечна променлива (хемиски елемент) е дадена во Табела 9.

**Фактор 1** (Al-Be-Co-Fe-Ga-Ge-Li-Mg-Sc-Ti-V-Y-(La-Gd)-(Eu-Lu), претставува доминантна геохемиска асоцијација на елементи со E-вредност од 17,4 и варијабилност од 30,3% од вкупната варијабилност на факторната анализа. Највисоки вредности на оптоварување на факторот се добиени за ретките земјени елементи (0,95 и 0,90). Дистрибуцијата на овие елементи претставува специфичен геоген феномен, токму заради силната доминација на ретките земјени елементи. Максималните содржини од овие елементи доминираат во области на Протерозојски и Рифејски шкрилци (сл. 19). Од картата за просторната дистрибуција, јасно може да се види дека оваа геохемиска асоцијација доминира во Малешевската Котлина.

**Фактор 2**: Ba-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn, претставува втор поред доминантен фактор со E-вредност од 3,6 и варијабилност од 11,7% (Табела 9). Највисоки оптоварување за факторот се добиени за елементите Cd (0,88), Zn (0,82) и Pb (0,81). Атмосферската депозиција на овие елементи е интензивирана во области на Неогените пирокластички и Протерозојски и Палеозојски шкрилци (сл. 20). Геогената дистрибуција на овие елементи е дополнително интензивирана со антропогените руднички активности во околината на Pb-Zn минерални депозити со рудните постројки „Злетово“ и „Сага“.

**Фактор 3**: As-Cs-Rb-Tl е геогена асоцијација на елементи која се должи на атмосферската дистрибуција на почвена прашина во област на Неогени пирокластички. Овој фактор укажува на карактеристичната депозиција на овие елементи поврзана за стариот вулканизам во испитуваното подрачје (сл. 21). На графичкиот приказ за дистрибуцијата на геогената асоцијација во поделните геолошки формации (сл. 21-десно), јасно се гледа интензитетот на депозиција во областите на Неоген пирокластички (стандардизирана вредност за фактор 3; 0,80).

**Фактор 4**: Ca-Sr-B, со вкупна варијабилност од 9,8%, е специфичен во областите на речните тераси во Беровската, Делчевската и Кочанската Котлина (сл. 22). Атмосферската дистрибуција на оваа геохемиска асоцијација се должи на распространувањето на фината прашина од алувијалните почви со високи содржини на илит-каолит-монтморилонит-вермикулит, по целиот слив на р. Брегалница. Тоа се области на стари вулканити (со доминантност на Неогени пирокластичките) кои континуирано с доминантните ветрови по Кочанската котлина се дистрибуираат и концентрираат по долниот тек на Брегалница до вливот во р. Вардар.



Табела 9. Матрица на фактори на оптоварување-факторна анализа (ФА) за анализираните елементи во примероци мов

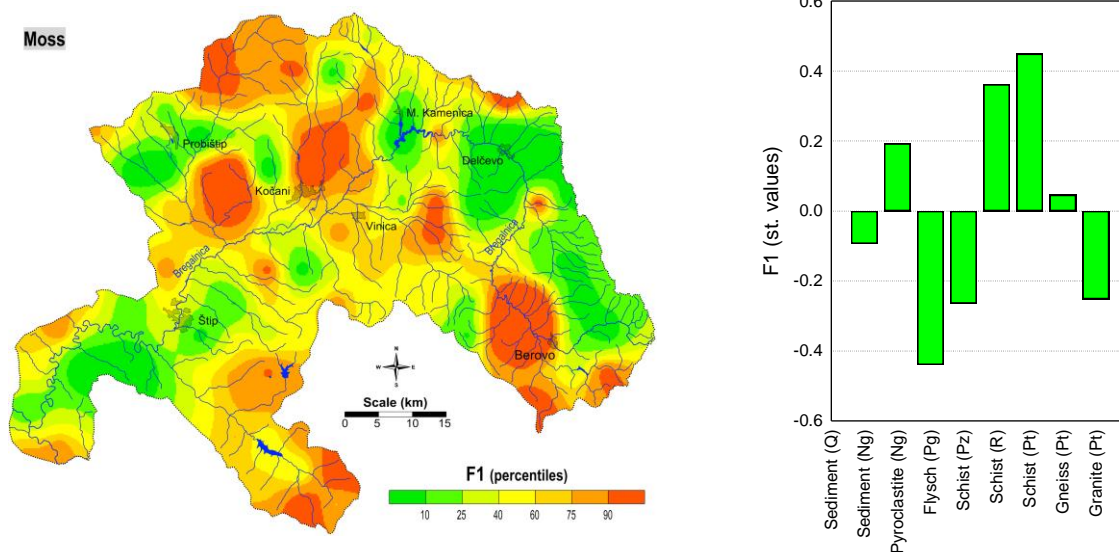
Елемент	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	Comm
Al*	<b>0,76</b>	0,14	0,38	0,19	0,24	0,23	0,07	89,0
Be	<b>0,68</b>	0,12	<b>0,50</b>	0,23	0,27	0,06	0,11	87,0
Co	<b>0,73</b>	0,10	0,19	0,20	0,11	<b>0,50</b>	0,19	92,0
Fe	<b>0,82</b>	0,11	0,30	0,14	0,17	0,34	0,13	95,9
Ga	<b>0,81</b>	0,10	0,37	0,14	0,27	0,22	0,15	96,9
Ge	<b>0,70</b>	0,05	0,14	0,28	0,43	0,23	0,13	84,6
Li	<b>0,52</b>	0,01	0,48	0,40	0,19	0,34	0,11	82,0
Mg	<b>0,49</b>	0,11	0,23	0,57	0,07	0,36	0,11	78,4
Sc	<b>0,79</b>	0,10	0,22	0,15	0,25	0,30	0,05	85,5
Ti	<b>0,78</b>	0,21	0,03	0,01	0,14	0,25	0,07	75,2
V	<b>0,74</b>	0,12	0,31	0,20	0,28	0,35	0,15	92,9
Y	<b>0,95</b>	0,07	0,14	0,10	0,02	0,04	0,07	94,5
La-Gd	<b>0,90</b>	0,10	0,22	0,13	0,09	0,01	0,12	91,0
Eu-Lu	<b>0,95</b>	0,09	0,15	0,08	0,05	0,03	0,06	95,4
Ba	0,35	<b>0,52</b>	0,23	0,22	0,37	0,26	0,19	73,5
Bi	0,37	<b>0,55</b>	0,31	0,01	0,07	0,31	0,25	70,1
Cd	0,04	<b>0,88</b>	0,10	0,06	0,06	0,09	0,08	81,2
Pb	0,08	<b>0,81</b>	0,32	0,06	0,16	0,10	0,10	80,9
Sb	<b>0,51</b>	<b>0,63</b>	0,09	0,10	0,15	0,17	0,09	73,7
Zn	0,25	<b>0,82</b>	0,15	0,05	0,08	0,22	0,00	81,8
As	0,40	0,34	<b>0,55</b>	0,24	0,09	0,25	0,21	75,3
Cs	0,33	0,21	<b>0,77</b>	0,27	0,14	0,03	0,14	86,4
Rb	0,47	0,24	<b>0,66</b>	0,07	0,30	0,07	0,10	82,2
Tl	0,41	0,31	<b>0,60</b>	0,12	0,35	0,03	0,26	82,8
Ca*	0,21	0,06	0,01	<b>0,85</b>	0,01	0,18	0,13	81,7
B	0,16	0,02	0,22	<b>0,81</b>	0,01	0,09	0,04	73,7
Sr	0,02	0,18	0,13	<b>0,78</b>	0,38	0,07	0,09	82,0
Hf	0,34	0,09	0,19	0,13	<b>0,87</b>	0,11	0,03	94,9
Zr	0,25	0,15	0,21	0,11	<b>0,88</b>	0,15	0,02	94,7
Cr	<b>0,55</b>	0,07	0,17	0,29	0,16	<b>0,65</b>	0,22	91,4
Cu	0,24	<b>0,54</b>	0,22	0,16	0,09	<b>0,55</b>	0,09	74,0
Ni	0,27	0,08	0,02	0,35	0,16	<b>0,72</b>	0,16	77,8
Br	0,16	0,05	0,15	0,19	0,08	0,11	<b>0,84</b>	80,8
I	0,15	0,24	0,12	0,06	0,05	0,13	<b>0,81</b>	77,7
<b>Варијабилност (%)</b>	<b>30,3</b>	<b>11,7</b>	<b>10,2</b>	<b>9,8</b>	<b>8,3</b>	<b>8,0</b>	<b>5,7</b>	<b>84,0</b>
<b>E-вредност</b>	17,4	3,62	2,88	2,46	1,76	1,34	1,10	

F1-оптоварувања за Фактор 1; F2-оптоварувања за Фактор 2; F3-оптоварувања за Фактор3; F4-оптоварувања за Фактор 4; F5-оптоварувања за Фактор 5; F6-оптоварувања за Фактор 6; F7-оптоварувања за Фактор 7; Comm-Комуналност (%); E-Eingene-вредност; \*елементи анализирани со АЕС-ИСП

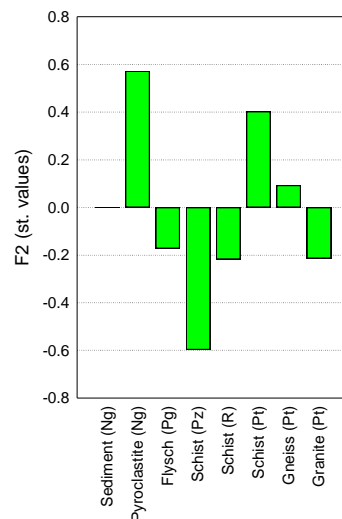
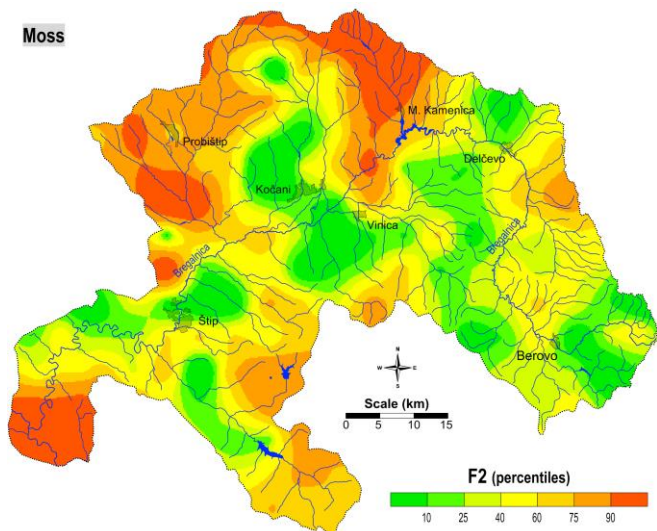
**Фактор 5:** Дистрибуцијата на овие елементи претставува природен феномен во испитуваното подрачје се должи, слично како и фактор 5, на распросранувањето на фината прашина од некои алувијални почви и депозирање во котлинските делови. Од сл. 23 може да се види дека овој фактор е доминантен во Беровската Котлина и Кочанската Котлина, со дополнително дистрибуирање на прашина од Осоговските Планини кон Кочанската котлина (опфаќајќи ги алувијалните и делувијалните почви).

**Фактор 6:** Cr-Cu-Ni е поврзан за Палеогениот флиш, односно за минерализација која е специфична за Дамјан-Боров Дол-Бучим дистриктот. Иако бакарот има најниска вредност на оптоварување во факторот каде доминираат никелот па хромот, сепак нивната атмосферска депозиција се должи на дистрибуирањето на прашина од околината на рударна постројка за преработка на бакарни минерали „Бучим“. Оваа изолирана депозиција е ограничена на блиската околина на рудникот. Но интензитетот на депозиција е зголемен во долниот тек на Брегалница до вливот во Вардар (сл. 24).

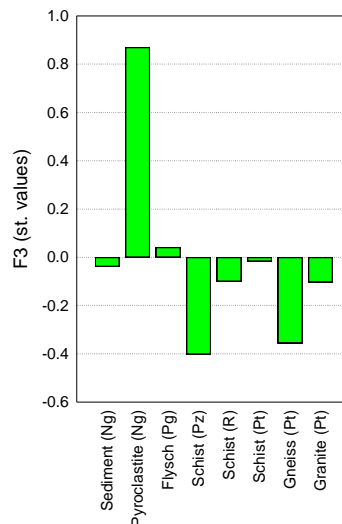
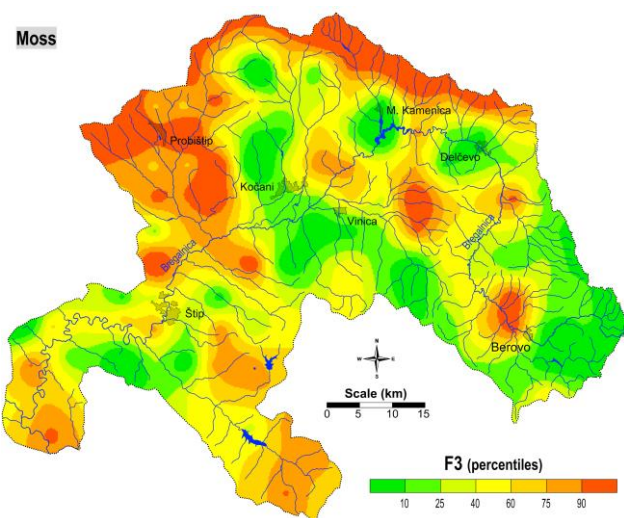
**Фактор 7:** Br-I, претставува најмалку изразен фактор, со варијабилност од 5,7% и *Eigen*-вредност на значајност на факторот од 1,1 (Табела 9). Оваа геохемиска асоцијација се должи на интензивно дистрибуирање на честичките на некои неогени седименти, најчесто за време на суши, кога водата во коритата на реките се намалува а ситната седимент се разнесува. Слично се однесува депозицијата на овие елементи и во областите на Палеозојски и Рифејски шкрилци (сл 25).



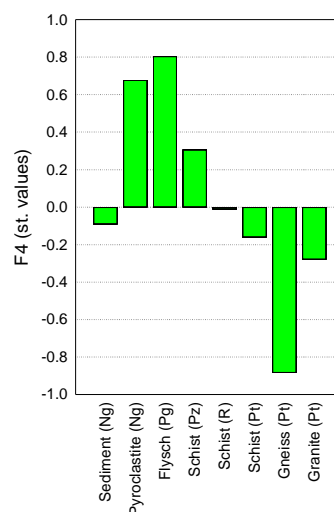
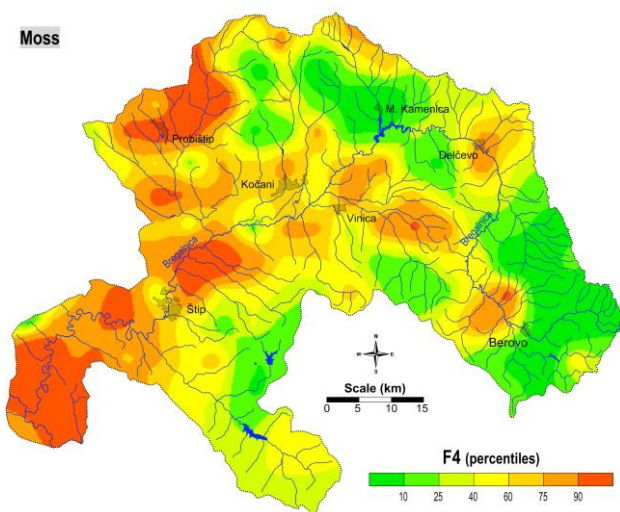
Сл. 19. Просторна дистрибуција на F1: Al-Be-Co-Fe-Ga-Ge-Li-Mg-Sc-Ti-V-Y-(La-Gd)-(Eu-Lu) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 20. Просторна дистрибуција на F2: Ва-Ви-Сд-Пб-Сб-Зн (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

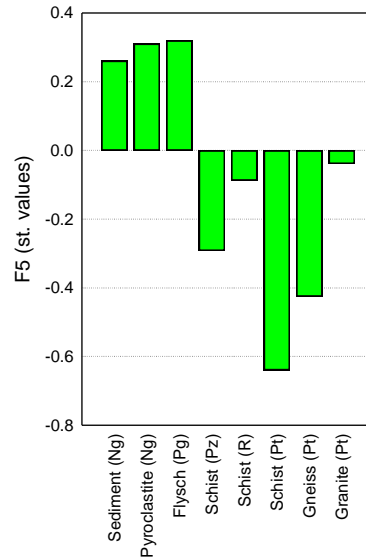
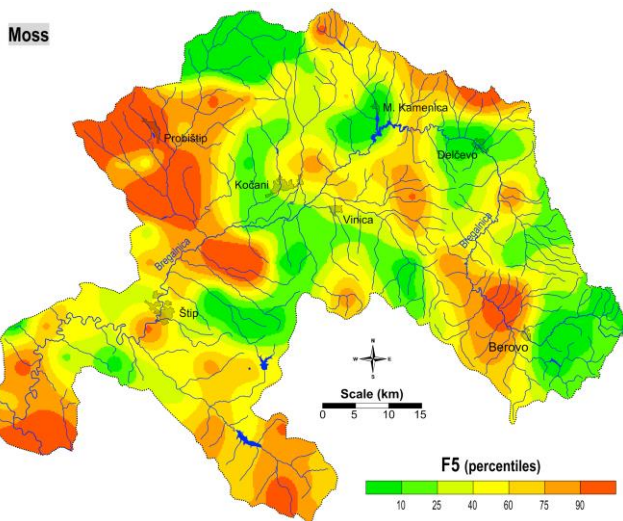


Сл. 21. Просторна дистрибуција на F3: (As-Cs-Rb-Tl) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

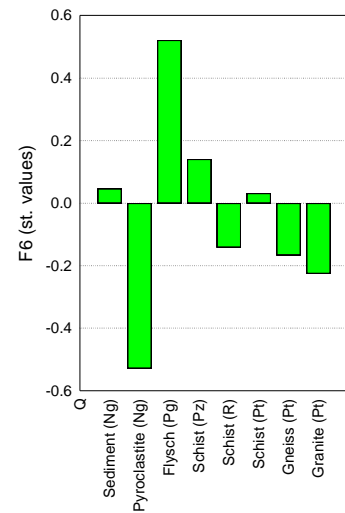
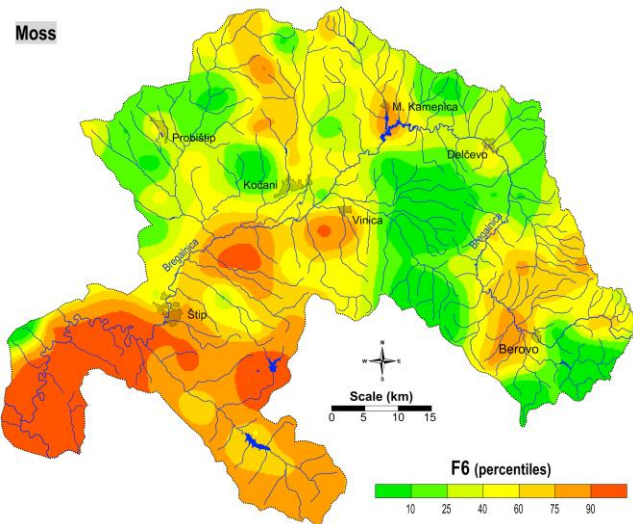


Сл. 22. Просторна дистрибуција на F4: (Ca-Sr-B) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

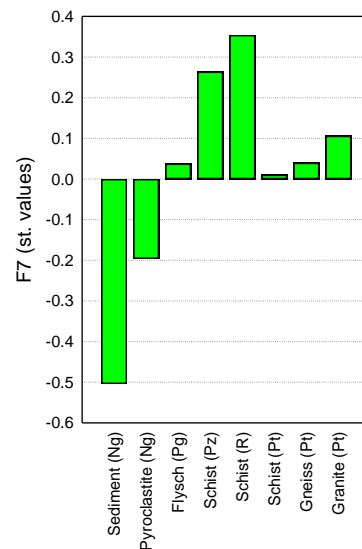
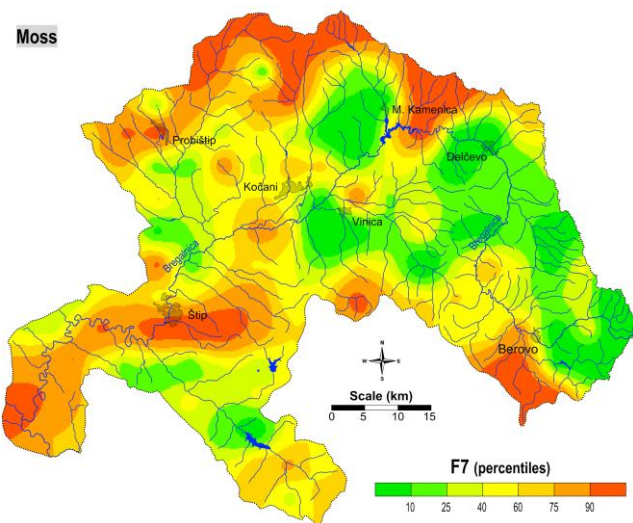




Сл. 23. Просторна дистрибуција на F5: (Hf-Zr) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 24. Просторна дистрибуција на F6: (Cr-Cu-Ni) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 25. Просторна дистрибуција на F7: (Br-I) (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

### 3.5. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од примероци на прав од поткровни греди

Во примероците од поткровна прашина беа анализирани 69 елементи од кои за 60 елементи се утврди дека се наоѓаат над границата на детекција на применетите техники. Типичните елементи на матрицот (Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Ti), се дадени со процентуалните содржини во Табела 10. Алуминиумот во испитваното подрачје во дистрибуираната прашина се содржи од 4-7%, без значајни разлики во поткровната прашина и дворната површинска почва. Слична дистрибуција имаат и останатите макро елементи, без сигнификантни разлика во почвата и поткровната прашина (Табела 10). Кон основните матрични елементи се приклучуваат Ba, Cr, Cu, Mn, Ni и Sr.

Микроелементите имаат посфедифична дистрибуција и поголема варијација во однос на содржината на елементите во површинската почва и прашина. Додека дистрибуцијата на елементите во траги специфично подлежи на влијанието на одредени геолошки недоминантни формации специфични за подрачјето. Ретките земјени елементи Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Tm, Yb, покажуваат висока сличност во дистрибуцијата без значајна варијација во содржината во депозираниот прашина и почвата.

Арсенот покажува специфичност во својата дистрибуција поврзана за Неогените речни седименти, слично како и за борот. За цериумот максимална медијана е добиена во поткровната прашина во населени места во области на Неогени пирокластички и Протерозојски гнајсеви (Табела 10). Дистрибуцијата на индиумот доминантно е врзана за области на Рифејски шкрилци (со медијана од  $94 \mu\text{g kg}^{-1}$ , но во површинската почва разлика помеѓу областите нема. Ова најверојатно се должи на интензивната депозиција во овие области. Слично се однесува и оловото за специфично изразена депозиција во области на Рифејски шкрилци ( $110 \text{ mg kg}^{-1}$ ), како и во области на Неогените речни седименти ( $83 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Цинкот има интензивна депозиција и концентрирање во поткровната прашина во однос на почвата. Во сите поделни литолошки области тие разлики се повисоки за фактор на збогатување 2 пати, во поткровната прашина во однос на почвата. Ова секако се должи и на ефектот на дистрибуирање на фината прашина од рудната и флотационата јаловина од главните емисиони извори во околината на М. Каменица и Пробиштип (рудниците за Pb-Zn „Саса“ и „Злетово“). Во поголемите населени места до оваа состојба дополнително допринесуваат и издувните гасови од сообраќајот. Слично на цинкот се однесува и оловото изолирано во областите на стариот вулканизам (Неогени пирокластички) и Рифејските шкрилци. Ова се должи на карактеристичното влијание на дистрибуирањето на фината прашина од јаловините во споменатите рудни области за содржината на овие елементи.

За останатите микро елементи и елементи во траги разлики во атмосферската депозиција на прашина не се утврдени.

**Табела 10.** Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на прав од поткровни греди и површинска почва во дворните места

Елемент	МЕ	X	X(BC)	Md	Min	Max	P <sub>25</sub>	P <sub>75</sub>	S	S <sub>x</sub>	CV	A(BC)	E(BC)
Ag (D)	mg/kg	0,65	0,58	0,54	0,005	3,0	0,45	0,78	0,44	0,05	68	0,43	5,35
Ag (T)	mg/kg	0,68	0,48	0,45	0,22	4,6	0,37	0,68	0,70	0,08	103	0,07	-0,11
Al (D)*	%	5,7	5,7	5,7	4,0	7,4	5,2	6,2	0,82	0,08	14	-0,02	-0,62
Al (T)*	%	5,9	5,9	6,0	3,0	8,9	5,4	6,5	0,93	0,09	16	0,11	1,94
As (D)	mg/kg	27	17	17	4,1	150	11	28	30	3,4	109	0,04	-0,04
As (T)	mg/kg	22	13	12	4,0	93	7,8	30	21	2,4	96	0,08	-1,10
B (D)	mg/kg	12	7,5	11	0,005	63	1,1	16	11	1,2	91	-0,43	-0,68
B (T)	mg/kg	5,3	0,59	0,56	0,005	42	0,07	8,1	9,4	1,1	177	-0,06	-1,13
Ba (D)	mg/kg	440	410	400	6,8	1400	310	550	240	27	54	-0,26	0,99
Ba (T)	mg/kg	560	440	420	76	2600	280	700	430	48	77	0,02	0,52
Be (D)	mg/kg	1,0	0,90	0,93	0,13	3,4	0,68	1,3	0,61	0,06	59	-0,15	0,88
Be (T)	mg/kg	1,3	1,2	1,1	0,12	4,6	0,89	1,6	0,79	0,09	59	0,08	1,55
Bi (D)	mg/kg	0,54	0,32	0,30	0,005	5,9	0,21	0,46	0,89	0,10	164	0,06	5,06
Bi (T)	mg/kg	0,29	0,21	0,19	0,046	1,6	0,13	0,36	0,27	0,03	93	-0,01	-0,02
Br (D)	mg/kg	3,2	2,2	2,4	0,005	20	1,6	4,2	3,3	0,37	102	-0,29	0,43
Br (T)	mg/kg	2,3	1,1	1,6	0,005	15	0,48	2,5	2,9	0,33	124	-0,24	-0,54
Ca (D)*	%	4,2	4,1	3,9	0,58	8,6	3,1	4,9	1,6	0,17	39	0,05	0,56
Ca (T)*	%	2,9	2,2	2,3	0,26	17	1,3	4,0	2,5	0,26	85	-0,01	-0,13
Cd (D)	mg/kg	1,0	0,40	0,43	0,054	25	0,28	0,59	3,4	0,39	336	-0,24	3,21
Cd (T)	mg/kg	0,46	0,16	0,13	0,005	9,0	0,07	0,41	1,3	0,15	287	-0,03	1,70
Ce (D)	mg/kg	40	37	39	0,80	130	30	47	19	2,1	48	-0,46	1,20
Ce (T)	mg/kg	42	36	36	8,2	160	26	48	28	3,1	65	0,02	0,58
Co (D)	mg/kg	7,6	7,0	6,6	0,94	20	5,4	9,7	3,6	0,40	47	-0,11	0,75
Co (T)	mg/kg	9,3	6,9	6,7	2,5	47	4,7	10	7,6	0,86	82	0,04	-0,45
Cr (D)	mg/kg	58	44	48	11	270	30	68	45	5,1	78	0,00	-0,12
Cr (T)	mg/kg	64	41	38	3,8	330	21	76	68	7,7	105	-0,02	-0,25
Cs (D)	mg/kg	2,9	2,4	2,3	0,005	12	1,7	3,1	2,2	0,25	77	0,09	2,35
Cs (T)	mg/kg	3,7	2,7	2,6	0,35	27	1,7	4,3	3,8	0,43	102	-0,03	0,66
Cu (D)	mg/kg	55	30	30	6,7	880	21	46	110	13	203	-0,10	1,66
Cu (T)	mg/kg	42	17	17	4,1	1200	11	29	140	16	325	-0,01	0,51
Dy (D)	mg/kg	2,6	2,4	2,5	0,08	7,8	1,9	3,0	1,2	0,13	45	0,06	3,65
Dy (T)	mg/kg	2,9	2,4	2,3	0,66	15	1,9	3,1	2,2	0,25	76	-0,05	1,04
Er (D)	mg/kg	1,3	1,2	1,3	0,03	4,0	0,96	1,5	0,60	0,06	46	0,02	3,46
Er (T)	mg/kg	1,5	1,2	1,2	0,35	7,6	1,0	1,7	1,2	0,13	76	-0,05	0,98
Eu (D)	mg/kg	0,76	0,71	0,72	0,02	2,3	0,56	0,92	0,35	0,04	46	-0,25	2,61
Eu (T)	mg/kg	0,90	0,72	0,68	0,16	4,7	0,54	1,0	0,68	0,07	76	0,00	0,96
Fe (D)	%	1,8	1,2	1,5	0,07	16	0,98	1,8	2,4	0,27	129	-0,31	1,19
Fe (T)	%	3,6	1,7	1,5	0,18	47	1,2	2,2	7,0	0,79	192	-0,16	2,82
Ga (D)	mg/kg	9,4	9,0	9,1	2,1	20	6,9	12	3,5	0,40	38	-0,10	0,34
Ga (T)	mg/kg	11	9,1	9,2	5,3	56	7,2	11	8,1	0,91	72	0,06	-0,29
Gd (D)	mg/kg	3,7	3,5	3,6	0,13	10	2,8	4,4	1,6	0,18	44	-0,24	2,58
Gd (T)	mg/kg	4,2	3,4	3,3	0,95	21	2,7	4,4	3,2	0,36	77	-0,05	1,18
Ge (D)	mg/kg	0,69	0,59	0,57	0,27	2,1	0,45	0,80	0,36	0,04	52	0,02	-0,04
Ge (T)	mg/kg	0,76	0,63	0,62	0,40	2,6	0,51	0,81	0,42	0,03	56	0,18	-0,81
Hf (D)	mg/kg	0,64	0,59	0,63	0,02	1,9	0,44	0,78	0,34	0,0	53	-0,06	1,18
Hf (T)	mg/kg	0,70	0,57	0,56	0,08	3,0	0,40	0,85	0,51	0,05	72	0,02	0,42
Ho (D)	mg/kg	0,48	0,46	0,46	0,01	1,5	0,35	0,56	0,22	0,02	46	0,06	3,65
Ho (T)	mg/kg	0,56	0,45	0,43	0,12	2,8	0,36	0,61	0,43	0,04	76	-0,05	1,07
I (D)	mg/kg	0,15	0,13	0,14	0,005	0,53	0,098	0,19	0,082	0,009	56	-0,48	0,41
I (T)	mg/kg	0,18	0,12	0,11	0,02	0,71	0,076	0,20	0,16	0,02	91	0,04	-0,48
In (D)	µg/kg	64	43	42	5,0	710	33	56	94	11	147	-0,02	3,79
In (T)	µg/kg	41	32	31	11	190	22	46	32	3,7	78	0,04	-0,07
K (D)	%	0,99	0,85	0,83	0,017	4,1	0,66	1,1	0,67	0,076	68	-0,13	3,75
K (T)	%	1,2	0,92	0,89	0,16	6,1	0,71	1,2	1,0	0,12	88	-0,05	1,67
La (D)	mg/kg	18	17	18	0,37	52	13	21	8,6	0,97	47	-0,35	0,72
La (T)	mg/kg	19	16	16	3,6	72	11	23	12	1,3	62	0,02	0,18
Li (D)	mg/kg	13	12	13	3,4	44	8,4	16	6,7	0,76	51	-0,10	0,50
Li (T)	mg/kg	18	14	13	2,8	65	9,2	23	13	1,5	73	0,00	0,00
Lu (D)	mg/kg	0,19	0,17	0,17	0,005	0,56	0,14	0,22	0,08	0,009	45	-0,35	2,13
Lu (T)	mg/kg	0,22	0,18	0,17	0,05	1,1	0,15	0,24	0,16	0,01	75	-0,06	1,12

Елемент	ME	X	X(BC)	Md	Min	Max	P <sub>25</sub>	P <sub>75</sub>	S	S <sub>x</sub>	CV	A(BC)	E(BC)
Mg (D)	%	0,68	0,54	0,59	0,08	2,6	0,31	0,85	0,52	0,05	76	-0,08	-0,30
Mg (T)	%	0,94	0,52	0,47	0,06	7,2	0,31	0,96	1,3	0,15	137	-0,01	0,03
Mn (D)	mg/kg	720	510	530	115	6900	390	690	910	100	125	-0,11	2,74
Mn (T)	mg/kg	900	580	560	179	7000	420	920	1100	130	123	0,00	0,00
Mo (D)	mg/kg	1,2	0,42	0,67	0,005	17	0,16	1,2	2,6	0,29	210	-0,06	0,08
Mo (T)	mg/kg	0,85	0,42	0,48	0,005	8,3	0,20	1,2	1,2	0,14	142	-0,15	-0,26
Na (D)	%	0,61	0,48	0,48	0,01	2,6	0,33	0,67	0,51	0,05	83	0,07	1,50
Na (T)	%	0,88	0,72	0,78	0,08	3,3	0,43	1,1	0,64	0,07	73	-0,01	0,05
Nb (D)	mg/kg	6,3	6,1	5,8	0,28	17	4,7	8,1	2,8	0,32	45	0,15	1,44
Nb (T)	mg/kg	6,9	5,9	5,8	2,4	31	4,6	7,8	4,2	0,48	61	-0,03	0,34
Nd (D)	mg/kg	14	13	13	0,37	42	11	16	6,0	0,67	44	-0,58	1,63
Nd (T)	mg/kg	15	12	12	3,1	69	9,7	16	10	1,2	69	-0,01	1,06
Ni (D)	mg/kg	38	20	21	4,4	250	13	33	52	5,8	137	0,02	0,17
Ni (T)	mg/kg	33	15	14	4,6	260	7,9	32	46	5,2	141	0,15	-0,93
P (D)*	%	0,21	0,21	0,21	0,04	0,40	0,15	0,26	0,07	0,008	35	-0,07	-0,35
P (T)*	%	0,12	0,09	0,07	0,01	0,31	0,051	0,18	0,08	0,009	71	-0,03	-1,12
Pb (D)	mg/kg	170	39	51	0,005	3900	30	91	570	65	345	0,07	2,29
Pb (T)	mg/kg	76	30	22	0,005	1200	13	72	160	18	215	0,13	1,68
Pd (D)	mg/kg	0,41	0,34	0,35	0,05	1,4	0,23	0,46	0,29	0,03	71	0,01	0,79
Pd (T)	mg/kg	0,40	0,31	0,31	0,05	1,7	0,20	0,46	0,31	0,04	79	0,01	0,18
Pr (D)	mg/kg	3,7	3,5	3,6	0,08	11	2,7	4,3	1,7	0,20	47	-0,31	1,70
Pr (T)	mg/kg	4,0	3,3	3,5	0,82	18	2,5	4,6	2,9	0,32	71	-0,01	0,75
Pt (D)	mg/kg	0,22	0,20	0,21	0,005	0,81	0,15	0,26	0,13	0,01	58	0,04	3,46
Pt (T)	mg/kg	0,16	0,07	0,16	0,005	0,78	0,005	0,25	0,17	0,02	105	-0,17	-1,60
Rb (D)	mg/kg	50	48	48	3,5	120	37	61	22	2,5	44	-0,03	1,51
Rb (T)	mg/kg	61	53	54	9,2	250	39	71	41	4,6	66	-0,03	1,80
Sb (D)	mg/kg	0,85	0,69	0,63	0,060	3,2	0,48	1,1	0,62	0,070	73	0,02	0,57
Sb (T)	mg/kg	0,69	0,46	0,42	0,10	3,9	0,27	0,89	0,69	0,078	100	0,02	-0,70
Sc (D)	mg/kg	9,3	7,1	6,9	0,54	92	4,9	11	11	1,2	115	0,03	3,95
Sc (T)	mg/kg	7,2	6,1	6,2	1,1	26	4,0	8,7	4,7	0,53	65	-0,02	0,47
Sm (D)	mg/kg	2,8	2,7	2,8	0,05	8,0	2,2	3,4	1,2	0,14	44	-0,35	1,70
Sm (T)	mg/kg	3,1	2,6	2,5	0,65	14	2,0	3,5	2,2	0,25	71	-0,02	1,10
Sn (D)	mg/kg	3,8	3,0	3,2	0,005	23	1,9	4,3	3,7	0,42	97	0,25	2,73
Sn (T)	mg/kg	1,8	1,4	1,5	0,005	14	0,98	2,2	1,8	0,21	103	-0,02	2,06
Sr (D)	mg/kg	170	150	140	6,0	720	110	190	120	13	67	-0,01	2,33
Sr (T)	mg/kg	180	120	110	23	760	75	240	160	18	90	0,05	-0,59
Ta (D)	mg/kg	0,47	0,45	0,46	0,05	1,3	0,33	0,58	0,21	0,024	45	0,10	1,72
Ta (T)	mg/kg	0,69	0,55	0,54	0,14	2,5	0,36	0,90	0,46	0,052	67	0,00	-0,46
Tb (D)	mg/kg	0,48	0,46	0,47	0,02	1,3	0,36	0,58	0,22	0,025	45	-0,14	2,94
Tb (T)	mg/kg	0,55	0,44	0,43	0,12	2,7	0,35	0,57	0,42	0,047	76	-0,05	1,14
Te (D)	µg/kg	61	29	31	5,0	1300	20	42	170	19	280	-0,17	3,10
Te (T)	µg/kg	29	16	17	5,0	280	11	27	42	4,7	145	0,02	-0,47
Ti (D)	%	0,26	0,24	0,23	0,002	0,79	0,18	0,33	0,14	0,016	53	0,13	1,20
Ti (T)	%	0,25	0,23	0,22	0,03	0,96	0,17	0,28	0,14	0,016	56	0,01	2,06
Tl (D)	mg/kg	0,42	0,34	0,34	0,05	1,7	0,23	0,48	0,30	0,034	72	-0,03	1,28
Tl (T)	mg/kg	0,53	0,40	0,38	0,05	2,5	0,26	0,59	0,44	0,049	82	0,00	0,22
Tm (D)	mg/kg	0,19	0,18	0,18	0,01	0,52	0,14	0,22	0,084	0,009	45	-0,13	2,62
Tm (T)	mg/kg	0,22	0,18	0,17	0,05	1,1	0,14	0,25	0,17	0,019	76	-0,05	0,89
V (D)	mg/kg	100	77	72	29	370	59	120	73	8,2	71	0,03	-0,09
V (T)	mg/kg	95	69	62	28	600	51	99	83	9,4	88	0,07	-0,26
W (D)	mg/kg	1,2	1,0	1,0	0,045	8,9	0,78	1,4	1,1	0,13	89	0,15	5,62
W (T)	mg/kg	1,2	0,99	0,99	0,24	5,9	0,72	1,5	0,99	0,11	79	-0,04	0,95
Y (D)	mg/kg	11	11	11	0,44	30	8,3	13	4,6	0,53	42	0,15	2,34
Y (T)	mg/kg	12	9,7	8,9	2,4	58	7,6	14	8,6	0,97	73	-0,07	1,58
Yb (D)	mg/kg	1,2	1,1	1,1	0,050	3,4	0,89	1,4	0,53	0,06	44	-0,21	2,37
Yb (T)	mg/kg	1,4	1,2	1,1	0,33	7,1	0,94	1,6	1,1	0,12	77	-0,05	1,00
Zn (D)	mg/kg	200	99	99	26	3200	72	150	480	54	243	-0,14	1,81
Zn (T)	mg/kg	88	57	53	18	590	34	110	95	11	108	0,11	-0,82
Zr (D)	mg/kg	25	24	24	0,42	61	17	31	12	1,3	46	0,01	1,21
Zr (T)	mg/kg	25	21	21	4,9	96	14	32	16	1,8	65	-0,01	-0,09

D-содржина на елемент во потковна прашина; T-содржина ана елемент во површинска прашина од дворните места; ME-мерна единица; X-просек; X(BC)-просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Md-медијана; Min-минимум; Max-максимум; P<sub>25</sub>-25<sup>th</sup> перцентил; P<sub>75</sub>-75<sup>th</sup> перцентил; S-стандардна девијација; S<sub>x</sub>-стандардна девијација на трансформирани вредности; CV-коэффициент на варијација; A-skewness; E-kurtosis; BC- Vox-Cox трансформирани вредности

Факторната анализа ги издвои следниве геохемиски асоцијации и тоа Фактор 1 (Ga-Nb-Ta-Y-La-Gd-Eu-Lu), Фактор 2 (Be-Cr-Li-Mg-Ni), Фактор 3 (Ag-Bi-Cd-Cu-In-Mn-Pb-Sb-Te-W-Zn), Фактор 4 (Ba-Cs-Hf-Pd-Rb-Sr-Tl-Zr), Фактор 5 (As-Co-Ge-V), Фактор 6 (K-Na-Sc-Ti). Матрицата со поединечните фактори на оптоварување е дадена во Табела 11. Вкупната варијабилност на геохемиските асоцијации изнесува 81,5%.

**Фактор 1** (Ga-Nb-Ta-Y-La-Gd-Eu-Lu), односно доминантната геохемиска асоцијација ( $E=15,2$ ) јасно го изразува карактеристичното поврзување на ретките земјени елементи чија дистрибуција најчесто е интензивизирана околу речните тераси во сливот на Брегалница. Факторот не е специфичен за подрачјето, туку претставува една карактеристична матрична геохемиска асоцијација. Интензивна дистрибуција и депозиција се јавува во околината на М. Каменица, односно во околината на акумулацијата Калиманци, што веројатно е поврзано со дистрибуцијата на фината прашина поврзана со карбонатно-силикатни вулкански карпи. Во Палеогените и Протерозојските формации дистрибуцијата се однесува скоро идентично и со сличен интензитет, но во областите на стариот вулканизам (неогените пирокластити) и Кватерните речни тераси интензитетот на депозиција е релативно намален (сл. 26).

**Фактор 2** (Be-Cr-Li-Mg-Ni) е претставен со 11,3% од вкупната варијабилност на факторната анализа и  $E$ -вредност 5,36% (Табела 35). Дистрибуцијата на оваа геохемиска асоцијација е доминантна на Палеогениот флиш, врзана за алувијумот, посебно на реката Лакавица, горниот тек на р. Брегалница во Малешевската Котлина и во долниот тек на р. Брегалница (сл. 27).

**Фактор 3** (Ag-Bi-Cd-Cu-In-Mn-Pb-Sb-Te-W-Zn), оваа хетерогена геохемиска покажува изолирана и специфична дистрибуција во области на доминантно присуство на Рифејски шкрилци (сл. 28). Од интерполираната просторна депозиција, дистрибуцијата на овие елементи доминира во областа на Осоговскиот масив, вклучувајќи ги долините на реката Злетовска и Каменичка (сл. 74). Од матрицата на вредности за оптоварување на факторите доминантни елементи се бизмут, волфрам, кадмиум (0,88; 0,85 и 0,82 соодветно) како што е дадено во Табела 11.

**Фактор 4** (Ba-Cs-Hf-Pd-Rb-Sr-Tl-Zr) е геохемиска асоцијација чија атмосферка дистрибуција (депозирана во форма на поткровна прашина) се должи на природните феномени на ветрење и носење на почвени честички кои се таложат на Протерозојски шкрилци и гнајсеви. Ова влијание е посебно изразено во населените места во Малешевскиот регион, повеќе изразено во планинскиот регион, а помалку во котлинскиот (сл. 29). Од друга страна дистрибуцијата на оваа геохемиска асоцијација подлежи на и природните феномени поврзани со стариот вулканизам на Кратово-Злетово дистриктот (доминантни Неогени пирокластит).

**Фактор 5** (As-Co-Ge-V) е фактор кој во доминантноста по одделните геолошки единици е поврзан за Рифејските шкрилци, слично како и фактор 3 (сл. 30). Оваа геохемиска асоцијација заедно со фактор 6 претставуваат најмалку изразени, според  $E$ -вредноста (1,91). Според картата на просторна дистрибуција, доминантна е депозицијата во Делчевската Котлина и Кочанската Котлина (сл. 30).

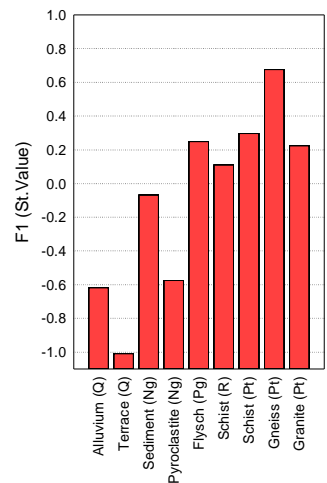
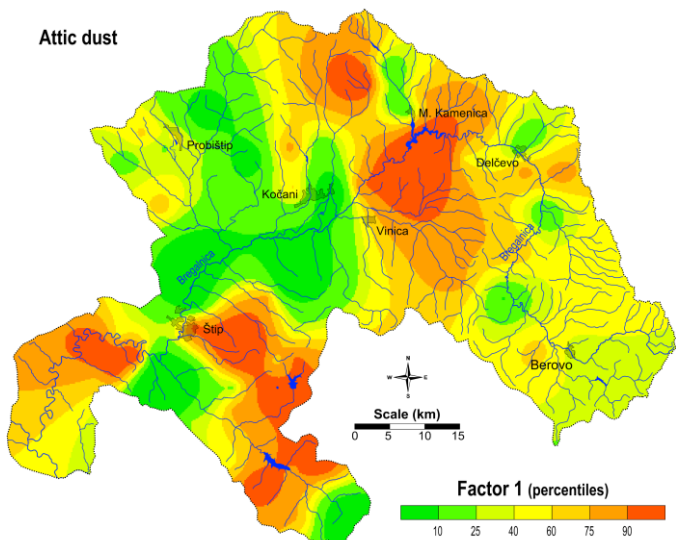
**Фактор 6** (K-Na-Sc-Ti) Најверојатно дистрибуцијата на овој фактор се должи и на влијанието на стариот вулканизам (Неогените пирокластити) каде се јавува специфична дистрибуција во околината на градот Пробиштип. Според истата јасно може да се види доминантноста на дистрибуцијата на минерални формации со седиментно потекло, што се покажува и со високата стандардизирана вредност добиена за области на Кватерни тераси (сл. 31).

**Табела 11.** Матрица на фактори на оптоварување-факторна анализа (FA) за анализираните елементи во примероци на поткровна прашина

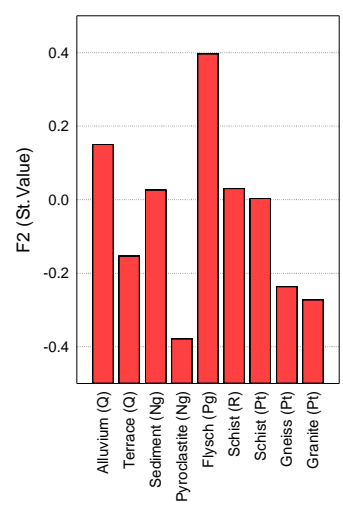
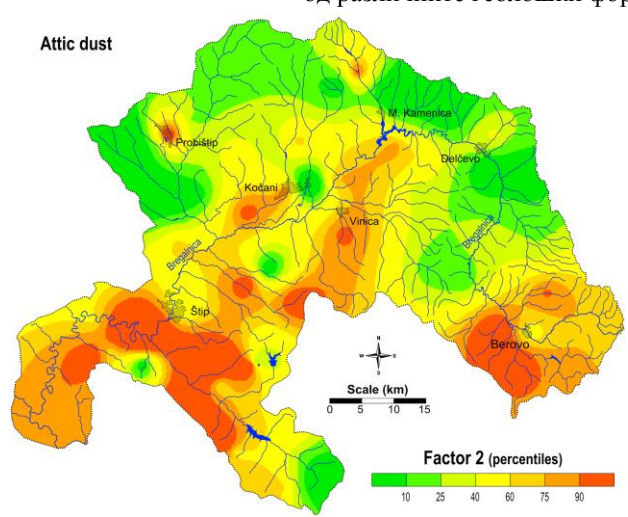
Елемент	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Comm
Ga	<b>0,64</b>	0,15	0,06	0,29	<b>0,59</b>	0,16	89,9
Nb	<b>0,80</b>	0,17	0,18	0,22	-0,02	0,27	82,8
Ta	<b>0,77</b>	0,07	0,16	0,42	-0,08	0,19	84,5
Y	<b>0,87</b>	0,17	0,14	0,11	0,00	0,21	86,4
La-Gd	<b>0,81</b>	-0,02	0,12	<b>0,51</b>	0,00	0,04	92,8
Eu-Lu	<b>0,79</b>	0,03	0,11	0,40	0,04	0,19	83,6
Be	0,11	<b>0,53</b>	0,41	0,10	0,25	0,42	71,1
Cr	0,24	<b>0,83</b>	-0,06	-0,10	0,23	0,20	85,4
Li	-0,06	<b>0,76</b>	0,22	0,33	0,10	0,18	77,8
Mg	0,10	<b>0,84</b>	0,17	-0,13	0,06	0,37	90,5
Ni	0,09	<b>0,89</b>	0,09	0,05	0,11	0,00	82,7
Ag	0,31	0,05	<b>0,73</b>	0,13	0,23	0,10	71,1
Bi	0,23	0,01	<b>0,88</b>	0,09	-0,09	0,03	84,7
Cd	-0,06	-0,01	<b>0,82</b>	0,36	0,08	0,08	81,6
Cu	0,26	0,32	<b>0,64</b>	-0,06	0,08	0,20	63,7
In	0,40	-0,18	<b>0,70</b>	0,31	0,21	0,08	82,8
Mn	0,27	0,20	<b>0,68</b>	0,31	0,35	0,21	83,3
Pb	-0,11	0,35	<b>0,77</b>	-0,05	-0,13	0,24	80,6
Sb	-0,13	0,16	<b>0,77</b>	0,38	0,00	0,14	79,9
Te	0,02	0,23	<b>0,73</b>	0,04	0,31	-0,13	70,2
W	0,38	0,08	<b>0,85</b>	0,20	-0,01	0,01	90,7
Zn	-0,11	-0,03	<b>0,74</b>	0,18	0,30	0,24	74,36
Ba	0,38	-0,26	0,05	<b>0,79</b>	0,00	0,10	84,2
Cs	0,20	0,21	0,31	<b>0,76</b>	-0,22	-0,17	83,9
Hf	0,34	0,01	0,12	<b>0,86</b>	0,01	0,14	87,9
Pd	0,05	-0,04	0,03	<b>0,73</b>	0,43	0,22	78,4
Rb	<b>0,51</b>	0,25	0,29	<b>0,55</b>	0,02	0,04	71,3
Sr	0,17	0,10	0,31	<b>0,82</b>	0,11	0,16	84,1
Tl	0,22	-0,03	<b>0,51</b>	<b>0,72</b>	-0,01	-0,08	83,9
Zr	0,30	0,12	0,15	<b>0,84</b>	0,07	0,16	86,9
As	-0,42	0,11	0,33	0,02	<b>0,72</b>	-0,15	83,5
Co	0,35	<b>0,44</b>	0,28	0,23	<b>0,45</b>	0,31	74,1
Ge	0,18	0,29	0,19	0,04	<b>0,86</b>	0,06	89,8
V	-0,23	0,30	0,10	-0,13	<b>0,59</b>	<b>0,53</b>	80,2
K	0,08	0,31	0,30	0,38	0,11	<b>0,67</b>	80,2
Na	0,28	0,18	0,11	0,10	0,15	<b>0,84</b>	85,9
Sc	0,29	0,14	0,11	0,19	-0,06	<b>0,69</b>	63,8
Ti	<b>0,50</b>	0,21	0,10	0,03	-0,03	<b>0,76</b>	88,7
<b>Варијабилност (%)</b>	15,6	11,3	20,1	16,8	8,03	9,61	<b>81,5</b>
<b>E-вредност</b>	15,2	5,36	4,36	2,46	1,91	1,71	

F1-оптоварувања за Фактор 1; F2-оптоварувања за Фактор 2; F3-оптоварувања за Фактор3; F4-оптоварувања за Фактор 4; F5-оптоварувања за Фактор 5; F6-оптоварувања за Фактор 6; Comm-Комуналност (%); E-Eingene-вредност

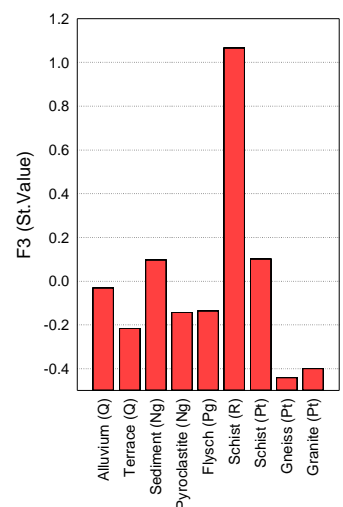
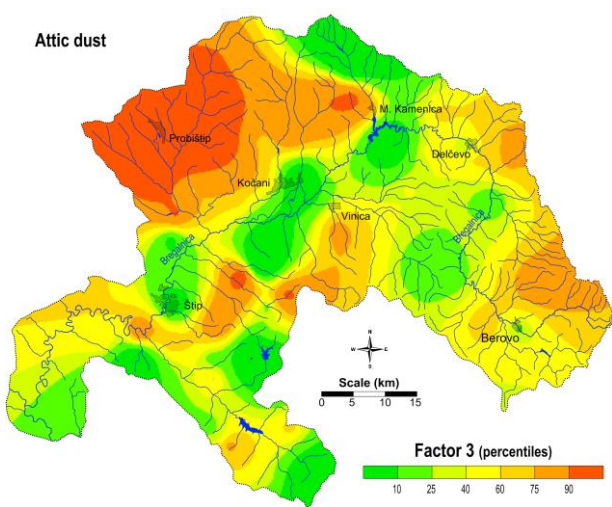




Сл. 26. Просторна дистрибуција на F1: Ga, Nb, Ta, Y, La-Gd, Eu-Lu (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

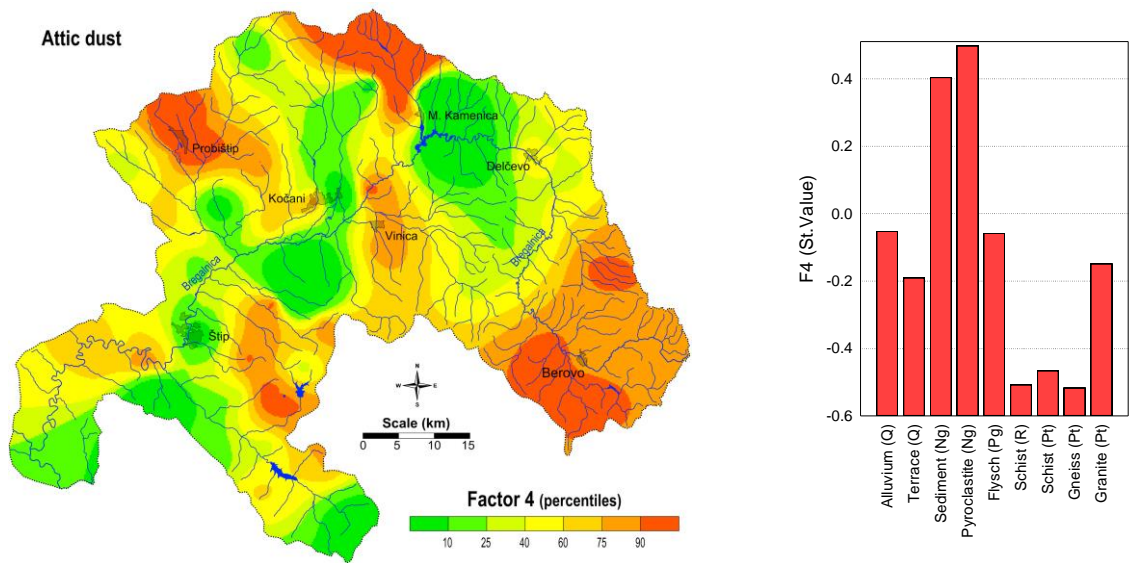


Сл. 27. Просторна дистрибуција на F2: Be, Cr, Li, Mg, Ni (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

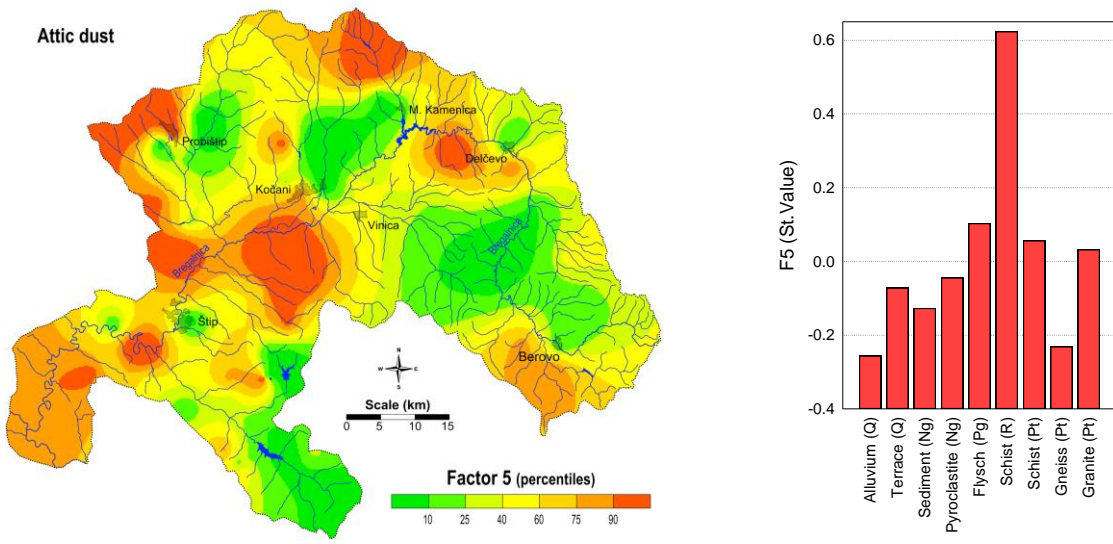


Сл. 28. Просторна дистрибуција на F3: Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mn, Pb, Sb, Te, W, Zn (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

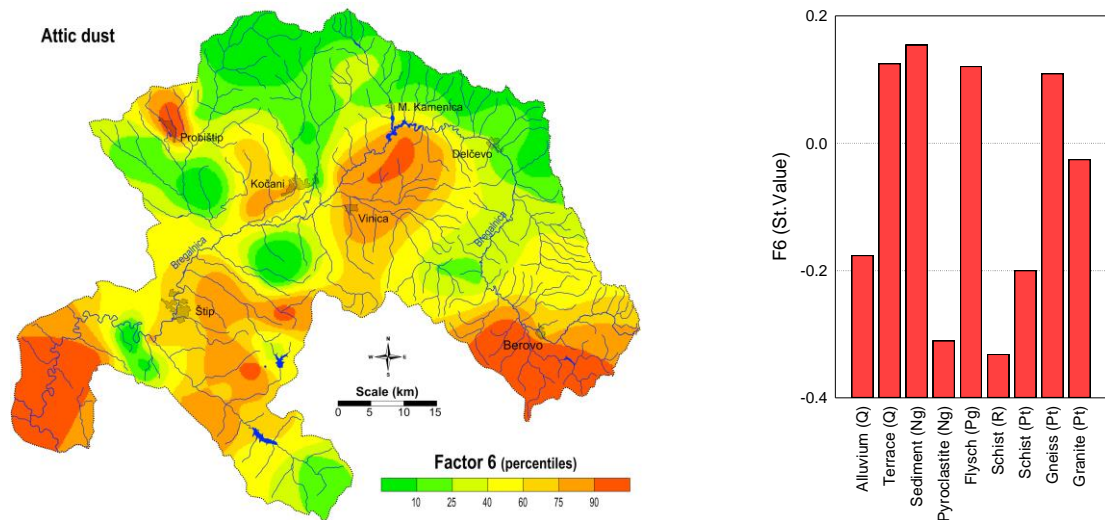




Сл. 29. Просторна дистрибуција на F4: Ba, Cs, Hf, Pd, Rb, Sr, Tl, Zr (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 30. Просторна дистрибуција на F5: As, Co, Ge, V (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)



Сл. 31. Просторна дистрибуција на F6: K, Na, Sc, Ti (лево) и дистрибуција во зависност од различните геолошки формации (десно)

### 3.6. Мониторинг на дистрибуцијата на различни елементи во примероци од растителен материјал и обработлива почва

Содржината на 21 елемент беше одредувана и во примероци на храна (*Rumex acetosa*, *Spinacia oleracea*, *Alium cepa*, *Alium sativum*, *Petroselinum crispum*) и друг растителен материјал (*Urtica dioica*) кои се користат во исхраната на луѓето како лековити билки или како чаеви. Вкупната содржина на хемиските елементи беше одредувана во растителните видови, но со цел да се одредат био-достапните форми на овие елементи од почвата, за истите беше одредена и вкупната и екстракцибилната форма во земјоделско-обработливата почва на која се одгледуваат овие растителни видови.

Од четирите локации беа земени примероци на површинска почва и вкупните содржини на елементите во истата се дадени во Табела 12. Меијаните вредности за потенцијално токсичните елементи (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn) беа споредени со истите статистички вредности со податоци за Европските почви објавени од Salminen et al. (2005). Споредбените анализи укажуваат на збогатување на содржината на елементите за соодветните фактори:  $ER_{As}=2,5$ ;  $ER_{Cd}=3,1$ ;  $ER_{Cu}=4,01$ ;  $ER_{Ni}=1,33$ ;  $ER_{Pb}=1,46$ ;  $ER_{Zn}=1,48$  (Salminen et al., 2005 и Saaltink et al., 2014).. Може да се забележи дека содржините за Cr и Fe не се значајно разликуваат во однос на Европскиот просек. Што се однесува до содржината на железото, во околината на рудникот „Бучим“, добиен е фактор на обогатување  $ER_{Fe}=1,13$  (Табела 12). Следствено на погоре кажаното може да се заклучи дека собраните почви се обогатени со повисоки содржини As, Cd, Cu, Pb and Zn, во однос на Европскиот просек за овие елементи како и во однос на референтниот примерок (област каде се очекува ниска содржина на овие елементи). Максималните вредности за Cd ( $1,06 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и Cu ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) се добиени од обработливо земјиште во непосредна близина на рудникот за бакар „Бучим“ (с. Тополница, Зона 1). Максималните содржини за As ( $49 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $84 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и Zn ( $181 \text{ mg kg}^{-1}$ ) се добиени од обработливо земјиште во урбана градска средина (Штип, Зона 4).

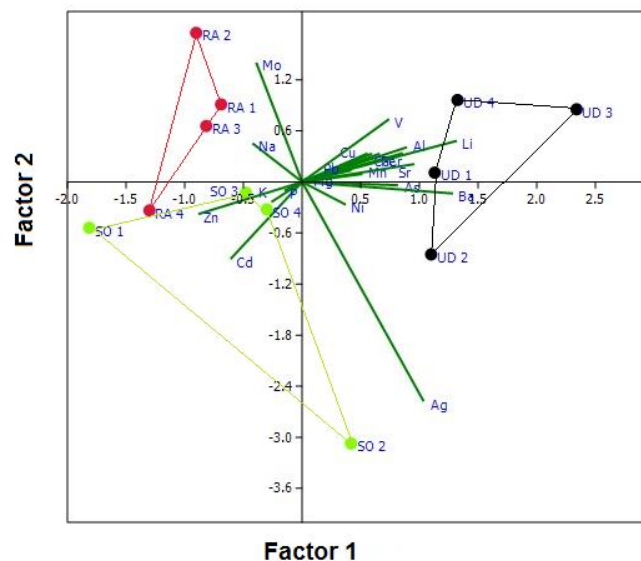
Покрај вкупната содржина на елементите, одредувана беше и достапната форма при различни услови. Екстракцијата со вода се покажа како најмалку ефективна, во извлекувањето на достапните форми на овие елементи во почвата, што во реални услови значи дека наводнувањето и дождовната вода имаат незначителен ефект во екстрахирањето и промивањето на овие елементи во почвата.

Екстракцијата со раствор на хлороводородна киселина со концентрација од  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  се покажа ефективна во извлекувањето на арсенот, и тоа  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$  во референтната област (1,6%). Сличен ефект на извлекување се доби и за почвата од зона 4 (урбана средина). Најголема ефикасност за извлекување се доби со секвенционалниот екстракционен реагенс ( $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  ДТРА;  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  CaCl<sub>2</sub> и  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ТЕА, при рН=7,3). Овој реагенс најчесто се користи затоа што претставува еден вид на лабораториска симулација на кореновиот систем, односно медиум во кој се смета дека би настанале слични процеси на јонска замена. Најголема екстракцибилна моќ е добиена за извлекување на бакарот (12,4%) и оловото (3,6%) како што е дадено во Табела 12. Додека за цинкот овој екстракцибилен реагенс најголема ефикасност покажа во почвата од урбана средина (Зона 4). Што се однесува до Ва, Са, Mg, Mn, и P, овие елементи најмногу се достапни при ниски рН, на што укажува и високата екстракцибилност со  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  раствор на HCl (Табела 12).

**Табела 12.** Вкупна и екстрактибилна содржина на 21 елемент во површинска почва од обработливо земјиште  
(содржината на елементите е дадена во mg kg<sup>-1</sup>)

Елемент	Екстракција со H <sub>2</sub> O	Екстракција со 0,1 mol L <sup>-1</sup> HCl	Екстракција со ДТРА–CaCl <sub>2</sub> –ТЕА	Вкупна содржина на елементите			
				Околина на Су-рудник (Зона 1)	Околина на Ферудник (Зона 2)	Референтна област (Зона 3)	Урбана околина (Зона 4)
<b>Ag</b>	<0,01	0,02±0,01	<0,01	0,47	0,76	0,46	1,09
<b>Al</b>	23,9±16,5	<b>62,9±46,2</b>	0,78 ±0,88	58992	61061	59467	59643
<b>As</b>	<0,25	<b>&lt;0,25</b>	<0,25	<b>26,9</b>	23,4	18,9	<b>48,7</b>
<b>Ba</b>	0,18±0,05	<b>10,9±5,81</b>	0,71±0,40	311	403	343	437
<b>Ca</b>	104±47,7	<b>3421±430</b>	1222±197	22677	20447	21954	35394
<b>Cd</b>	0,01±0,001	0,05±0,03	0,05±0,03	<b>1,06</b>	0,96	0,86	0,59
<b>Cr</b>	0,04±0,02	0,06±0,03	0,01±0,003	<b>63,6</b>	41,9	55,8	54,2
<b>Cu</b>	0,30±0,06	1,57±1,97	<b>8,60±6,65</b>	<b>100</b>	63,7	34,3	79,0
<b>Fe</b>	27,9±18,1	4,43±4,84	28,0±33,4	<b>43025</b>	32629	32646	31242
<b>K</b>	56,2±15,6	<b>155±47,2</b>	81,6±26,6	23716	19805	16173	20290
<b>Li</b>	0,01±0,004	0,04±0,006	0,006±0,005	7,79	5,70	7,74	9,81
<b>Mg</b>	21,7±6,15	<b>305±79,6</b>	103±28,7	10676	6583	8956	8629
<b>Mn</b>	0,47±0,31	<b>44,4±28,5</b>	10,6±2,82	521	577	575	567
<b>Mo</b>	0,04±0,04	0,04±0,02	0,03±0,03	4,0	3,2	2,8	2,5
<b>Na</b>	6,91±4,67	9,73±5,94	6,06±5,35	8582	<b>9248</b>	8506	7956
<b>Ni</b>	0,18±0,05	<b>0,84±0,54</b>	0,55±0,22	19,6	<b>39,0</b>	23,9	34,0
<b>P</b>	16,6±3,75	<b>177±24,8</b>	5,19±1,41	<b>1385</b>	931	995	2184
<b>Pb</b>	0,25±0,07	0,38±0,26	<b>1,71±1,15</b>	24,4	44,8	36,8	<b>83,9</b>
<b>V</b>	0,08±0,03	0,10±0,08	0,06±0,04	<b>93,8</b>	72,2	82,7	67,9
<b>Zn</b>	0,28±0,11	<b>6,02±5,34</b>	5,02±5,10	78,8	72,9	73,2	<b>181</b>

Основните статистички параметри (минимум, медијана и максимум) се користени за содржината на 21 елемент во спанаќ (*S. oleracea*), штавел (*S. oleracea*) и коприва (*U. dioica*) се дадени во Табела 13. Презентираните вредности се однесуваат на суви примероци (сушени до константно сува маса) со просечна содржина на вода од 62,5-93%. Содржината на макро-есенцијалните елементи (Ca, K, Mg and P) варира во однос на зелен дел од растението и коренот (Табела 13). На пример кај спанаќот доминантна е содржината на калиум (~3%). Максимална вредност за калциум е добиена кај копривата (2,1%), додека кај спанаќот изнесува 0,37%, а кај штавелот 0,4% (Табела 13). Есенцијалните потреби за Cu се околу ~0,9 mg kg<sup>-1</sup>, додека во анализираните видови се најдени 32 mg kg<sup>-1</sup> во зелениот дел на *U. dioica* (примерок од Зона 1, околина на рудник за Cu „Бучим“). Максималната добиена содржина за железо е добиена кај корен на копривата *U. dioica* (892 mg kg<sup>-1</sup>) следена со релативно висока содржина и во зелениот дел од истиот растителен вид (204 mg kg<sup>-1</sup>). Содржините на Mn се движат во рангот од 0,03-1,65 mg kg<sup>-1</sup> (Табела 13). Во испитуваните растителни видови, содржините на цинкот се во рангот од 12,4-167 mg kg<sup>-1</sup>. Максималната содржина за Zn е добиена во коренот на копривата во урбана средина (Табела 13). Содржината на елементите As, Cd, Cr, Pb е посебно следена заради потенцијално токсичниот ефект кој го пројавуваат овие елементи во растителното ткиво, како и кај популацијата која ја конзумира загадената храна (компонентна анализа по подрачја и растителни видови, сл. 32). За арсенот, половината од вредностите се наоѓа под границата на детекција на применетите инструментални техники. Во урбаната средина се добиени потенцијално загрижувачки вредности за арсен во корен на коприва и штавел, како и во зелениот дел на штавелот (0,21-0,34 mg kg<sup>-1</sup>) (сл. 32). Максимално дозволените содржини за олово и кадмиум во зеленчук се регулирани со Правилникот за квалитет и безбедност на храна (Сл. Весник на РМ, бр. 118, 2005), и изнесуваат 0,2 and 0,3 mg kg<sup>-1</sup> соодветно за Cd и Pb. Максимална содржина за кадмиумот е добиена во коренот на спанаќ одгледуван во околината на рудникот за бакар „Бучим“. Вредностите за содржините за оловото се во рангот 0,05-0,41 mg kg<sup>-1</sup> (пресметани на свежа маса). Ова укажува на акумулирање на токсични содржини на олово кај *U. dioica* и *R. acetosa*. Максималната содржина на Pb е добиена во корен на *R. acetosa* во околината на поранешниот рудник за железо „Дамјан“.



Сл. 32. Компонентна анализа на зависност на содржината на елементите од локацијата и растителниот вид (SO-*Spinacia oleracea*; RA-*Rumex acetosa*; UD-*Urtica dioica*)

**Табела 13.** Основна статистика за содржините на елементите во спанаќ, штавел и коприва  
(содржините се дадени во mg kg<sup>-1</sup>)

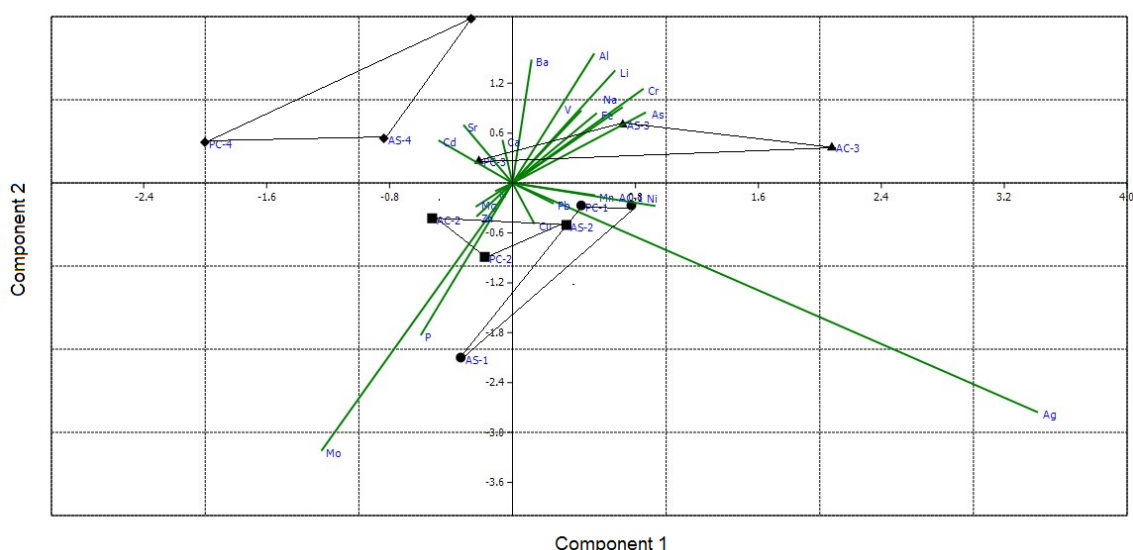
Елемент	Штавел ( <i>Rumex acetosa</i> )				Коприва ( <i>Urtica dioica</i> )				Спанаќ ( <i>Spinacia oleracea</i> )			
	Зелен дел		Корен		Зелен дел		Корен		Зелен дел		Корен	
	Min-Max	Med	Min-Max	Med	Min-Max	Med	Min-Max	Med	Min-Max	Med	Min-Max	Med
<b>Ag</b>	0,01-0,47	0,15	0,005-0,11	0,037	0,011-0,35	0,091	0,029-0,17	0,058	0,01-0,16	0,08	0,01-1,17	0,04
<b>Al</b>	18,8-293	55,8	174-406	328	76,0-386	223	214-1396	494	93,3-259	172	163-466	308
<b>As</b>	<0,25-0,94	<0,25	<0,25-1,18	0,76	<0,25-0,90	<0,25	0,53-0,94	0,89	<0,25-0,76	0,44	<0,25-0,40	<0,25
<b>Ba</b>	1,38-11,0	3,49	8,36-14,2	10,7	1,80-23,4	13,2	3,47-21,9	10,6	2,21-11,4	4,40	5,37-19,1	9,90
<b>Ca</b>	2405-5251	3777	4073-13523	5526	17689-26850	21763	4188-8798	4773	3252-9099	4049	2283-3863	2819
<b>Cd</b>	0,03-0,07	0,039	0,05-0,09	0,053	0,01-0,03	0,01	0,02-0,11	0,08	0,06-0,26	0,13	0,09-0,34	0,17
<b>Cr</b>	0,13-0,60	0,22	0,41-0,74	0,66	0,22-0,78	0,40	0,73-2,29	1,01	0,27-0,88	0,49	0,38-1,63	0,83
<b>Cu</b>	6,54-11,4	8,07	6,33-23,6	12,9	10,6-32,4	15,3	7,1-24,0	10,0	6,41-9,66	7,74	3,80-7,48	6,45
<b>Fe</b>	56,0-218	79,2	211-424	238	80,1-240	154	204-892	459	102-253	133	142-368	272
<b>K</b>	18945-30910	21751	5640-10711	8493	10292-17683	14800	9208-12105	10181	30197-38421	30809	19233-25846	21854
<b>Li</b>	0,06-0,31	0,081	0,15-0,22	0,18	0,040-0,37	0,17	0,08-0,88	0,31	0,089-0,35	0,13	0,14-0,30	0,20
<b>Mg</b>	1166-1783	1521	1051-1594	1192	866-1453	1237	393-1000	809	1680	1396	1058-1387	1237
<b>Mn</b>	11,3-30,3	17,7	6,89-16,5	11,5	16,5-77,7	23,8	18,1-48,4	31,4	12,0-70,1	23,3	10,8-33,9	19,9
<b>Mo</b>	0,33-1,24	0,76	0,27-1,65	0,57	0,54-2,05	1,26	0,03-0,50	0,09	0,089-0,84	0,51	0,05-0,37	0,15
<b>Na</b>	60,4-99,0	77,8	76,7-354	214	40,0-88,2	53,7	42,5-176	125	31,0-837	82,1	64,3-861	314
<b>Ni</b>	0,51-1,93	0,77	0,49-3,10	1,55	1,45-1,67	1,51	0,89-3,78	3,32	0,64-3,09	1,45	0,85-3,06	1,84
<b>P</b>	1540-3995	1927	1041-1766	1418	2081-3275	2506	1906-2492	2225	1962-3305	2810	2833-4507	3198
<b>Pb</b>	0,56-0,96	0,70	0,32-1,83	0,65	0,40-0,98	0,65	0,86-1,69	1,24	0,59-0,97	0,68	0,45-0,83	0,76
<b>Sr</b>	2,02-9,39	4,16	25,1-33,1	30,9	15,0-92,8	51,3	10,8-40,1	25,0	6,88-20,5	14,2	19,2-22,4	21,3
<b>V</b>	0,03-0,45	0,091	2,04-4,11	2,91	0,10-0,57	0,32	1,27-3,65	1,93	0,15-0,55	0,32	0,49-1,27	0,95
<b>Zn</b>	18,6-29,3	23,3	15,0-31,8	23,7	12,9-36,2	15,4	12,4-167	20,9	39,7-66,5	56,8	26,2-32,3	28,6

Min-минимум; Max-максимум; Med-медијана

Втората група на растителни примероци се рано-градинарски видови на зеленчук: кромид *Allium cepa*, лук *Allium sativum* и магдонос *Petroselinum crispum*. Основните вредности за статистичката обработка на вредностите се дадени во Табела 14. Содржините за елементите се однесуваат за сува фракција на растително ткиво, со просечна содржина на влага од 71,1-92,6%.

Содржината на макроелементите (Ca, K, Mg и P) не покажуваат значајни варијации во содржината помеѓу растителните видови и локациите на собраните примероци. Што се однесува до микроелементите Cu, Fe, Mn, Mo и Zn се јавуваат значајни разлика во однос на локација, односно разлики помеѓу референтната (контролна) и останатите три локации (Табела 14). Според одредени објавени податоци од страна на Marschner (2002), есенцијалните потреби за Cu се околу  $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . Но во околината на рудникот за бакар, одгледуваните лук и кромид доспеваат со содржини на бакар од  $46 \text{ mg kg}^{-1}$  (содржина во примерок на корен *A. sativum*-Зона 1) (сл. 33). Високи содржини на железо се добиени исто така во корен на лук и кромид (0,12%). Максимална вредност за манган ( $61,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) е добиена во зелениот дел на *A. sativum*. Ако номиналните потреби на цинкот во растителното ткиво се  $11 \text{ mg kg}^{-1}$ , содржините на цинк во овие растителни видови се во рангот на 7,04-59,1  $\text{mg kg}^{-1}$ . Максималната вредност за Zn е добиена во урбана средина.

Потенцијално токсичните елементи (As, Cd, Cr, Pb, Zn) се следени со цел да се утврди биоакмулативната способност на овие растителни организми кон овие елементи. Содржините на арсен во референтната област се пониски од  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , колку што изнесува граница на детекција за АЕС-ИСП. Само во зона 1, во близина на рудникот „Бучим“ се најдени потенцијално токсични содржини на As ( $1,87 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Содржините на Cd над максимално дозволените ( $>0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ) се најдени во корен на *A. cepa* и *A. sativum* во рудничките и урбаната средина (Табела 14). Потенцијално токсични содржини од олово ( $>0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) се добиени во примероци растителното ткиво на *A. cepa*, *A. Sativum* и *P. crispum* во областа на рудникот „Бучим“ и во урбаната средина (сл. 33).



Сл. 33. Компонентна анализа на зависност на содржината на елементите од локацијата и растителниот вид (SO-*Spinacia oleracea*; RA-*Rumex acetosa*; UD-*Urtica dioica*)



**Табела 14.** Основна статистика за содржините на елементите во кромид, лук и магдонос  
(содржините на елементите се дадени во mg kg<sup>-1</sup>)

Елемент	Кромид ( <i>Alium cepa</i> )						Лук ( <i>Alium sativum</i> )						Магдонос ( <i>Petroselinum crispum</i> )					
	Зелен дел			Корен			Зелен дел			Корен			Зелен дел			Корен		
	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max
<b>Ag</b>	<0,01	<0,01	<0,01	0,63	0,01	2,33	0,12	0,02	0,24	0,17	0,04	0,37	0,11	<0,01	0,25	0,26	0,05	0,76
<b>Al</b>	43,1	13,7	102,7	1147	791	1931	156	34,9	414	756	22,7	1428	139	58,0	263	395	203	709
<b>As</b>	<0,1	<0,1	<0,1	1,20	0,25	1,99	0,22	0,11	0,25	0,73	0,25	1,87	0,62	0,29	0,98	0,77	0,25	1,50
<b>Ba</b>	20,60	4,35	58,77	35,00	15,28	78,15	7,79	2,13	13,50	14,31	3,78	26,10	29,13	21,95	38,70	30,15	22,60	39,77
<b>Ca</b>	5312	1850	12129	5803	3345	7747	6750	4250	10206	6545	4734	8694	10106	9108	10818	3670	2965	4260
<b>Cd</b>	0,034	0,006	0,066	0,14	0,09	0,18	0,05	<0,01	0,078	0,146	0,032	0,253	0,048	0,034	0,079	0,052	0,033	0,066
<b>Cr</b>	0,18	0,08	0,25	1,90	1,27	3,14	0,35	0,15	0,79	1,54	0,15	3,43	0,65	0,20	1,13	1,38	0,70	2,55
<b>Cu</b>	3,65	2,43	4,75	11,2	9,05	15,7	5,61	2,62	9,22	19,8	3,50	46,5	8,17	6,28	10,3	13,2	6,15	22,3
<b>Fe</b>	46,8	18,0	81,1	838	637	1241	144	39,6	380	608	38,4	1133	158	67,0	239	377	209	542
<b>K</b>	16976	12103	23858	12884	9584	17398	13066	7815	17388	14677	9592	20672	21333	18241	25392	11128	7111	14955
<b>Li</b>	0,076	0,015	0,22	0,70	0,41	1,16	0,122	0,02	0,34	0,48	0,069	1,01	0,35	0,11	0,59	0,26	0,18	0,45
<b>Mg</b>	610	311	961	824	634	1105	726	399	994	846	723	952	879	794	922	960	627	1384
<b>Mn</b>	7,96	7,29	8,83	26,2	19,3	38,0	14,1	8,67	19,4	30,4	10,3	61,3	26,2	23,4	30,2	16,8	12,8	23,9
<b>Mo</b>	0,60	0,19	1,25	0,41	0,03	0,79	0,96	0,31	2,45	1,59	0,10	5,35	0,95	0,30	1,39	0,37	0,03	0,76
<b>Na</b>	103	53,0	225	949	331	1784	343	43,9	1075	946	124	1511	466	77,9	1018	1454	532	3907
<b>Ni</b>	0,19	0,06	0,42	2,32	0,70	3,85	1,46	1,17	1,69	2,15	0,83	3,70	2,45	1,99	3,27	1,73	0,98	3,20
<b>P</b>	1948	528	3198	1189	487	2301	1716	634	2729	1719	978	2403	2074	1422	2491	1088	800	1320
<b>Pb</b>	0,40	0,27	0,61	1,71	0,94	2,17	0,71	0,50	0,86	1,37	0,70	2,27	1,04	0,66	1,55	1,23	0,63	1,88
<b>Sr</b>	21,8	6,26	52,9	35,2	20,6	47,2	23,8	12,7	37,6	32,1	20,8	57,3	26,7	25,4	29,8	22,9	17,7	28,5
<b>V</b>	0,09	0,03	0,19	2,77	2,28	3,96	0,53	0,03	1,83	2,21	0,06	4,50	0,42	0,08	0,86	1,04	0,71	1,31
<b>Zn</b>	13,4	7,04	24,2	32,1	26,2	41,4	21,0	8,21	35,9	34,4	13,0	59,1	29,0	17,0	45,3	17,5	11,4	22,3

Min-минимум; Max-максимум; Med-медијана

Транслокационите фактори (TF) за макро-биогените елементи вредностите се со следниов тренд на опаѓање  $K > P > Mg > Na > Ca$  за *R. acetosa*, додека за *S. Oleracea* и *U. dioica* е следниов редослед  $Ca > K > Mg > P > Na$  (Табела 15). За литогените елементи кај спанакот, штавелот и копривата е добиен следниов опсег на вредности Al (0,11-0,92); Ba (0,15-1,87); Cr (0,21-0,87); Li (0,34-1,86); Ni (0,16-1,76) и за V (0,01-0,45). За молибден беа добиени повисоки TF вредности кои се движат од 0,75-9,47, со акцент на *U. dioica*. За бакар, како потенцијален антропоген елемент, беа добиени значајни TF вредности: за *R. acetosa*, од 0,48-1,30; за *U. dioica* од 1,12-4,56; за *S. Oleracea* од 1,04-1,68. За кадмиум висок транслокационен фактор е добиена за *U. dioica* во урбана средина (1,83). Транслокациониот фактор за Pb беше повисок во *R. acetosa* (2,12) (Табела 15), со оглед на зона 1 е најзагадената локација односно околината на рудникот “Бучим”.

Биоакумулационите фактори (BAF) за *R. acetosa*, *S. Oleracea* и *U. dioica* претежно беа во долниот опсег ( $<1$ ) за речиси сите анализирани елементи (Табела 15). Макробиогени елементи за сите три видови покажаа значајни BAF вредности (за Ca во опсег 0,11-1,17, за K: 0,75-1,91, за Mg: 0,11-0,33, и за P: 0,71-2,99). Биоакумулацијата фактор за Cu и Zn беа во опсег 0,10-0,94 и 0,10-0,84, соодветно. За другите потенцијално токсични елементи како As, Cd и Pb, BAF вредностите се движат по следниов редослед  $<0,01-0,06$ ;  $<0,01-0,43$  и  $0,01-0,03$  соодветно. Максималната  $BAF_{Cd}$  и  $BAF_{As}$  за *R. acetosa*, *S. Oleracea* и *U. dioica* се добиени од урбана област (Зона 4, Табела 15).

Вредностите за BCF во опсег од 0,1-0,50, се сметаат како потенцијал за фитостабилизација, како и вредностите 0,5-1,0 се смета како делумни фитостабилизатори. BCF вредностите за Cu беа во опсегот од 0,10-0,24, за Zn беше во опсег 0,07-2,30 (максимална вредност добиена за *U. dioica* во Зона 2). За кадмиум е добиена 0,57 BCF вредност за *S. oleracea* и за хром BCF вредност од 0,42 за *R. acetosa* во урбана област (Табела 15). Покрај за тешките метали, *S. oleracea* покажува повисоки BCF вредности за калиум и фосфор (1,60 и 3,56, соодветно) што е посебно значајно за обработливите почви кои долго време и неконтролирано се ѓубрени.

Карактеризација на транслокационата ефикасност е направена и за кромид (*Alium cepa*-AC), лук (*Alium sativum*-AS), магдонос (*Petroselinum crispum*-PC) за сите анализирани елементи (Табела 16). За макро биогени елементи (Ca, Mg, K и P) TF вредностите немаат значителни варијации и се во опсегот од 0,54-3,34 (Табела 16). Кромидот, *A. cepa* и лукот, *A. sativum* имаат сличен механизам за биоакумулацијата и транслокација за есенцијалните елементи (Табела 16). Овој зеленчук (кромид, лук и магдонос) нема значителна биоакумулациона способност за потенцијално токсичните метали ( $BAF < 0,1$ ).

Сепак, кога содржината на овие елементи е значително обогатена во земјоделската почва, постои потенцијален ризик за трансферирање на тие содржини преку коренот до зелениот дел на зеленчукот (кој се користи во исхраната на популацијата). Според TF вредности за *A. cepa*, *A. sativum* и *P. crispum*, овој зеленчук покажува значителна способност за транслокација на анализираниите елементи (Табела 16). Магдоносот (*P. crispum*) покажа значителна транслокациона ефикасност за скоро сите анализирани елемент со акцент на потенцијално токсични метали ( $TF > 1,00$ ) како што е прикажано во Табела 16. Урбаната област има значителен ефект на загадување на одгледуваниот зеленчук. Вредностите за транслокациониот фактор за магдонос беа повисоки во урбана средина, за As (1,15), Cd, (1,27), Cu (1,11) и (2,12), Pb (1,68) и за Zn (1,78). За кромидот (*A. cepa*) и лукот (*A. sativum*) повисоките вредност за TF за овие елементи се добиени од растителните примероци собрани во рудничките области (Зони 1 и 2).

Табела 15. Биоаккумуляциони и транслокациони фактори за хемиските елементи во спанаќ (*Spinacia oleracea*-SO), штавел (*Rumex acetosa*-RA) коприва (*Urtica dioica*-UD)

Елемент	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	V	Zn
Транслокационен фактор-TF																				
RA-1	2,05	0,11	0,92	0,15	0,18	0,61	0,43	0,48	0,26	<b>2,85</b>	0,66	0,91	0,88	0,75	0,21	0,57	<b>3,84</b>	<b>2,12</b>	0,01	0,92
RA-2	0,34	0,17	0,49	0,21	0,63	0,36	0,35	0,50	0,23	<b>2,01</b>	0,29	<b>1,07</b>	<b>1,43</b>	<b>1,39</b>	0,27	0,16	<b>1,04</b>	0,39	0,05	0,85
RA-3	6,20	0,11	<b>1,05</b>	0,43	<b>1,05</b>	0,90	0,21	<b>1,03</b>	0,23	<b>2,89</b>	0,34	<b>1,21</b>	<b>1,72</b>	<b>1,13</b>	0,75	0,41	<b>1,18</b>	0,41	0,01	<b>1,38</b>
RA-4	1,07	0,92	0,21	0,77	0,90	<b>1,35</b>	0,87	0,75	1,03	<b>3,90</b>	<b>1,86</b>	<b>1,70</b>	<b>2,98</b>	<b>1,23</b>	0,79	3,94	<b>1,38</b>	<b>1,39</b>	0,16	<b>1,08</b>
UD-1	7,00	0,22	0,26	0,61	<b>3,49</b>	0,07	0,21	<b>1,18</b>	0,17	<b>1,46</b>	0,26	<b>1,68</b>	<b>1,60</b>	<b>4,06</b>	0,56	0,49	<b>1,12</b>	0,45	0,05	0,58
UD-2	0,05	0,35	0,58	0,52	<b>4,22</b>	0,05	0,31	<b>1,12</b>	0,39	<b>1,66</b>	0,51	<b>1,84</b>	<b>1,54</b>	<b>9,47</b>	0,94	0,44	<b>1,72</b>	0,26	0,07	0,21
UD-3	3,66	0,23	0,29	<b>1,07</b>	<b>2,93</b>	0,05	0,25	<b>4,56</b>	0,23	<b>1,34</b>	0,42	0,76	0,38	<b>1,30</b>	0,32	0,46	<b>1,03</b>	0,50	0,14	0,77
UD-4	1,16	0,81	0,98	<b>1,87</b>	<b>6,03</b>	<b>1,83</b>	0,81	<b>1,14</b>	0,80	<b>1,06</b>	0,97	0,83	0,98	<b>5,01</b>	0,56	<b>1,76</b>	<u>0,91</u>	<b>1,13</b>	0,45	<b>1,26</b>
SO-1	2,33	0,57	<b>1,01</b>	0,41	<b>1,56</b>	0,68	0,71	<b>1,35</b>	0,72	<b>1,59</b>	0,73	<b>1,09</b>	<b>1,11</b>	<b>1,52</b>	0,25	0,75	<b>1,16</b>	<b>1,31</b>	0,31	<b>2,49</b>
SO-2	0,03	0,38	<b>2,56</b>	0,60	<b>1,50</b>	<b>1,05</b>	0,46	<b>1,04</b>	0,40	<b>1,32</b>	0,53	<b>1,42</b>	<b>1,13</b>	<b>1,57</b>	0,59	<b>1,28</b>	<u>0,98</u>	<b>1,16</b>	0,27	<b>1,33</b>
SO-3	0,32	0,55	0,62	0,28	<b>1,23</b>	0,59	0,67	<b>1,29</b>	0,69	<b>1,17</b>	0,53	0,86	<b>1,20</b>	<b>1,93</b>	0,24	<b>1,11</b>	0,80	<b>1,09</b>	0,44	<b>1,76</b>
SO-4	1,61	0,72	<b>3,04</b>	0,67	<b>2,36</b>	0,75	0,54	<b>1,68</b>	0,59	<b>1,89</b>	<b>1,50</b>	<b>1,30</b>	<b>2,06</b>	<b>3,71</b>	0,97	0,48	0,44	<b>1,07</b>	0,39	<b>2,05</b>
Биоаккумуляционен фактор-BAF																				
Елемент	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	V	Zn
RA-1	0,49	<0,01	0,03	<0,01	0,11	0,03	<0,01	0,11	<0,01	<u>0,91</u>	0,01	0,11	0,02	0,31	0,01	0,05	<b>2,88</b>	0,02	<0,01	0,37
RA-2	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,16	0,03	0,01	0,11	<0,01	<u>0,96</u>	0,01	0,26	0,04	0,37	0,01	0,02	<b>1,97</b>	0,02	<0,01	0,37
RA-3	0,13	<0,01	<0,01	0,02	0,19	0,05	0,00	0,19	<0,01	<b>1,91</b>	0,01	0,15	0,02	0,12	0,01	0,01	<b>2,03</b>	<0,01	<0,01	0,28
RA-4	0,43	<0,01	<0,01	0,03	0,15	0,11	0,01	0,12	0,01	<b>1,08</b>	0,03	0,21	0,05	0,13	0,01	0,06	<u>0,71</u>	0,01	0,01	0,10
UD-1	<u>0,75</u>	<0,01	<0,01	0,02	<u>0,78</u>	<0,01	<0,01	0,28	<0,01	<u>0,75</u>	0,01	0,11	0,15	0,51	0,01	0,07	<b>2,01</b>	0,02	<0,01	0,16
UD-2	0,01	<0,01	<0,01	0,00	<u>0,87</u>	<0,01	0,01	0,16	<0,01	<u>0,77</u>	0,01	0,13	0,05	0,38	<0,01	0,07	<b>3,52</b>	0,01	<0,01	0,49
UD-3	0,23	0,01	<0,01	0,07	<b>1,17</b>	<0,01	0,01	<u>0,94</u>	0,01	<b>1,91</b>	0,05	0,16	0,03	0,20	0,01	0,04	<b>2,24</b>	0,02	0,01	0,21
UD-4	0,07	0,01	0,02	0,05	<u>0,76</u>	0,06	0,01	0,15	0,01	<b>1,08</b>	0,03	0,15	0,03	0,52	0,01	0,05	<u>0,95</u>	0,01	0,01	0,10
SO-1	0,26	<0,01	0,01	0,01	0,21	0,06	<0,01	0,08	<0,01	<b>1,29</b>	0,01	0,12	0,02	0,14	0,01	0,03	<b>2,39</b>	0,02	<0,01	<u>0,82</u>
SO-2	0,04	<0,01	0,03	0,03	0,17	0,17	0,01	0,10	<0,01	<b>1,56</b>	0,02	0,23	0,03	0,03	<0,01	0,13	<b>2,99</b>	0,03	<0,01	<u>0,54</u>
SO-3	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,12	0,12	0,01	0,28	0,01	<b>1,87</b>	0,02	0,13	0,05	0,17	<0,01	0,04	<b>2,85</b>	0,02	0,01	<u>0,66</u>
SO-4	0,15	<0,01	0,02	0,01	0,11	0,43	0,02	0,18	<0,01	<b>1,89</b>	0,04	0,19	0,12	0,34	0,11	0,04	0,90	0,01	0,01	0,36

Биоконцентрационен фактор-BCF																				
Елемент	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	V	Zn
RA-1	0,24	<0,01	0,04	0,03	0,60	0,05	0,01	0,24	0,01	0,32	0,02	0,12	0,02	0,41	0,03	0,09	0,75	0,01	0,02	<u>0,40</u>
RA-2	0,04	0,01	0,02	0,02	0,25	0,09	0,02	0,21	0,01	0,48	0,04	0,24	0,03	0,26	0,04	0,13	<b>1,90</b>	0,04	0,04	<u>0,42</u>
RA-3	0,01	<0,01	0,01	0,04	0,19	0,06	0,01	0,18	0,01	0,66	0,02	0,12	0,01	0,11	0,02	0,04	<b>1,73</b>	0,02	0,05	0,20
RA-4	0,04	<0,01	0,02	0,03	0,17	0,09	<u>0,42</u>	0,15	0,01	0,28	0,02	0,12	0,02	0,11	0,01	0,01	0,51	0,01	0,04	0,09
UD-1	0,11	0,01	0,04	0,03	0,22	0,07	0,02	0,24	0,01	0,51	0,04	0,07	0,09	0,13	0,01	0,18	<b>1,80</b>	0,04	0,03	0,28
UD-2	0,23	<0,01	0,02	0,01	0,20	0,11	0,02	0,15	0,01	0,46	0,01	0,06	0,03	0,04	<0,01	0,16	<b>2,05</b>	0,03	0,02	<b>2,30</b>
UD-3	0,06	0,02	0,05	0,06	0,40	0,11	0,04	0,21	0,03	0,66	0,11	0,11	0,08	0,02	0,02	0,08	<b>2,17</b>	0,05	0,04	0,27
UD-4	0,06	0,01	0,02	0,02	0,13	0,03	0,02	0,13	0,01	0,48	0,03	0,10	0,03	0,01	0,02	0,03	<b>1,05</b>	0,01	0,02	0,07
SO-1	0,11	<0,01	0,01	0,02	0,13	0,09	0,01	0,17	0,00	0,81	0,02	0,11	0,02	0,09	0,06	0,04	<b>2,06</b>	0,02	0,01	<u>0,33</u>
SO-2	0,54	<0,01	0,01	0,05	0,11	0,16	0,02	0,10	0,01	<b>1,18</b>	0,03	0,16	0,03	0,02	0,01	0,10	<b>3,04</b>	0,02	0,01	<u>0,41</u>
SO-3	0,07	0,01	0,02	0,03	0,12	0,21	0,02	0,22	0,01	<b>1,60</b>	0,04	0,15	0,04	0,09	0,02	0,03	<b>3,56</b>	0,02	0,02	<u>0,37</u>
SO-4	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,11	<u>0,57</u>	0,03	0,15	0,01	<b>1,00</b>	0,02	0,15	0,06	0,01	0,11	0,09	<b>2,06</b>	0,01	0,01	0,18

**Табела 16.** Биоаккумуляциони и транслокациони фактори за хемиските елементи во кромид (*Alium cepa*-AC), лук (*Alium sativum*-AS), магнонос (*Petroselinum crispum*-PC)

Елемент	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	V	Zn
Транслокационен фактор-TF																				
AC-1	0,50	0,03	<b>1,00</b>	0,25	0,63	0,08	0,15	0,36	0,06	<b>2,48</b>	0,03	<u>0,65</u>	0,36	<b>1,86</b>	0,23	0,30	<b>3,34</b>	0,44	0,05	0,51
AC-2	0,04	0,04	0,33	0,28	0,55	0,48	0,13	0,30	0,06	<b>1,26</b>	0,12	<u>0,71</u>	0,31	<b>0,56</b>	0,18	0,21	<b>1,38</b>	0,14	0,01	0,71
AC-3	0,00	0,01	0,14	0,54	0,56	0,06	0,03	0,23	0,01	<b>0,96</b>	0,01	<u>0,54</u>	0,19	<b>1,28</b>	0,03	0,02	<b>0,87</b>	0,12	0,01	0,26
AC-4	0,09	0,10	0,13	0,75	<b>1,57</b>	0,34	0,14	0,43	0,12	<b>1,01</b>	0,32	<b>1,48</b>	<u>0,46</u>	<b>2,27</b>	0,17	0,03	<b>1,08</b>	0,37	0,08	0,22
AS-1	<b>2,60</b>	0,05	1,00	0,28	<b>1,18</b>	0,41	0,19	0,38	0,10	<b>1,73</b>	0,20	<b>0,96</b>	<u>0,68</u>	<b>2,18</b>	0,11	<u>0,51</u>	<b>1,21</b>	1,30	0,03	0,36
AS-2	<b>3,21</b>	0,04	0,06	0,27	<b>0,88</b>	0,27	0,10	0,16	0,06	<b>1,11</b>	0,04	<u>0,88</u>	<u>0,32</u>	<b>0,83</b>	0,12	<u>0,36</u>	<b>1,72</b>	0,22	0,01	0,47
AS-3	0,27	0,09	0,46	0,22	<b>2,16</b>	0,04	0,09	0,16	0,09	<b>0,61</b>	0,07	<u>0,49</u>	<u>0,38</u>	<b>4,33</b>	0,03	<u>0,65</u>	<u>0,65</u>	1,08	0,05	0,51
AS-4	0,58	0,07	<b>1,00</b>	0,41	<b>0,67</b>	0,21	0,15	0,24	0,11	<b>1,58</b>	0,16	<b>1,00</b>	<u>0,59</u>	<b>2,24</b>	0,10	<u>0,82</u>	<u>0,79</u>	0,50	0,02	0,28
PC-1	<b>2,27</b>	0,29	<u>0,65</u>	<b>1,71</b>	<b>2,55</b>	1,80	0,44	0,46	0,44	<b>1,76</b>	<b>2,79</b>	<b>1,27</b>	<b>1,97</b>	<b>3,42</b>	<u>0,77</u>	<b>2,03</b>	<b>1,45</b>	0,82	0,77	2,03
PC-2	<b>1,68</b>	0,15	<b>0,94</b>	<b>0,81</b>	<b>3,07</b>	0,52	0,28	0,43	0,19	<b>2,10</b>	<u>0,54</u>	<u>0,72</u>	<b>1,73</b>	<b>3,57</b>	0,10	<u>0,66</u>	<b>1,99</b>	0,65	0,08	1,22
PC-3	<b>1,12</b>	0,24	<b>0,87</b>	<b>0,55</b>	<b>2,54</b>	0,60	0,31	<b>0,94</b>	0,33	<b>1,48</b>	<u>0,70</u>	<u>0,66</u>	<b>0,98</b>	<b>1,38</b>	0,26	<b>2,07</b>	<b>1,58</b>	0,64	0,23	1,49
PC-4	0,01	<b>1,03</b>	<b>1,15</b>	<b>1,18</b>	<b>2,99</b>	1,27	0,82	<b>1,11</b>	<b>0,91</b>	<b>2,74</b>	<b>2,22</b>	<b>1,40</b>	<b>1,94</b>	<b>1,83</b>	<u>0,58</u>	<b>2,12</b>	<b>2,88</b>	1,68	0,61	1,78
Биоаккумуляционен фактор-BAF																				
Елемент	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	V	Zn
AC-1	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,18	0,01	<0,01	0,04	<0,01	1,01	<0,01	0,07	0,01	<u>0,31</u>	0,01	0,01	<b>2,31</b>	0,02	<0,01	0,17
AC-2	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,09	0,07	<0,01	0,07	<0,01	<b>0,61</b>	0,01	0,07	0,01	0,14	0,01	0,02	<b>3,42</b>	0,01	<0,01	<u>0,33</u>
AC-3	0,01	<0,01	0,01	0,04	0,14	0,01	<0,01	0,07	<0,01	<b>0,89</b>	<0,01	0,03	0,01	0,07	0,01	<0,01	<b>0,89</b>	0,01	<0,01	0,10
AC-4	<0,01	<0,01	0,01	0,13	<u>0,34</u>	0,08	<0,01	0,05	<0,01	<b>0,86</b>	0,02	0,11	0,02	0,22	0,03	<0,01	<u>0,24</u>	0,01	<0,01	0,05
AS-1	<u>0,31</u>	0,01	0,01	0,04	<u>0,30</u>	0,07	0,01	0,09	0,01	<b>0,50</b>	0,04	0,09	0,03	<b>0,61</b>	0,13	0,08	<b>1,44</b>	0,04	0,02	<u>0,46</u>
AS-2	<u>0,32</u>	<0,01	<0,01	0,01	0,21	0,07	<0,01	0,12	<0,01	<b>0,88</b>	<0,01	0,12	0,03	0,20	0,01	0,06	<b>2,93</b>	0,01	<0,01	<u>0,32</u>
AS-3	0,13	<0,01	0,01	0,01	<u>0,46</u>	0,01	<0,01	0,08	<0,01	<u>0,48</u>	0,01	0,04	0,02	0,16	0,01	0,04	<b>0,64</b>	0,02	<0,01	0,11
AS-4	0,02	<0,01	0,01	0,02	0,16	0,06	<0,01	0,04	<0,01	<b>0,75</b>	0,01	0,08	0,02	0,12	0,02	0,03	<b>0,69</b>	0,01	<0,01	0,09
PC-1	<b>0,53</b>	<0,01	0,04	0,12	<u>0,46</u>	0,07	0,02	0,10	0,01	<b>0,77</b>	0,08	0,09	0,06	<u>0,26</u>	0,05	0,10	<b>1,03</b>	0,06	0,01	<b>0,57</b>
PC-2	0,21	<0,01	0,03	0,07	<u>0,45</u>	0,04	<0,01	0,10	<0,01	<b>1,28</b>	0,02	0,12	0,05	<u>0,43</u>	0,01	0,09	<b>2,67</b>	0,02	<0,01	<u>0,33</u>
PC-3	0,12	<0,01	0,03	0,06	<u>0,49</u>	0,04	0,01	<u>0,27</u>	<0,01	<b>1,37</b>	0,04	0,10	0,04	<u>0,38</u>	0,12	0,08	<b>2,09</b>	0,02	<0,01	0,23
PC-4	<0,01	<0,01	0,01	0,06	0,28	0,07	0,02	0,09	0,01	<b>0,96</b>	0,04	0,10	0,04	0,12	0,05	0,07	<b>1,05</b>	0,01	0,01	0,17

## 4. Заклучок

Во рамките на оваа докторска дисертација беше следена дистрибуцијата на 60-тина хемиски елементи во трите компоненти на биосферата (површински слој на литосфера, долен слој на атмосфера и хидросферата) на подрачјето на сливот на реката Брегалница.

1. Одредувањето на концентрацијата на различните хемиски елементи во површинската вода покажа дека водата на р. Брегалница не се карактеризира со присуство на одредени потенцијално токсични метали во концентрации како би го намалиле квалитетот на речната вода на овој хидрографски фактор. Основни литогени маркери кои се дистрибуираат по целото течение на р. Брегалница се геохемиските асоцијации, F1:Ca-K-Mg-Na-Ba-Li-Mn-Sr-V F2: Al-Fe и F3: Sb, со незначителна варијабилност по целото течение на реката и притоците.

2. Природен архив за литогената и антропогената дистрибуцијата на елементите во водите на хидрографските фактори претставува седиментот. Основната литогена дистрибуција е претставено со елементите Y-Eu-Lu-Cr-V-La-Gd-Nb-Co-Hf-Zr-Ga-Mg-Fe-Sr-Ta-Sn-Li-Na-Rb-Ni-Ge-Be-Cs. Додека геохемиската асоцијација As-W-Ba-Ag-Cu-Tl-Zn-Sb-Mo-In-Cd-Te-Bi-Pb, укажува на литогено обогатување во подрачјата на минералните Pb-Zn депозити („Саса“ и „Злетово“), кои најчесто се карактеризираат како антропогена дистрибуција.

3. Беше следена и дистрибуцијата на различните хемиски елементи во горниот дел од литосферата, поодделно во вертикален правец на две нивоа (0-5cm) и (20-30 cm). Доминантни литогени маркери на подрачјето се: F1 (Ti, Eu-Lu, Y, Fe, Sc, V, Nb, Co, La-Gd, Ga, Ge, Cu); F2: (Cu, Pb, Sb, Cd, Sn, Zn, Te); F3: (Rb, K, W, Ba, Ta, Tl); F4: (Zr, Hf, Br, Pd, Sr, As); F5: (Ni, Mg, Cr); F6: (B, Na).

4. Атмосферската дистрибуција на различни хемиски елементи во воздухот е во голема зависност од климатските услови во регионот. Емисијата, дистрибуцијата и депозицијата се меѓусебно условени, па затоа варијабилност е утврдена во различните субрегиони во подрачјето. Главните геохемиски асоцијации *Фактор 1*: Al-Be-Co-Fe-Ga-Ge-Li-Mg-Sc-Ti-V-Y-(La-Gd)-(Eu-Lu); *Фактор 2*: Ba-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn; *Фактор 3*: As-Cs-Rb-Tl; *Фактор 4*: Ca-Sr-B; *Фактор 5*: Hf-Zr; *Фактор 6*: Cr-Cu-Ni; *Фактор 7*: Br-I, ги карактеризира интензивна депозиција во различните субрегиони во испитуваното подрачје. Дистрибуција на Ba-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn е најинтензивна во регионот на стариот и младиот вулканизам поврзан доминантно за Pb-Zn минералните депозити („Саса“ и „Злетово“).

5. Дистрибуцијата на различните хемиски елементи во поткровната прашина покажа дека населените места во регионот на сливот на р. Брегалница се карактеризираат со дистрибуција на следниве доминантни геохемиски асоцијации на елементи и тоа: Фактор 1 (Ga-Nb-Ta-Y-La-Gd-Eu-Lu), Фактор 2 (Be-Cr-Li-Mg-Ni), Фактор 3 (Ag-Bi-Cd-Cu-In-Mn-Pb-Sb-Te-W-Zn), Фактор 4 (Ba-Cs-Hf-Pd-Rb-Sr-Tl-Zr), Фактор 5 (As-Co-Ge-V), Фактор 6 (K-Na-Sc-Ti).

6. Испитуваниот зеленчук (кромид, лук, магнос, спанаќ, штавел) и друг растителен материјал (коприва) покажа дека немаат значителна био-акумулациона способност за потенцијално токсичните метали (BAF <0,1). Потенцијално опасни содржини во зеленчукот (*A. cepa* и *A. sativum*, *P. crispum*) се добиени само за Pb и Cd се добиени во оклината на Cu-рудникот и урбаната средина. Во однос на транслокационата способност, штавелот (*R. Acetosa*), спанаќот (*S. oleracea*) копривата (*U. dioica*) и магносот (*P. crispum*) покажаа потенцијал за фитоекстракција и фитостабилизација на делумно загадени земјоделски почви.



## 5. Литература

- Aboal J R, Fernández J A, Boquete T, Carballeira A. Is it possible to estimate atmospheric deposition of heavy metals by analysis of terrestrial mosses? *Science of the Total Environment*, 408(24), 6291-6297 (2010).
- Aceto M, Abollino O, Conca R, Malandrino M, Mentasti E, Sarzanini C. The use of mosses as environmental pollution indicators. *Chemosphere*, **50**, 333-342 (2003).
- Alloway B J. *Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability: Heavy metals in soils*. Springer Press, London, UK, 2012.
- Alloway B J, & Ayres D C. *Chemical principles of environmental pollution*, (2<sup>nd</sup> ed.) Chapman & Hall, London, UK, 1997.
- Artiola J F, Pepper I, Brusseau L. *Environmental monitoring and characterization*, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
- Athar M, & Vohora S. *Heavy metals and environment*, New Age International publishers, New Delhi, 1995.
- Bačeva K, Stafilov T, Matevski V. Bioaccumulation of heavy metals by endemic Viola species from the soil in the vicinity of the As-Sb-Tl mine “Allchar”, Republic of Macedonia. *International Journal of Phytoremediation*, **16**, 247-365 (2013).
- Balabanova B, Stafilov T, Bačeva K, Šajn R. Biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals in the copper mine vicinity located near Radoviš, Republic of Macedonia. *Journal of Environmental Science and Health-Part A*, **45**, 1504-1518 (2010).
- Balabanova B, Stafilov T, Šajn R, Bačeva K. Spatial distribution and characterization of some toxic metals and lithogenic elements in top soil and subsoil from copper mine environs. *International Journal of Environmental Protection*, **3**, 1-9 (2013).
- Balabanova B, Stafilov T, Šajn R, Bačeva K. Characterisation of heavy metals in lichen species *Hypogymnia physodes* and *Evernia prunastri* due to biomonitoring of air pollution in the vicinity of copper mine. *International Journal of Environmental Research*, **6**, 779-794 (2012).
- Balabanova B, Stafilov T, Šajn R, Bačeva K. Distribution of chemical elements in attic dust as reflection of lithology and anthropogenic influence in the vicinity of copper mine and flotation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **61**, 173-184 (2011).
- Barandovski L, Stafilov T, Šajn R, Frontasyeva M V, Bačeva K, Air pollution study in Macedonia using a moss biomonitoring technique, ICP-AES and AAS. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **32**(1), 89-107 (2013).
- Bowen, H J M. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, London, UK, 1979.
- Box G E P & Cox D R. An analysis of transformations. *Journal of the Royal Society, Series B (Methodological)*, **26**(2), 211-252 (1964).
- Brulle R J & Pellow D N. Environmental justice: Human health and environmental inequalities. *Annual Review of Public Health*, **27**, 103-24 (2006).
- Buse A, Norris D, Harmens H, Buker P, Ashenden T, Mills G. European Atlas: heavy metals in European mosses: 2000/2001 Survey, UNECE ICP Vegetation. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, UK, 2003.
- Chopra A K & Pathak C. Bioaccumulation and translocation efficiency of heavy metals in vegetables grown on long-term wastewater irrigated soil near Bindal River, Dehradun. *Agriculture Research*, **1**(2), 157-164 (2012).

- Cizdziel J V, Hodge V F, Attics as archives for house infiltrating pollutants: trace elements and pesticides in attic dust and soil from southern Nevada and Utah, *Microchemical Journal*, **64**, 88-92 (2000).
- Dudka S, Adriano C D. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 590-602 (1997).
- Duruibe J O, Ogwuegbu M O C, Egwurugwu J N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, **2**(5), 112-118 (2007).
- Garrett R G. Relative spatial soil geochemical variability along two transects across the United States and Canada. *Applied Geochemistry*, **24**, 1405–1415 (2009).
- Gergen I & Harmanescu M. Application of principal component analysis in the pollution assessment with heavy metals of vegetable food chain in the old mining areas. *Chemistry Central Journal*, **6**, 156-169 (2012).
- Harmens H, Mills G, Hayes F, Norris D, & the participants of the ICP Vegetation. *Air Pollution and Vegetation ICP Vegetation*, Annual Report 2012/2013 ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Deiniol Road, Bangor, Gwynedd, LL57 2UW, UK, 2013.
- Harmens H, Buse A, Büker P, Norris D, Mills G, Williams B, Reynolds B, Ashenden T W, Rühling Å, Steinnes E. Heavy metal concentration in European mosses: 2000/2001 survey. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **49**, 425-436 (2004).
- Harmens H, Mills G, Hayes F, Williams P, De Temmerman L. & the participants of ICP Vegetation Air pollution and vegetation. *ICP Vegetation Annual Report 2004/2005*. UNECE ICP Vegetation Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK, 2005.
- Harmens H, Norris D, Cooper D, Hall J. & the participants of the moss survey. *Spatial trends in nitrogen concentrations in mosses across Europe in 2005/2006*. Defra contract AQ0810. ICP Vegetation Programme Coordination Centre, CEH Bangor, UK, 2008a.
- Harmens H, Norris D A, Koerber GR, Buse A, Steinnes E, Rühling Å. Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*, **41**, 6673-6687 (2007).
- Harmens H, Norris D A, Koerber G R, Buse A, Steinnes E, Rühling Å. Temporal trends (1990 – 2000) in the concentration of cadmium, lead and mercury in mosses across Europe. *Environmental Pollution* **151**, 368-376 (2008b).
- Hoenig M. Preparation steps in environmental trace element analysis-facts and traps. *Talanta*, **54**, 1021-1038 (2001).
- Ilacqua V, Freeman N C, Fagliano J P, Liroy J. The historical record of air pollution as defined by attic dust. *Atmospheric Environment*, **37**, 2379-2389 (2003).
- Ilić-Popov, S., Stafilov T., Šajin R., Tănăselia C., Bačeva K. Applying of factor analyses for determination of trace elements distribution in water from River Vardar and its tributaries, Macedonia/Greece. *The Scientific World Journal*, Vol. **2014**, Article ID 809253, 1-11 (2014).
- ISO 14869-1:2001, Soil quality-Dissolution for the determination of total element content-Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Järup L. Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, **68**, 167-182 (2003).
- Jeffrey J, Davisa B, Gulson B L. Ceiling (attic) dust: A “museum” of contamination and potential hazard. *Environmental Research*, **99**, 177-194 (2005).
- Kanaroglou M, Jerrett J, Morrison B, Beckerman M A, Arain N L, Gilbert J Brook R. Establishing an air pollution monitoring network for intra-urban population exposure

- assessment: A location-allocation approach. *Atmospheric Environment*, **39**, 2399-2409 (2005).
- Kaymaz I. Application of kriging method to structural reliability problems. *Structural Safety*, **27**, 133-151 (2005).
- Koljonen T. *Geochemical Atlas of Finland, Part 2: Till*. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, 1992.
- Krebs R. E. *The history and use of our Earth's chemical elements: A reference guide*. Greenwood press, USA, 2006.
- Malik R N, Husain S Z, Nazir I. Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, **42**, 291-301 (2010).
- Manara A. Plant responses to heavy metal toxicity. In: A. Furini (Editor), *Plants and heavy metals*, Springer, London, UK, 2012.
- Market B. Definition principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **21**, 77-82 (2007).
- Marschner H. Mineral nutrition of higher plants (2<sup>nd</sup> ed.). Academic Press Elsevier, London, UK, 2002.
- Moore J W, & Ramamoorthy S. *Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer London, UK, 2011.
- Nollet L M L. Handbook of water analysis (2<sup>nd</sup> ed.), CRC press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2007.
- Rakićević T, Dumurdzanov N., Petkovski M. *Basic geological map of SFRJ, sheet Štip, M 1:100,000* (map & interpreter), Federal Geological Survey, Beograd, 1968.
- Reimann C, Filzmoser P, Fabian K, Hron K, Birke M, Demetriades A, Dinelli E, Ladenberger A. The concept of compositional data analysis in practice – Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Science of the Total Environment*, **426**, 196-210 (2012).
- Rühling Å & Tyler G. Regional differences in the heavy metal deposition over Scandinavia. *Journal of Applied Ecology*, **8**, 497-507 (1971).
- Rühling Å & Tyler G. Heavy metal deposition in Scandinavia. *Water, Air and Soil Pollution*, **2**, 445-455 (1973).
- Saaltink R, Griffioen J, Mol G, Birke M & The GEMAS Project Team. Geogenic and agricultural controls on the geochemical composition of European agricultural soils, *Journal of Soils and Sediments*. **14**(1), 121-137 (2014).
- Šajn R. Factor analysis of soil and attic-dust to separatemining and metallurgy influence, Meza valley, Slovenia. *Mathematical Geology*, **38**, 735-746 (2006).
- Šajn R. Using attic dust and soil for the separation of anthropogenicand geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia). *Geochemistry*, **5**, 59-67 (2005).
- Sakata S, Ashida F, Zako M. Structural optimization using Kriging approximation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **192**, 923-939 (2003).
- Salminen R, Tarvainen T, Demetriades A, Duris M, Fordyce F M, Gregorauskiene V, Kahelin H, Kivisilla J, Klaver G, Klein H, Larson J O, Lis J, Locutura J, Marsina K, Mjartanova H, Mouvet C, O'Connor P, Odor L, Ottonello G, Paukola T, Plant J A, Reimann C, Schermann O, Siewers U, Steenfelt A, Van der Sluys J, de Vivo B, Williams L. *FOREGS geochemical mapping. Field manual*. Geologian tutkimuskeskus, Guide 47, Opas - Geological Survey of Finland, 1998.
- Salminen R, (Chief-editor) Batista M J, Bidovec M, Demetriades A, De Vivo B, De Vos W, Duris M, Gilucis A, Gregorauskiene V, Halamic J, Heitzmann P, Lima A, et al.,

- Geochemical atlas of Europe. Part 1 – Background information, methodology and maps.* Geological survey of Finland, Espoo, Finland, 2005.
- Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, preventions. *Journal of Geochemical Exploration*, **44**, 5-23 (1995).
- Sengupta M. *Environmental impacts of mining: Monitoring, restoration and control*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1993.
- Siegel F R. *Environmental Geochemistry of potentially Toxic Metals*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- Sokhi R S. *World atlas of atmospheric pollution*. Anthem press, London, UK, 2011.
- Spasovski O. *Heavy and toxic metals and nutrients in separate places in the River Bregalnica, (Eastern Macedonia)*. Annual of the University of mining and geology “st. Ivan rilski”, vol. 54, Part II, Mining and Mineral processing, Sofia, Bulgaria, 2011.
- Spasovski O, & Doneva B. Heavy metals in sediments and soils along the Bregalnica river in the part of simulation Kalimanci Kocani. *Geologica Macedonica*, **21**(2), 1-11 (2007).
- Stafilov T, Bojkovska R, Hirao M. Air pollution monitoring system in the Republic of Macedonia. *Journal of Environment and Protection Ecology*, **4**, 518–524 (2003).
- Stafilov T, Balabanova B, Šajin R, Bačeva K, Boev B. *Geochemical atlas of Radoviš and the environs and the distribution of heavy metals in the air*. Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, 2010.
- Stafilov T, Šajin R, Pančevski Z, Boev B, Frontasyeva M V, Strelkova L P. *Geochemical atlas of Veles and the environs*. Faculty of Natural Sciences and Mathematics Skopje, 2008a.
- Stafilov T, Šajin R, Boev B, Cvetković J, Mukaetov D. Andreevski M. *Geochemical atlas of Kavadarci and the environs*. Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, 2008b.
- Stafilov T, Šajin R, Sulejmani F, Bačeva K. *Geochemical atlas of Kičevo and the environs*. Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, 2011.
- Thothon I. Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues. *Applied Geochemistry*, **11**, 355-361 (1996).
- Van het Bolcher M, Van der Gon D H, Groenenberg B J, Ilyin I, Reinds G J, Slootweg J, Travnikov O, Visschedijk A, de Vries W. *Heavy Metal Emissions, Depositions, Critical Loads and Exceedances in Europe*. Hettelingh J P. & Sliggers J. (eds.), Coordination Centre for Effects, National Institute for Public Health and the Environment, The Netherland, 2006.
- VanLoon G W, & Duffy S J. *Environmental Chemistry: A global perspective*, Oxford University press, New York, 2000.
- World Health Organization-Europe. *Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution*. Germany: WHO Publications, 2007.
- Žibret G, & Šajin R. Hunting for geochemical associations of elements: factor analysis and self-organizing maps. *Mathematical Geosciences*, **42**, 681-703 (2010).
- Qi L, Conrad, Gregoire D, Zhou M. F, Malpas J. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation. *Geochemical Journal*, **37**, 557- 565 (2003).
- Боев Б, & Лепиткова С. *Геохемија на средината*. Рударско-геолошки факултет, Универзитет, Св. Кирил и Методиј, Скопје, 2002.
- Статистика на животна средина. Државен завод за статистика, Скопје, 2013.
- Службен весник на Р. Македонија, бр. 118, Правилник за општите барања за безбедност на храна, 2005.
- Филиповски Ѓ. Почвите на Република Македонија; (Том IV) Хидроморфни почви. Македонска Академија на Науките и Уметностите, Скопје, 1999.

## СПИСОК НА ОБЈАВЕНИ И ПРЕЗЕНТИРАНИ ТРУДОВИ ОД ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА

### 1. ДЕЛОВИ ОД МОНОГРАФИЈА

1. T. Stafilov, B. Balabanova, R. Šajn, K. Bačeva. Moss biomonitoring in use: small scale area investigation for heavy metals air pollution - mines and smelter plant environ in the Republic of Macedonia, In book: Moss: Classification, development and growth and functional role in ecosystems, Publisher: Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, Editor: J. Mohamed, pp. 111-170, 2014.

### 2. ОБЈАВЕНИ ТРУДОВИ

1. B. Balabanova, T. Stafilov, R. Šajn, K. Bačeva, Spatial distribution and characterization of some toxic metals and lithogenic elements in topsoil and subsoil from copper mine environs, *International Journal of Environmental Protection*, **3**(9), 1-9 (2013).
2. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva, I. Vučković, (2013) Heavy metals toxicity and bioaccumulation in vegetables from potentially polluted area. *Scientific Works of the Agricultural University*, **60**, 615-620.
3. B. Balabanova, T. Stafilov, R. Šajn, K. Bačeva (2014) Quantitative assessment of metal elements using moss species as biomonitors in downwind area of one lead-zinc mine, *Journal of Environmental Sciences*, **26**(7), (2014); DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60561-6; ID: 201308107. IF-1,77.
4. B. Balabanova, T. Stafilov, R. Šajn, Variability assessment for multivariate analysis of metals distributions due to anthropogenic and geogenic impact in lead-zinc mine and flotation environ (moss sampling media), *International Journal of Environmental Pollution*, ID: IJEP-70473, submitted.
5. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva, Bioavailability and bioaccumulation characterization of essential and heavy metals contents in *R. acetosa*, *S. oleracea* and *U. dioica* from copper polluted and referent areas, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, ID: Manuscript ID: 1535198272123809, submitted.
6. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva, Application of principal component analysis in the assessment of essential and toxic metals in vegetable and soil from polluted and referent areas, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, submitted.

### 3. ПРЕЗЕНТИРАНИ ТРУДОВИ

1. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva, R. Šajn. "Moss biomonitoring of air pollution with heavy metals in zinc and lead mine environ" 4<sup>th</sup> Congress of Ecologists of the Republic of Macedonia (with international participation), October 12<sup>th</sup>-15<sup>th</sup>, 2012, Ohrid, Macedonia, *Abstracts Book*, pp. 105-106.

2. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva, R. Šajn, “Spatial distribution of heavy metals and some lithogenic elements in soil from copper contaminated area”, *XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, September 5-9, 2012, Ohrid, Macedonia. (with international participation), *Book of Abstracts*, S. Hadzi Jordanov, P. Paunovic (Eds.), EN-34, p. 204.
3. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva, I. Vučković Heavy metals toxicity and bioaccumulation in vegetables from potentially polluted area. *Food science, engineering and technology 2013*“, 18-19 October 2013, Plovdiv, Bulgaria, University of Food and Technology, Plovdiv, pp. 615, 2013.
4. B. Balabanova, T. Stafilov, K. Bačeva. Assesments of the contents of 21 elements in bryophyte species (*Hypnum cupressiforme*, *Sleropodium purum*, and *Camptotecium lutescens*) for environmental pollution impact of lead-zinc flotation plant, *10<sup>th</sup> Congress of Pure and Applied Chemistry for the Students of Macedonia (With International Participation)*, 17-19 October 2013, Skopje, *Book of Abstracts*, Z. Noneska, D. Stanoeva-Gogovska (Eds.), p. 19.