

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

БИЉАНА М. БАЛАБАНОВА

АТМОСФЕРСКАТА ДЕПОЗИЦИЈА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ
ВО ОКОЛИНАТА НА РУДНИКОТ И ФЛОТАЦИЈА ЗА
БАКАР „БУЧИМ“, РАДОВИШ, РЕПУБЛИКА
МАКЕДОНИЈА

Магистерска работа

Скопје, 2010

Ментор:

д-р Трајче Стафилов
Природно-математички факултет - Скопје

Членови на комисија:

д-р Роберт Шајн
Геолошки завод, Љубљана, Словенија

д-р Катерина Чундева
Природно-математички факултет - Скопје

д-р Трајче Стафилов
Природно-математички факултет - Скопје

Датум на одбраната:

Датум на промоцијата:

Област:

Хемија

Трудот го посветувам на моите родители

Загорка и Миле Арсови

Со особена чест и задоволство изразувам искрена благодарност на мојот ментор проф. д-р Трајче Стафилов, за сите стручни совети и поддршка, за целосното остварување на аналитичките истражувања, понатамошната работа и оформувањето на оваа магистерска работа.

Искрена благодарност упатувам и до дипл. инж. хем. Катерина Бачева за несебичната стручна помош при аналитичките истражувања.

Благодарност упатувам и до раководната структура на Земјоделскиот факултет при Универзитетот „Гоце Делчев“ од Штип за укажаната поддршка и разбирање.

СОДРЖИНА

Апстракт	5
Abstract	6
1. ВОВЕД	7
2. МОНИТОРИНГ ЗА ЗАГАДУВАЊЕ НА ВОЗДУХОТ СО ТЕШКИ МЕТАЛИ	12
2.1. Концепт за мониторинг	13
2.1.1. Селекциони критериуми за мониторинг	13
2.2. Биомониторинг на аерозагадувањето	14
2.2.1. Биоиндикатори на аерозагадувањето	16
2.3. Избор на погоден монитор на аерозагадувањето	18
3. ИНСТРУМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ	21
3.1. Основи на атомската спектроскопија	21
3.2. Атомска апсорпциона спектроскопија (ААС)	25
3.2.1. Пламена атомската апсорпциона спекрометрија	27
3.2.2. Електротермичка атомската апсорпциона спекрометрија	28
3.3. Атомска емисиона спектроскопија (АЕС)	30
3.3.1. Индуктивно спрегната плазма	31
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ	34
4.1. Испитувано подрачје	34
4.2. Примероци	38
4.2.1. Систем за глобално позиционирање	43
4.3. Реагенси	48
4.4. Подготовка на примероците	48
4.5. Апаратура	49
4.6. Обработка на податоци	52
4.6.1. Статистичка анализа	52
4.6.2. Мапирање на податоци	53
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	55
5.1. Биомониторинг со примероци на мов	55
5.2. Биомониторинг со примероци на лишаи	76
5.3. Мониторинг со примероци на прав од поткровни греди	85
5.4. Мониторинг со примероци на седиментна прашина	106
6. ЗАКЛУЧОК	113
7. ЛИТЕРАТУРА	115

БИЉАНА М. БАЛАБАНОВА

**АТМОСФЕРСКАТА ДЕПОЗИЦИЈА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ОКОЛИНАТА
НА РУДНИКОТ И ФЛОТАЦИЈА ЗА БАКАР „БУЧИМ“, РАДОВИШ,
РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА**

Апстракт

Во магистерската работа се презентирани резултатите од извршените испитувања на атмосферското загадување во околината на рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“ близу Радовиш, Р. Македонија. Изложеноста на рудничката и флотационата јаловина на воздух и влага доведува до појава на повисоки содржини на бакар и други тешки метали во околината. Применет е биомониторинг со мовови и лишаи, како и со примероци на прав од поткровни греди и седиментна прашина. Определувањето на содржините на елементите е вршено со примена на пламената и електротермичката атомската апсорпциона спектрометрија и атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма. Добиените вредности за содржините на Си покажуваат значително високи вредности во сите типови примероци земени од поблиската околина на рудникот Бучим. Вредностите на медијаната за содржината на Си во примероците од мов од целата испитувана област (10 mg kg^{-1}) е пониска од онаа за целата територија на Р. Македонија (22 mg kg^{-1}), што укажува на тоа дека поширокиот регион не е засегнат од работата на рудникот. Вредностите за содржината на Си во мовови земени во непосредната околина на рудникот и флотацијата (91 mg kg^{-1}) со оние за содржината на бакар за Македонија, се добива фактор на зголемување од околу 5 пати. Слични резултати се добиени од сите типови на примероци од спроведениот мониторинг. Картите на депозиција само го потврдуваат фактот за влијанието на активностите во рудникот врз загадувањето на воздухот во блиската околина на рудникот.

Клучни зборови: тешки метали, мониторинг, мов, лишаж, прав од поткровни греди, седиментна прашина, рудник „Бучим“, Р. Македонија

BILJANA M. BALABANOVA

**ATMOSPHERIC DEPOZITION OF HEAVY METALS IN THE VICINITY OF
COPPER MINE AND FLOTATION „BUČIM“, RADOVIŠ, REPUBLIC OF
MACEDONIA**

Abstract

In this thesis the atmospheric pollution with copper and other heavy metals due to copper mine and flotation “Bučim” near Radoviš, Republic of Macedonia, has been studied. The copper ore and ore tailings continually are exposed to open air, which occur winds to carry out the fine particles into atmosphere. Moss, lichen, attic dust samples, as well as samples from total deposited matter, were used for monitoring the possible atmospheric pollution with copper in mine vicinity. Elements content was determined by flame and electrothermal atomic absorption spectrometry (FAAS and GFAAS) and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES). The obtained values were statistically processed using nonparametric and parametric analysis. The median value for copper obtained from moss samples (10 mg kg^{-1}) was much lower compared with the same values for whole territory of the Republic of Macedonia (22 mg kg^{-1}). However, the content of copper in moss samples collected in close vicinity of mine (91 mg kg^{-1}) show much higher content which is 5 times greater than the content of Cu in moss samples collected from the whole territory of Macedonia. Similar values were obtained from all types of indicators from implemented monitoring program. Maps of areal deposition presented an increase content of copper only in close vicinity of mine, long distance distribution of this element was not established.

Keywords: air pollution, heavy metals, monitoring, moss, lichen, attic dust, total deposited matter, Bucim mine, Republic of Macedonia

1. ВОВЕД

Тешките метали кои се среќаваат во траги претставуваат голема група на елементи и нивното присуство има значајно влијание на околината во смисла на индустриски и биолошки значајни компоненти. Но не секогаш, правилно се употребува терминот „тешки метали“. Овој термин е најчесто употребуван од хемиски аспект, односно кога се мисли на голема група на елементи со густина поголема од 6 g cm^{-3} [1]. И други термини се користат за именување на оваа група на елементи, како на пример „токсични метали“, заради тоа што се токсични за живите организми кога се среќаваат во повисоки содржини во природата [2, 3]. На пример Co, Cr, Cu, Mn, Mo и Zn се есенцијални елементи за растенијата во ниски содржини, но високи содржини од овие елементи доведуваат до поместување на природната биохемиска рамнотежа на постоење на растителните и анималните организми. Затоа овие елементи во високи содржини дејствуваат токсично за живите организми. Терминот „тешки метали“ најчесто се користи приоритетно кога се мисли на појавата на загадување или токсичност. Овој термин не треба да се користи за група на елементи која може да се смета за економски и природно значајна [4-6].

Терминот „загадување“ се однесува на воведување на супстанции или енергија од страна на човекот во животната средина, кои можат да предизвикаат опасност по човековото здравје и повредување на живите ресурси и еколошките системи или оштетување на објекти [7]. Според дефиницијата на Holdgate *загадувањето* ги опфаќа содржините на секоја потенцијално опасна супстанца, без разлика дали доаѓа до видливо штетно делување на животната средина [8]. Следствено на ова, во таква група на супстанции спаѓаат и тешките метали. Емисијата на тешките метали во природата настанува преку неколку процеси. Најголема закана за човековото здравје е емисијата на тешките метали во атмосферата. Луѓето се директно изложени на дејството на тешките метали во воздухот преку вдишување на микрочестичките од атмосферската прашина со респираторниот систем.

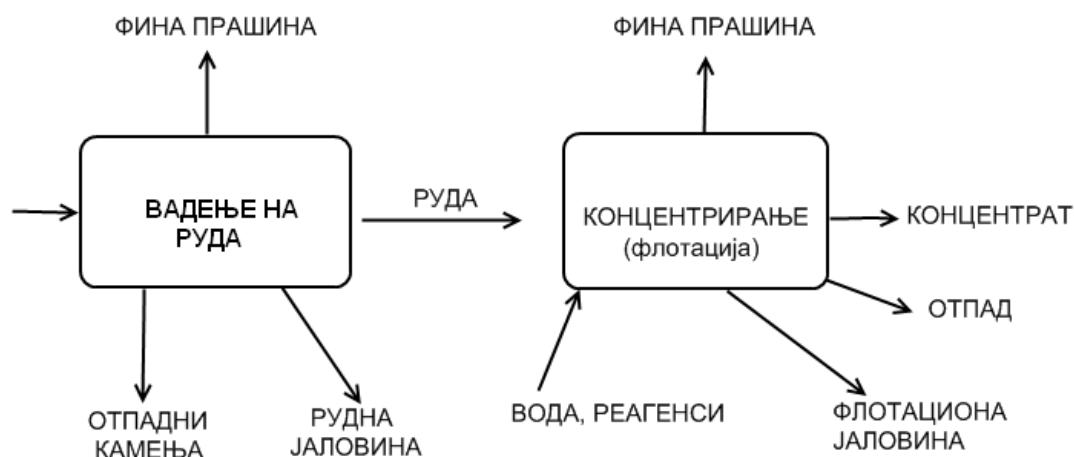
Експозицијата најчесто е дефинира како функција од содржината на загадувачот и времето „појава остварена од директниот контакт помеѓу луѓето и животната средина со содржина на загадувачот на одреден интервал на време“ [9]. Изложеноста на тешки метали е возможна доколку постои коегзистенција на тешките метали и луѓето.

Загадувањето на воздухот со тешки метали претставува глобален процес, што го засегнува секој дел од Земјината топка. Придонесот на човечкиот фактор за оваа појава е многу широко и комплексно и доведува до повратни процеси.

Иако влијанието на човекот врз загадување на воздухот, води потекло од неолитско време, проблемите на деградацијата на екосистемите, преку нивно загадување значително се зголемени во последните децении на XX век. Загадувањето на воздухот со тешки метали е предмет на многу студии и најчесто се јавува во индустријализирани области, на места каде се врши искористување и обработка на природните ресурси (нафта, руди и сл.), во области со големи населени места каде сообраќајот и комуналниот отпад се главните извори на металите итн [10].

Како потенцијални емитери на тешки метали во воздухот се рудничките активности и процесите на обработка на рудата како и отпадот од преработувачките процеси. Од особен интерес се рудничките активности кај површинските ископи на руда, заради големиот број на непосредни загадувачки фактори кои тешко се контролираат и менаџираат. Посебен акцент се дава на организацијата на површинскиот коп (пат на движење на дамперите за носење на рудничката јаловина), управувањето со отпадот (рудничка и флотациона јаловина), како и фреквенција на експлозиите за откопување на рудните минерали [11].

Загадувањето на воздухот со тешки метали во област каде има присуство на отворен руднички коп, е неминовен процес. Главни патишта на ослободување на загадувачите кои се создаваат во процесот на екстракција, концентрирање и одделување на отпадот на отворено се претставени на сл. 1. Правилно контролирање на антропогените активности во сите овие наведени процеси го условува и степенот на загадување на животната средината [12].



Сл. 1. Генерални процеси на обработка на рудата кај површинските рудници

Фината прашина која се создава при експлозиите и ископувањата на рудните минерали се разнесува со помош на ветровите. Директната изложеност на луѓето на фината прашина, која лесно се внесува во организмот преку респираторниот систем, претставува загрижувачки фактор од аспект за нивното здравје [13]. Дождовите исто така придонесуваат во ерозивните процеси на земјиштето на површинскиот коп и рудничката јаловина. Овој ефект е познат како „природно промивање“ [14]. Ваквите ерозивни процеси ги зголемуваат содржините на металите содржани во рудните минерали во воздухот и почвата. Зголемените содржини на тешките метали во површинските слоеви на почвата, со помош на ветровите се носат како фина прашина кон атмосферата [15, 16].

Ваквите 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. Република Македонија не отстапува од оваа глобална рамка на загадување на воздухот со тешки метали. Резултатите добиени од досегашните студии за загадувањето на воздухот, укажуваат на тоа дека состојбата во Р. Македонија не е повољна во однос на аерозагадувањето со тешки метали. Како главни емисиони извори се јавуваат топилниците, електраните и рудниците, како и флотациите за олово, цинк и бакар и сл. [17, 18].

Во источниот регион на Р. Македонија еден од главните извори на емисија на некои метали претставува рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“ во близина на

градот Радовиш. Рудникот и постројката за подготовка на рудата, се во функција од доцните седумдесети на минатиот век. Ископувањето на рудните минерали е со површински коп, а рудничката јаловина се складира на отворено непосредно до рудникот. Произведената бакарна руда од рудникот, се преработува во погонот флотација, при што по процесот на флотирање на минералите на бакар се издвојува флотациона јаловина, која се одводнува и депонира во хидројаловиште лоцирано непосредно до самиот рудник [19, 20].

Изложеноста на рудничката и флотационата јаловина, како и изложеноста на површинскиот коп на воздушните струи, доведува до распространување на најфината прашина. Од друга страна, дождовите вршат бавна трансформација на бакарниот сулфид, од бакарните минерали во оксид и сулфурна киселина. Овие реагираат меѓу себе образувајќи растворлив бакар сулфат, кој што е основниот загадувач на почвата, водите (површинските и подземните) и атмосферата. Слично се однесуваат и други тешки метали присутни во рудните минерали кои се ископуваат. Затоа во овој регион се очекува зголемена содржина на одредени тешки метали во воздухот [21].

Како најпогодна техника за ваков тип на истражување е примена на соодветен мониторинг кој ќе овозможи подолготрајно и ефикасно утврдување на квалитетот на воздухот во соодветното испитувано подрачје. Како монитори за процесот на мониторингот најчесто се користат одредени растителни видови (мов и лишај), прав од поткровни греди, седиментна прашина и сл. Мониторинг програмите се спроведуваат како дел од голем број аналитички истражувања многу одамна, но последниве децении нивната примена зема голем замав. Ова се должи на тоа што мониторингот не бара користење на скапа техничка опрема. Аналитичките резултати ја одразуваат сликата за подолг временски период. Мониторингот овозможува анализа на големи зони, а видот на мониторите се бира според потребите на аналитичарот и типот на анализа.

Во рамките на оваа магистерска работа извршено е определување на вкупната содржина на 21 елемент: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn во различни примероци на индикатори (мов, лишаи, прав од поткровни греди, седиментна прашина) земени од околината на рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“ близу Радовиш. Анализата на содржините на овие елементи е извршена со примена на атомската апсорпциона спектрометрија (пламена и електротермичка) и атомската емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма.

Добиените резултати, за содржината на определените елементи во испитуваните примероци се обработени со статистички софтвер за биваријантна анализа, преку

изработка на матрица на коефициенти на корелација со цел да се утврди кои од елементите корелираат меѓу себе и мултиваријантна факторна анализа, со цел да се прикажат асоцијациите на хемиските елементи.

Исто така од добиените резултати се изготвени карти на дистрибуција за секој елемент посебно. Статистички обработените податоци и картите на дистрибуција на поединечните елементи овозможат да се утврдат потесните подрачја со нивна поголема содржина. Посебно внимание е посветено на обработката на резултатите за оние елементи кои се очекува да бидат присутни во честичките од воздухот како резултат на загадување од работата на рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“, како и од депониите за рудничка и флотациона јаловина кои се наоѓаат во близина на селата Бучим и Тополница. Со тоа е утврден обемот на влијанието на работата на рудникот врз зголемување на содржините на тешките метали во воздухот, како и правецот на нивна дистрибуција. Ова е секако значајно заради директната изложеност на населението на овие полутанти и негативните ефекти на нивното здравје.

2. МОНИТОРИНГ ЗА ЗАГАДУВАЊЕ НА ВОЗДУХОТ СО ТЕШКИ МЕТАЛИ

Мониторинг програмите за следење на загадувањето на воздухот со тешки метали користат методи за хемиско-аналитички истражувања и тестирања. Следењето на загадувањето со тешки метали започнале 60-тите години на минатиот век [22]. Мониторингот на околината секогаш вклучува повеќекратни мерења со цел состојбата и квалитетот на животната средина точно да се процени. При секој мониторинг, целите, стратегијата на собирање на примероци (монитори) и аналитичките методи мора да бидат добро дефинирани. На тој начин се обезбедуваат сигурни резултати и јасно се дефинираат физичките, хемиските или биолошките процеси и променли кои се вклучени во мониторингот [23].

Утврдено е дека со следење и утврдување на степенот на загадувањето на воздухот со тешки метали, многу поефикасно и поекономично се утврдува квалитетот на воздухот, отколку со директното амбиентално мерење на примероци воздух. Ова е посебно значајно кога предмет на испитување се големи региони [24]. Во пракса, контролирањето на антропогените фактори на загадувањето на воздухот е доста сложен процес. При тоа изворите и емитерите на загадувањето мораат да бидат правилно менаџирани и набљудувани. Секако дека во целиот процес мора да биде вклопен и економскиот аспект [25].

Повеќето студии за аерозагадувањето се базирани на собирање на атмосферските аеросоли на филтри за задржување на цврсти честички. Ова е еден активен метод кој што дава информација за атмосферското загадување со тешки метали, само додека трае процесот на истражување (односно додека се земаат пробите). За ваквиот метод на истражување е потребна софистицирана техничка опрема која е релативно скапа.

Генерално, постои недостаток на доволно чувствителни и не прескапи техники, кои би овозможиле истовремено мерење на поголем број контаминенти на атмосферата. Затоа е потребно да се објасни значењето на мониторингот, како начин за мерење на аерозагадувањето на одредена област со тешки метали како главни контаминанти на воздухот. Потребно е да се објаснат неговите основни принципи на работа но, и можностите и стратешките сугестии за негово развивање како постапка за проценување на квалитетот и состојбата на животната средина и нејзините сегменти, посебно атмосферата [26, 27].

2.1. Концепт за мониторинг

Мониторингот главно е дефиниран како употреба на примероци од животната средина за добивање на одредени податоци за биосферата. Овие примероци се нарекуваат *индикатори* или *набљудувачи (монитори)*. Меѓутоа постои одредена разлика во значењето на овие два термини, односно зборот индикатори се однесува на сите примероци од животната средина кои обезбедуваат *информации* за средината или за квалитетот на истата, а монитори се сите примероци кои што даваат *квантитативни информации* за квалитетот на средината [23, 25]. Со правилна селекција на мониторите, следењето на аерозагадувањето е возможно или олеснето дури и во многу тешко достапните или далечни места. Собраните примероци (монитори) се носат во лабораторија каде се врши мерењето на контаминантите на атмосферата. Мониторингот е пасивен метод и негови главни предности од користењето на овој метод се:

- Отсуство на користење на скапа опрема подолго време, односно додека трае мерењето;
- Собирањето на примероци од животната средина, кои се користат како монитори, е релативно лесен процес;
- Мониторите се одраз на надворешните услови (фактори) сумирани во точно одреден временски период.

2.1.1. Селекциони критериуми за мониторинг

Примероците кои се собираат за утврдување на аерозагадувањето со тешки метали се селектирани според нивната специфичност (се зема предвид само акумулацијата од атмосферата) [23]. Во пракса, критериуми за избор на одредени примероци од животната како монитори, се:

- Застапеност на мониторот во областа на испитувањето;
- Достапност на мониторот во сите сезони на годината, односно додека трае испитувањето;
- Толерантност на мониторот на полутантите.

Покрај овие основни критериуми постојат и некои споредни критериуми кои треба да бидат задоволени и тоа:

- Акумулацијата на елементите од страна на мониторите (показателите на аерозагадувањето) треба да биде независна од локалните услови во средината каде се врши истражувањето;
- Акумулираните количества на испитуваните елементи треба да бидат мерливи со стандардните аналитички методи;
- Хемиските и физиолошките механизми на акумулација на елементите од страна на мониторите треба да бидат добро познати, заради полесна интерпретација на добиените резултати од мерењето;
- Мониторите мора да имаат многу ниски концентрации од испитуваните елементи од почетно ниво на испитувањето (се мисли на содржина на елементи во градбата на примероците);
- Методот за собирање на примероците и протоколот на подготовка на примероците за мерење треба да бидат едноставни и брзи [28].

Избор на погодни монитори, кои ги задоволуваат овие критериуми овозможуваат континуиран мониторинг, а воедно и ретроспективен мониторинг на аерозагадувањето во испитуваната област, поради што е широко прифатен метод. Како најпогодни монитори најчесто се користат *биоиндикатори* (растителни организми), примероци на воздух (при амбиентални мерења на загадувањето на атмосферата), аерофилтри, прав од поткровни греди (доколку испитуваното подрачје опфаќа населени места), седиментна прашина итн.

2.2. Биомониторинг на аерозагадувањето

Процесот на мониторинг при кој како монитори се користат организми се нарекува *биомониторинг*. Многу европски земји ги користат мововите и лишаите како биоиндикатори за оваа цел уште од почетокот 1960 г. при национални и мултинационални истражувања за депозицијата на металите од атмосферата [29-31].

За прв пат методот на користење на мововите и лишаи како биоиндикатори на аерозагадувањето е воведено и развиено на територијата на Скандинавија во доцните 1960-ти. Првото истражување на национално ниво било започнато на територијата на Шведска, Норвешка и Данска на почетокот на 1970-тите и 1980-тите. Во текот на 1980-тите било започнато истражување кое ги опфаќало сите Нордиски Земји, а во 1990-тите истражувањето ги покрило и повеќето земји од Европа [32].

Значаен број на други регионални истражувања за определување на содржината на тешките метали и други елементи, преку користење на биомониторинг, се реализирани и на територијата на Америка [33]. Во Индија биле спроведени неколку мониторинг програми за одредување на степенот на аерозагадувањето [34-35]. Слични студии се реализирани и на територијата на Романија, Русија, Бугарија, Србија, Босна и Хецеговина, Италија, Турција и др. [36-41].

На почетокот на 1990 година до летото 2005 година во Европа се спроведува едно од најобемните истражување кое ги вклучува скоро сите Европски земји означено како UNECE ICP Vegetation (The United Nations Economic Commission for Europe - International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops), со континуирано повторување во интервали од 5 години [42]. Сето ова укажува дека денес биомониторингот широко се користи за ваков тип на проблематика.

Во Р. Македонија до сега се направени неколку истражувања со цел утврдување на квалитетот на воздухот, од аспект на испитување на содржината и дистрибуцијата на тешките метали [43]. За прв пат е спроведен мониторинг за аерозагадувањето со тешки метали на територијата на Р. Македонија во 2002 г., со цел овие резултати да бидат репортирани во *Европскиот Атлас на публикации за атмосферската депозиција на тешките метали* од UNECE ICP Vegetation. Во периодот септември-октомври 2002 г. биле собрани примероци на мов (*Hypnum cupressiforme*, *Camptothecium lutescens* и *Homalothecium sericeum*) од 73 места и биле одредени содржините на вкупно 43 елементи во траги со помош на неутронска активациона анализа (NAA) и атомската апсорпциона спектрометрија (AAS). Од добиените резултати е утврдено дека Р. Македонија се карактеризира со високо ниво на К, Тi, Сu, и In, второ ниво за Cr, Sr, Cd, Eu, W, Au и Hg и трето високо ниво Mg, Sc, Fe, Co, Ba, Ce, Ta, Pb, Th, и U. Пониски се содржините на Na, Al, Cl, Ca, V, Mn, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Mo, Ag, Cd, Sb, I, Cs, La, Ce, Tб, и Hf [17, 18].

Резултатите се презентирани споредбено со четири земји од кои две соседни на Републиката и тоа Србија, Бугарија, Романија и Норвешка. Од споредбените резултати е утврдено дека Р. Македонија не покажува поволна слика во однос на атмосферското загадување со тешки метали. Како најзначајни извори на емисија на атмосферска прашина со висока содржина на тешки метали се топилниците, рудните постројки и јаловиштата во близина на градовите Велес, Кавадарци, Тетово, Битола и Кичево [17, 18].

2.2.1. Биоиндикатори на аерозагадувањето

2.2.1.1. Мововите како биоиндикатори на аерозагадувањето

Мововите, се растителни организми кои најчесто се среќаваат на места со влажна клима. Мововите најчесто се користат како биоиндикатори за утврдување на аерозагадувањето на одредена област со тешки метали. Овие растителни видови поседуваат одредени карактеристики кои ги прават доста погодни како монитори за загадувањето на атмосферата и тоа:

- Потребните нутриенти овие организми ги обезбедуваат од сува и од влажна подлога;
- Тие имаат рудиментиран коренски систем што оневозможува земање на нутриенти од почвата;
- Нутриентите од атмосферата лесно ги акумулираат заради нивната тенка кутикула, а големата површина која ја зафаќаат дополнително ја олеснува акумулацијата од атмосферата;
- Бавното растење на овие организми, им овозможува да ги акумулираат полутантите подолг период за разлика од останатите растителни организми;
- Присуството на неразвиените васкуларни снопочиња овозможува подобра акумулација отколку кај растенијата со добро развиен васкуларен систем;
- Минимални морфолошки промени во текот на нивниот живот;
- тие се повеќегодишни растенија, што овозможува подолг мониторинг;
- Широко распространети растенија;
- Нивното колекционирање е едноставно и лесно.

Атосферските полутанти се складираат (таложат) во биомониторите во три форми и тоа:

- Во форма на раствор;
- Во форма на гасни честички;
- Во форма на цврсти честички.

Акумулацијата, пак, на полутантите во биомониторите се одвива преку повеќе механизми:

- Формирање на наслаги од честички по површината на мововите;
- Заробување во површинските клетки;
- Вградување во надворешните ѕидови на клетките преку процес на јонска размена;

- Метаболитички контролиран премин во клетките [44].

Наталожувањето на честичките е условено од големината на честичките и од структурата на површината на мововите. Јонската размена е брз биохемиско-физиолошки процес кој зависи од бројот и типот на слободни катјонски изменувачи, староста на клетките, реагирање на исушување, услови на растење, температура, преципитација, рН, составот на полутантите [45].

Хемискиот состав на наталожените честички има силен ефект на акумулацијата на полутантите. Заради ефектот на успешно собирање на одделни елементи од страна на мововите, акумулацијата е варијабилна за индивидуални елементи. Ефикасноста на акумулација на тешки метали од страна на мововите најчесто е според следниов редослед; $Pb > Co, Cr > Cu, Cd, Mo, Ni, V > Zn > As$ [46]. Голем дел од полутантите се акумулираат преку процес на мокра (влажна) депозиција. Зголемувањето на ефектот на сува депозиција се поместува од подрачја со влажна клима кон подрачја со аридна (сува) клима [47]. Постои значителна разлика во промивањето на елементите, во зависност од тоа дали тие се сврзани за клеточните сидови, или се акумулирани на површината на мововите [48]. Акумулацијата на елементите во мововите исто така, зависи и од конкуренцијата за слободни катјонски изменувачи. Типот на вегетација и видот на почвена прашина имаат одреден ефект на акумулацијата на полутантите споредбено по региони [49].

2.2.1.2. Лишаите како биоиндикатори на аерозагадувањето

Лишаите се симбиотски организми составени од габа (фунги) и зелена алга или модрозелени бактерии. Лишаите се разликуваат од вишите растенија по тоа што немаат коренов систем, а потребните нутриенти ги обезбедуваат од влажна и сува подлога, најчесто преку растенијата. Овие карактеристики ги прават лишаите погодни биоиндикатори за просторната и временската проценка на атмосферското загадување во одредена област [50-52].

Главно постојат три основни механизми на апсорпција на металните јони на лишаите:

- Интерклеточна апсорпција преку процес на јонска размена;
- Интерклеточна акумулација;
- Заробување на фини честички кои содржат високи содржини на метали [44].

Содржината на акумулирање на металите во растителното ткиво на лишаите во текот на времето може да алтернира при фазата на акумулација и постепено ослободување. На процесите на апсорпцијата на металите кај лишаите влијае:

- рН на средината (ацидност на подлогата);
- сезонски промени;
- географската варијабилност;
- почвената прашина.

Најчесто користени видови на лишаи како биоиндикатори се оние од родот на *Hypogymnia sp.* (*Hypogymnia physodes*) *Parmelia sp.* (*Parmelia sulcata* и *Parmelia caperata*), како и видови од родот *Cladonia sp.* [53]. На територијата на Р. Македонија широко распространети се видовите на епифитски лишаи на родот *Evernia sp.* (*Evernia prunastri*), заради што е погоден биоиндикатор за ваква проблематика.

2.3. Избор на погоден монитор на аерозагадувањето

Разликите во резултатите добиени од анализите на мов и лишај зависат пред сè од избраниот вид на мов и лишај за мониторинг, но и од типот на изворот на загадувањето, како и средината која е цел на истражувањето.

Факторите кои влијаат на содржината на тешки метали кај мововите кои растат на почва и епифитските лишаи се атмосферските врнежи, ефектот на протокот на вода низ стеблото (stemflow) и ефектот на врнежи низ крошните на дрвјата (throughfall). Врнежите имаат особено силно влијание на концентрацијата на елементите кај епифитските лишаи, додека кај мововите ефектот од врнежите варира и зависи од местоположбата на мововите, односно дали растат помеѓу или под крошните на стеблата.

При биомониторингот, примероците на мов се собираат во отворени зони помеѓу крошните на стеблата со цел да се минимализира ефектот на промивање на дрвјата, што го предизвикуваат атмосферските врнежи. Влијанието од врнежите и протокот по стеблото варира во зависност од типот на крошните на дрвјата. На крошните од дрвјата се задржува дел од елементите кои се пренесуваат со врнежите, но тие истовремено ги промиваат овие елементите. Епифитските лишаи ги апсорбираат нутриентите (Ca, K, Mg, Mn) од атмосферата кои до нив доаѓаат со врнежите преку протокот низ стеблата.

Постои варирање во концентрацијата на елементите кај мововите и лишаите, особено во аридни области каде врнежите се концентрирани во зимскиот период.

Постои разликата кај мововите и епифитските лишаи во области во Западна Европа се јавува како резултат на тоа што епифитските лишаи се изложени на полутантите во текот на целата година, додека мововите се заштитени со снежната покривка скоро пола година [44].

Различните морфолошки и физиолошки карактеристики помеѓу мововите и лишаите најчесто се одразуваат на разликите во умешноста на „конзумирање“ на металите од атмосферата. Површинската конституција на мововите е различна од онаа на лишаите. Тие имаат доста голема површина и се со густа конституција. Површината кај повеќето лишаи е попорозна и не толку густа отколку кај мововите.

Голем број на истражувања, покажале дека епифитските лишаи повеќе акумулираат тешки метали изразено на сува маса, отколку мововите [54]. Причината за оваа разлика може да биде заради варирањето на способноста за акумулирање при различни услови или заради ефектот на врнежи кај епифитските лишаи. Лишаите ги акумулираат и растворливите тешки метали (Hg, Pb), кои континуирано рециркулираат назад во атмосферата, многу поефикасно од мововите [55].

За разлика од лишаите, мововите многу полесно ја акумулираат атмосферската прашина. Содржините на металите во мововите близу до изворот на загадувањето се високи, а кај мововите кои се во подалечна зона од изворот концентрациите на металите се пониски. Овој однос најчесто не кореспондира со вредностите за содржината на металите кај епифитските лишаите [44].

Исто така, утврдено е дека релативен придонес кон целосно концентрирање на металите кај мововите имаат и ситните честички од почвената прашина. Тоа е најчесто во области близу до изворите на загадувањето, аридни области и земјоделски површини (обработлива почва). Во аридните региони и региони со ретка вегетациона покривка, металите кои потекнуваат од почвата (Al, Cr, Fe, Ti) се акумулираат полесно од страна на мововите отколку од лишаите [56]. Сепак, за овој феномен не постои евиденција во истражувањата, во области со влажна клима и силно развиена вегетација, кои секако дејствуваат како превенција на дисперзијата на почвената прашина.

Не постојат факти кои би покажале кој од овие растителни организми може да биде подобар монитор за следење на загадувањето со тешките метали во одреден регион. Се покажало дека резултатите варираат во различни места. Пред сè, битно е да се напомене дека механизмот на акумулација на тешките метали кај овие растителни видови е различна. Видот на изворот на загадување е битен фактор којшто влијае на акумулацијата. Со оглед на тоа дека на одредени места не се застапени и двата вида на

организми, можат истовремено да се користат и мововите и лишаите како биоиндикатори со цел да се опфатат поголеми зони за истражување.

Со цел да се утврди реалната слика за содржина на тешките метали во атмосферата и ефектот на загадување како резултат на некоја антропогена активност, потребни се паралелни испитувања со користење на повеќе видови на монитори. Мониторингот со примена на примероци од мов и лишај дава реална слика за состојбата на атмосферското загадување додека трае еден вегетациски период на овие растителни видови. Но често заради ваквиот пристап не се добиваат веродостојни резултати. Спроведување на мониторинг кој ќе опфати еден подолг период на изложеност на тешките метали во атмосферата, е неминовен чекор за утврдување на атмосферско загадување. Најпогодни примероци за постигнување на ваква цел е користење на примероци на прав од поткровни греди [57-60]. На овој начин се добива реална слика за едно подолготрајно присуство/отсуство на одредени загадувачи во атмосферата [61-64]. Од друга страна, со цел да се утврди загадувањето на атмосферата кое непосредно настанува преку пренос на фината прашина од страна на ветровите се спроведува мониторинг со користење на вкупната количина на депозирани седиментна прашина [65, 66]. Ваквиот пристап овозможува сестран мониторинг на атмосферското загадување со тешки метали, утврдување на депозицијата и нивната дистрибуција на големи пространства.

3. ИНСТРУМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ

3.1. Основи на атомската спектроскопија

Атомот како систем може да постои само во квантни енергетски состојби или нивоа, помеѓу кои се можни премини со апсорпција или емисија на енергија. Нивото со најниска енергија е наречено основно ниво или основна состојба на атомот. Сите слободни атоми во молекулата на обична температура се наоѓаат во основна состојба. Сите други нивоа се нарекуваат побудени или ексцитирани нивоа. Преминувањето на атомот од основна во ексцитирана состојба може да се оствари само ако на атомот му се доведе енергија, односно потребно е да се изврши ексцитација на атомот. Квантот на енергија што го апсорбира атомот одговара на разликата на енергиите на повисокото и основното енергетско ниво меѓу кои се извршил преминот.

Ако енергијата на првото ексцитирано ниво се означи со E_p , а основната состојба E_o , тогаш при преминување од E_p во E_o атомот ослободува енергија во облик на зрачење (фотон), со фреквенција ν , односно бранова должина λ одредена со Боровата равенка:

$$\Delta E = E_p - E_o$$

$$\nu = \frac{E_p - E_o}{h} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E_p - E_o}$$

каде h е Планкова константа ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J s) и c е брзина на светлината во вакуум ($2,99793 \cdot 10^8$ m s⁻¹).

Ако λ се изрази во nm а $\Delta E = E_p - E_o$ UeV, после внесувањето на бројните вредности за h и c се добива следниов израз:

$$\lambda, nm = \frac{1239,78}{\Delta E}$$

Во спектрометријата честопати како алтернативна единица се користи бранов број ν , кој претставува реципрочна вредност од брановата должина:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_p - E_o}{hc}$$

Од релацијата се гледа дека брановиот број е пропорционален на разликата на енергијата помеѓу соодветните нивоа и ΔE , а со тоа и самата енергија, може да се изрази во единици на бранови броеви, при што постои однос

$$1 \text{ eV} = 8065,9 \text{ cm}^{-1} \text{ или } 1 \text{ cm} = 1,23978^{-4} \text{ eV}$$

Апсорпција на зрачењето на атомите, исто така се врши во квантови енергија, при тоа секој атом апсорбира само еден фотон. Ако атомот во основна состојба E_o апсорбира фотон со фреквенција ν , тој ја зголемува својата енергија на $E_o + h\nu$. Ова е возможно само доколку енергијата е соодветна на онаа за ексцитираната состојба:

$$E_o + h\nu = E_p \quad \text{или} \quad \nu = \frac{E_p - E_o}{h}$$

Според последнава релација може да се утврди дека равенката е сосема иста со равенката за фреквенција на емисионите линии. Оттука произлегува дека атомот може да апсорбира само такво зрачење кое е во состојба и да го емитира.

Емисијата и апсорпцијата на зрачењето се во определена смисла два спонтани взаемно поврзани процеси. За да дојде до емисија на зрачење, голем број на атоми мора да се наоѓаат во ексцитирана состојба. Ако од друга страна, енергијата треба да биде апсорбирана, тогаш голем број атоми мора да се наоѓаат во основна состојба.

За да се доведе атомот во повисока енергетска состојба треба да му се доведе енергија. Количината на потребна енергија за доведување на атомот во определено ниво E_n наречена е ексцитационен потенцијал за тоа ниво. Потребната енергија за јонизација на атомот е наречена *јонизационен потенцијал*.

Емисионите и апсорпциони спектри на атомите и јоните во гасна состојба и состојба на пара, составени се од тесни линии, кои потекнуваат од преминувањето на надворешните валентни електрони од една стационарна состојба во друга. За металите енергијата за овие преминувања се наоѓа во ултравиолетовиот и видливиот дел на спектарот.

При емисијата одделни премини можат да се вршат од различни ексцитациони нивоа на нормално ниво (од повисоко кон пониско ниво). Според големиот број на можни премини, емисионите спектри на одделни атоми може да бидат комплексни. Апсорпционите спектри, по правило, се значително поедноставни од емисионите.

Од посебно значење е резонантното зрачење, кое ја вклучува реемисијата на апсорбираното зрачење. Кога е во прашање резонантното зрачење или апсорбираните

спектрални линии, тогаш електронските премини завршуваат на основно ниво. Тие тргнуваат од првото соседно повисоко енергетско ниво (прва резонантна линија), како и од втората повисока состојба (втора резонантна линија) итн. Резонантните линии се најчувствителни и мошне често се користат како аналитички линии, кога се наоѓаат во нормални спектрометриски области (200-800 nm).

Брановата должина од апсорбираното и емитираното зрачење за определени премини не е зависна од особините на системот, пред и после преминот, туку само од разликата на енергијата на соодветните стационарни состојби.

Интензивноста на спектралните линии е зависна од веројатноста за премин и од бројот на атомите од кои што се врши преминот. Веројатноста на премините зависи од природата на соодветната линија. Релативната интензивност на линијата може да се објасни со Ајнштајновата теорија на радијација, со која се дефинираат три веројатности за премин: за спонтана апсорпција, емисија и стимулирана емисија (флуоресценција).

Атомите од молекулата од основна состојба можат да се преведат во побудена состојба на различни начини, вклучувајќи го загревањето и електричното празнење. Ако побудувањето се врши со загревање, после воспоставување на термичка рамнотежа, односот на бројот на молекулите во побудена состојба, E_p , според нивниот број во основна состојба, E_o , даден е со Болцмановиот закон:

$$\frac{N_p}{N_o} = \frac{g_p}{g_o} e^{\exp \frac{E_p - E_o}{kT}}$$

каде k е Болцманова константа $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, ако $E_p - E_o = \Delta E$ се изрази во eV, експонентот добива облик:

$$\frac{\Delta E}{kT} = 11600 \frac{\Delta E}{T}$$

При побудувањето на атомите по термички пат, пополнетоста на повисоките нивоа е помала од пополнетоста на пониските нивоа. Пресметувањето според горната равенка покажува дека при побудување во пламен односот N_p/N_o за првата побудена состојба, за поголем број атоми е мал.

Температурата, T на изворот за побудување е основен параметар кој што го одредува изгледот на спектарот. Во состојбата на термичка рамнотежа, бројот на атомите на различните енергетски нивоа, експоненцијално опаѓа со висината на тие нивоа над основното, а експоненцијално расте со наголемување на температурата.

Од ова произлегува дека со зголемување на температурата расте и бројот на атомите во повисоко ниво од основното, оттаму и бројот на атомите што можат да поминат во пониско ниво. Според малата пополнетост на високите нивоа и интензивноста на добиените кратkobранови спектрални линии е исто така мала. Зависноста на интензитетот на спектралните линии од температурата, е определена со температурната зависност на бројот на атоми на даденото енергетско ниво од каде што почнува преминот и кои ја даваат соодветната емисија на зрачењето.

При зголемување на температурата се зголемува и интензитетот на спектралните линии до определена вредност, а потоа почнува да се намалува според јонизацијата на атомите. Со намалување на интензитетот на линиите на неутралните атоми доаѓа до растење на интензивноста на јонските линии.

Зависноста на интензивноста на спектралните линии од бројот на атомите во основна состојба важи само кога нивниот број е мал. Со зголемување на концентрацијата на атомите во плазмата, паралелно со зрачењето на енергијата од побудените атоми доаѓа до растење на интензивноста на јонските линии.

Емисионите и апсорпционите линии не се бесконечно тесни, туку имаат определена конечна ширина. Интензитетот на емитираните спектрални линии секогаш е распределен во извесен интервал на бранови должини, кои ја определуваат ширината на линиите. Максимумот на интензитетот на линијата, во отсуство на самоапсорпција се наоѓа во дадениот интервал на бранова должина и обично се намалува симетрично на двете страни на максимумот. Профилот на линиите се карактеризира со полуширина која што ја означува ширината на профилот на местото каде максимумот на интензитетот се намалува на половина.

Профилот на линиите збирно го определуваат три фактори: природно проширување, Доплерово проширување и Лоренцово проширување. Природното проширување или природната ширина на линиите се јавува како резултат на крајниот животен век на атомот во побудена состојба. Ова проширување изнесува околу 10^{-5} nm за линија на 300 nm, кое споредбено со останатите може да се занемари.

Доплеровото проширување се јавува како последица на топлотното движење на атомите кои апсорбираат или емитираат зрачење. Ова проширување зависи од атомската маса, температурата и брановата должина и за апсорпционите линии во вообичаен пламен се движи во граници од $5 \cdot 10^{-4}$ nm до $50 \cdot 10^{-4}$ nm.

Лоренцовото проширување се јавува поради судири на атомите кои емитираат и апсорбираат зрачење од молекулите или атомите од гасот. Големината на проширува-

њето се менува во зависност од притисокот и особините на гасот. На атмосферски притисок е во големина на Доплеровото проширување.

Споменатите проширувања не предизвикуваат поместување на линијата, но при високи притисоци максимумот се поместува и линијата постанува асиметрична.

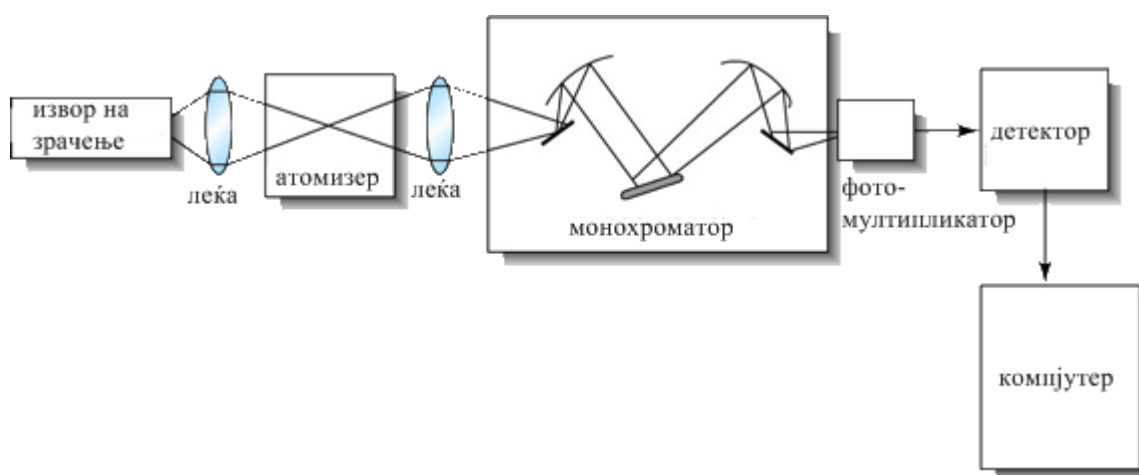
Проширувањето на линијата може да настане поради самоапсорпција, што може да биде значително кај резонантните линии. Самоапсорпцијата е најголема во областа на максималната интензивност на линиите. Затоа се менува профилот на линиите, бидејќи централниот дел расте поспоро од краевите, па линијата постанува поширока и поразвлечена. Самоапсорпцијата може да предизвика значително поголемо проширување на резонантните линии од сите останати поединечни проширувања.

3.2. Атомска апсорпциона спектроскопија (ААС)

Феноменот на атомска апсорпција бил познат од деветнаесетиот век, односно од откривањето на Фраунферовите линии во сончевиот спектар. Но практично не се користела се до 1955 година кога Walsh од Австралија покажа дека атомската апсорпција може да се примени за одредување на извесен број метали.

Атомската апсорпциона спектрометрија (ААС) е техника на спектрохемиска анализа која е заснована врз селективната резонантна апсорпција на атомите од сопствените емитирани спектрални линии. Таа може да се дефинира како постапка за одредување на определени елементи во примерокот со мерење на апсорпцијата на зрачењето на атомската пара на испитуваниот елемент, на бранова должина специфична и карактеристична за секој елемент. Во ААС се мери бројот на атоми во основна состојба, кои се во неспоредливо поголем број од побудените што се мерат со емисиона техника. За изведување на атомската апсорпциона спектрометрија треба испитуваниот примерок да се преведе во атомска состојба со кинење на хемиската врска, што најчесто се врши со согорување на примерокот во пламен, со определена температура, во кој се дисоцираат молекулите, а атомите треба да останат во неексцитирана состојба. Ако низ пареи на некој елемент се пропушти електромагнетно зрачење со бранова должина која одговара на некоја од брановите должини на резонантните линии, дел од електромагнетното зрачење ќе се апсорбира. Интензитетот на пропуштеното електромагнетно зрачење, според тоа, ќе биде намален во зависност од бројот на атоми на елементот, способни за апсорпција, кои се наоѓаат на патот на светлинскиот сноп.

Инструментот за атомска апсорпциона спектрометрија воглавно се состои од три дела и тоа извор на зрачење, систем за создавање на слободни атоми (атомизер) и систем за мерење на апсорбираното зрачење. Шематски приказ на атомски апсорпционен спектрометар е даден на сл. 2. Растворот од анализот се внесува во атомизерот каде се добива атомска пара на анализот. Електромагнетното зрачење од изворот (тенка линија од карактеристичниот спектар на бараниот елемент) минува низ атомизерот, при што атомитена елементот апсорбираат дел од зрачењето. Монохроматорот врши издвојување само на резонантното зрачење и го упатува кон детекторот, од каде добиениот сигнал преку засилувач оди до системот за отчитување.



Сл. 2. Шема на инструмент за ААС

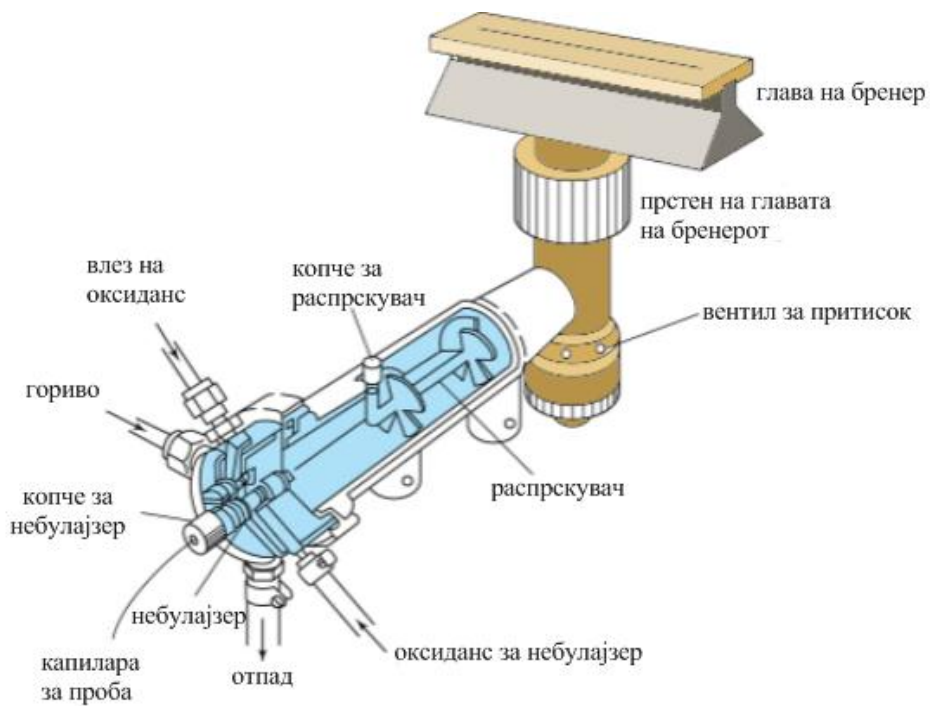
Изворот на зрачење мора да емитира линија со бранова должина која одговара на средината на апсорпционата линија на спектарот на испитуваниот елемент, а полуширината на емитираната линија треба да биде помала од полуширината на апсорпционата линија. За добивање на вакви тесни линии се користат емисиони спектри на самиот елемент на кој му се мери апсорпцијата. Ваква емисија создаваат лампите со шуплива катода која и најчесто се користи како извор на електромагнетно зрачење во атомската апсорпциона спектрометрија. Лампата со шуплива катода се состои од стаклена обвивка во која е сместена катода која е направена од елементот кој што треба да се анализира. Катодата е во облик на чашка со пречник од 1 cm. Лампата е наполнета од некој инертен гас (неон или аргон) под притисок од 660 Pa, а делот низ кој минува зракот е направен од кварцно стакло. Со потенцијал од 300-500 V помеѓу катодата и анодата, атомите на инертниот гас на анодата преминуваат во јони, кои со голема брзина се упатуваат он катодата од која исфрлаат атоми на металот. Исфрлени-

те атоми се судираат со јоните на инертниот гас, примаат од нив енергија и преминуваат во побудена состојба. При враќањето во основна состојба тие го емитираат примениот вишок на енергија во облик на карактеристичен линиски спектар.

Основен предуслов за настанување на атомска апсорпција е елементот кој се определува да се доведе во состојба на атомска пара, односно да се атомизира во системот за создавање на слободни атоми. Постојат неколку начини на атомизација во атомската апсорпциона спекрометрија. Најчесто се користи пламен (пламена атомската апсорпциона спекрометрија), и графитна печка (електротермичка атомската апсорпциона спекрометрија). За да се изврши оптимална конверзија во атомска пара потребна е внимателна контрола на температурата. Превисоките температури може да доведат до јонизација на дел од атомите, а јоните не апсорбираат на иста бранова должина како и неутралните атоми, додека прениските температури пак од друга страна нема да доведат до целосна атомизација.

3.2.1. Пламена атомската апсорпциона спекрометрија

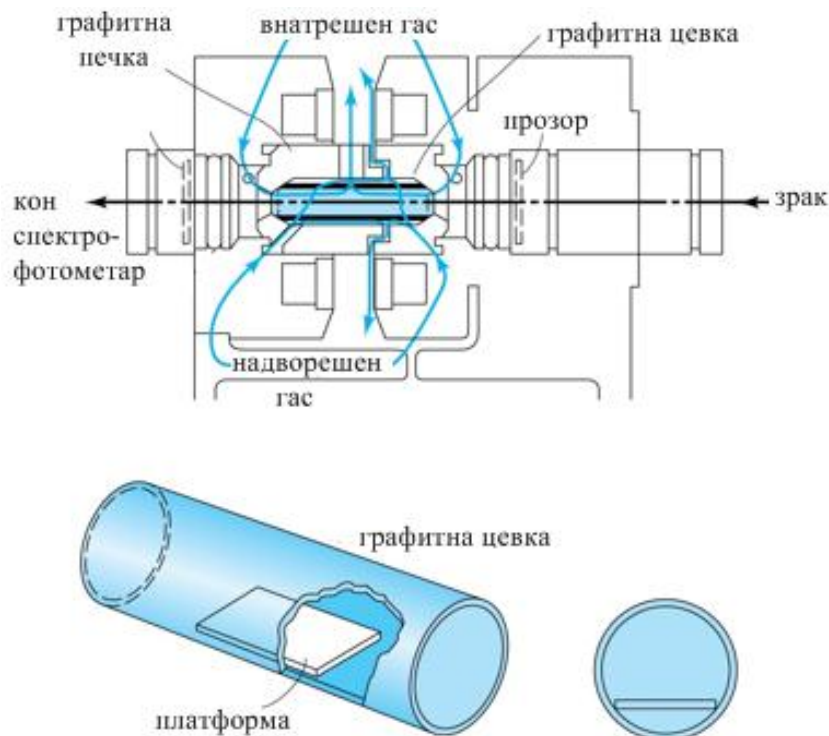
Кај пламената атомска апсорпциона спектрометриска метода атомизацијата на анализот се врши во пламен добиен од согорување на смеси на различни гасови. Во пламенот, за краток временски интервал се случуваат неколку сукцесивни ендотермни процеси што не може да се контролираат во целост. Прво се сушат капките од растворот, добиените цврсти честички термички се разложуваат на молекули во гасна фаза, а тие понатаму дисоцираат на слободни атоми. Енергијата потребна за овие процеси се обезбедува од егзотермните процеси на согорување на смесата од гасови во пламенот. Добиените атоми, кои се наоѓаат во основна состојба, се способни да апсорбираат електромагнетно зрачење со резонантна бранова должина. Апсорпцијата на електромагнетното зрачење на даден елемент ќе зависи од бројот на атоми во основна состојба (кој е пропорционален со концентрацијата на анализот) и од должината на апсорпциониот слој. Шемата на пламен атомизер со ламинарен проток е даден сл. 3. Овој тип на атомизер дава релативно мирен пламен и значително поголема должина на минување на зракот. Овие особини ја подобруваат осетливоста и репродукцибилноста на овој тип на атомизер. Меѓутоа, во пламенот како атомизер за многу краток временски период се случуваат неколку сукцесивни промени како што се: сушење, термичко распаѓање на матриксот и дисоцијација на слободни атоми, кои не можат да се контролираат во целост.



Сл. 3. Шема на пламен атомизер

3.2.2. Електротермичка атомската апсорпциона спекрометрија

Во почетокот на 70-тите години се воведени електротермички атомизери. Овој тип на атомизери овозможуваат зголемена осетливост поради целосното атомизирање на анализот за кратко време, а времето на задржување во делот на зракот е изразено во секунди. Електротермичките атомизери можат да бидат изработени како шуплива цевка, шипка, лаѓа или корито, изработени од графит, тантал или друг спроводник (сл. 4).



Сл. 4. Шема на електротермички атомизер

При работа со графитна печка анализот (само неколку милилитри) се внесува директно во графитната цевка, која се загрева со електрична струја. Референтниот споп минува низ средината на цевката. Со употреба на инертен гас во процесот на сушење и жарење се врши отстранување на испарливите компоненти од матриксот пред процесот на атомизација. По жарењето на пробата, се врши нагло загревање на температури од 2000 до 3000 °C при што доаѓа до атомизација на пробата во период од неколку милисекунди до неколку секунди.

Предностите на графитната печка се во тоа што процесите на сушење, термичко распаѓање на матриксот и атомизацијата се одделни процеси, при што времетраењето и температурата на секој од овие процеси може да се регулира. На овој начин се овозможува секој од конститuentите во сложениот матрикс да се подложи на соодветен термички третман со што се избегнува појавата на губитоци поради недоволно согорување на материјалот и се зголемува прецизноста при работа.

3.3. Атомска емисиона спектроскопија (АЕС)

Атомите, особено на металите емитираат светлина кога ќе им се доведе енергија за да се побудат нивните надворешни електрони. Бидејќи електроните можат да егзистираат само во определени енергетски нивоа, специфични за секој елемент, така и самата бранова должина на емитираната светлина е карактеристична за дадениот елемент. Оваа карактеристична емисија на светлина дава можност, не само за квалитативна туку и за квантитативна анализа, поради тоа што интензитетот на емитираната светлина е директно пропорционален со бројот на атомите или јоните кои што емитираат. Емитирањето на светлина од секој елемент, со определена бранова должина, овозможува оваа физичка појава да се користи како мошне сензитивен и специфичен метод за анализа. Карактеристично е дека надворешните електрони на атомите на многу метали полесно се побудуваат од оние на неметалите.

Основните принципи врз кои е заснована емисионата спектроскопија е добивањето на линиски спектри емитирани од побудените атоми или јони во состојба на пареа после апсорпцијата на соодветна енергија. Електронските нивоа се квантизирани и во обични услови се наоѓаат во најниска енергетска состојба, позната како нормална состојба на атомот, или основна состојба. Ако на атомот или на јонот му се доведе доволно енергија, термичка или со помош на електричен извор, еден или повеќе електрони може да преминат во повисока енергетска состојба. Атомот во ексцитирана состојба се задржува многу кратко и при враќањето на електроните од повисоката енергетска состојба во основната состојба се емитира зрачење. Фреквенцијата на ова зрачење може да се пресмета според релацијата:

$$E = h \cdot \nu$$

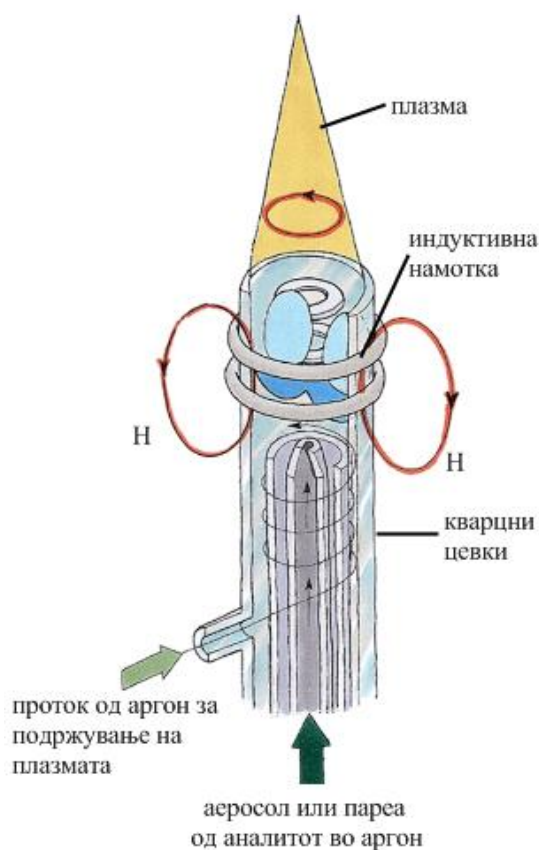
При враќањето на атомот во основна состојба, електронот може да направи неколку определени скокови или енергетски промени и при тоа емитира зрачење со различна бранови должини. При користење на извори за ексцитација со висока енергија, обично се појавуваат поголем број на линии, чиј интензитет е зависен од бројот на атомите кои емитираат енергија и од количината на енергијата. Бројот на линиите е определен со бројот на скоковите од различни нивоа, а интензитетот од бројот на електрони кои емитираат енергија.

Ако на молекулите или атомите во гасна состојба им се обезбеди доволна количина на енергија, електроните во атомите поминуваат во повисоки енергетски нивои. Резултат на овој процес е создавање на јонизирачки гас кој е наречен плазма.

Кај емисионите методи како средства за екситација или побудување на атомите може да се користат лак, искра, пламен или плазма. Испитувањата на емисијата добиена од лак, искра или аргонска плазма укажува на постоење на три типа на спектри: континуиран, лентест и линиски. Кај изворите со лак и искра се емитира континуирано зрачење од загреаните честички добиени од површината на електродите. Лентести спектри, кои се добиваат од серии блиски линии, се забележуваат во некои области на бранови должини, посебно кај извори со лак и искра. Емисионата спектрометрија се базира на линиски спектри добиени со екситација на атоми и јони. Атомските линиски спектри се значајни од аспект на аналитички цели, како не постојат исти линиски спектри за два елемента.

3.3.1. Индуктивно спрегната плазма

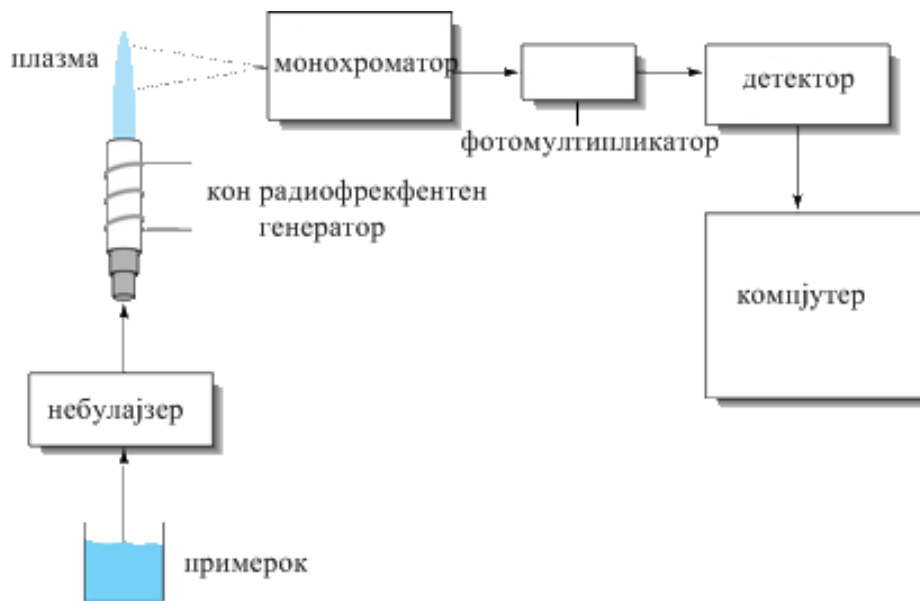
Ако на молекулите или атомите во гасна состојба им се обезбеди доволно количина енергија, врските кои ги држат електроните во атомите се кинат. Резултат на овој процес е создавање на јонизиран гас кој е наречен плазма. Плазмата е составена од голем број на слободни електрони и одреден број на слободни позитивно наелектризиранни јони, односно плазмата е електрично неутрална и претставува четврта агрегатна состојба на материјата. Под плазма се подразбираат делумно, но и потполно јонизирани гасови. Јоните создадени во плазмата, се способни да апсорбираат доволно енергија од надворешен извор за да ја задржат температурата на ниво на кое понатамошната јонизација ја одржува плазмата трајна и се добива температура повисока од 10.000 К. Ваквата состојба на материјата содржи голема количина енергија во единица зафатнина и затоа претставува погоден екситационен извор во емисионата спектрометрија (сл. 5.)



Сл. 5. Шема на систем за создавање на плазма

Микроскопски плазмата се однесува како секој друг гас, а макроскопски таа се однесува како течност: спроведува електрична струја и пренесува различни видови бранови. Лабораториски плазмата се создава од некој гас (најчесто аргон), под намален атмосферски притисок. Со оглед на карактеристиките на плазмата, јоните и електроните тешко би се одржале во целина, што всушност се постигнува со електромагнетно поле.

Првиот инструмент за индуктивно спрегната плазма се произведува 70-тите години на минатиот век. Главни компоненти кои ги содржи еден ваков инструмент се: систем за создавање на плазмата, систем за добивање и анализа на спектарот (спектрометар) и компјутер (сл. 6).



Сл. 6. Шема на инструмент за атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма

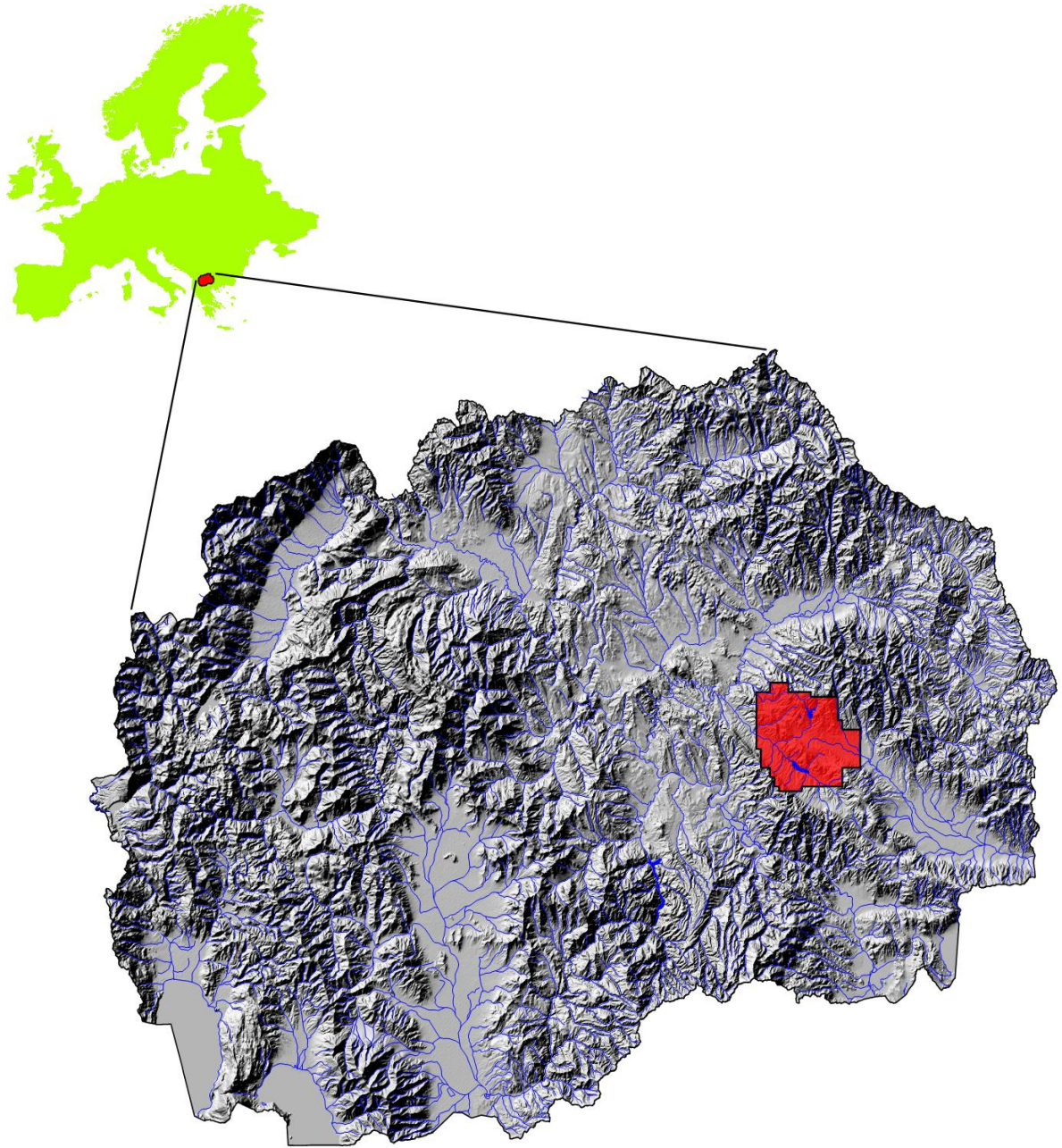
Системот за создавање на плазмата се состои од комора на плазмата, радио-фреквентен генератор и систем за воведување на аналитот (распрнувач и распркнувачка комора). Комората за плазмата се состои од три концентрични кварцни цевки. Околината на врвот на оваа цевка е индуцирана намотка поврзана со радиофреквентен генератор. Јонизацијата на аргонот се иницира со искра од теслина намотка. Добиените јони и со нив поврзаните електрони, взаемно дејствуваат со флуктирачкото магнетно поле добиено од индуцираната намотка. Оваа интеракција доведува до тоа јоните и електроните да се усмерат во затворена кружна патека. Температурата на вака создадената плазма е доволно висока да бара термичка изолација од надворешна кварцна цевка и се овозможува со воведување на аргон тангенционално околу ѕидовите на цевката.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

4.1. Испитувано подрачје

Испитуваното подрачје се наоѓа во источниот дел на Р. Македонија со површина од 20 km (W - E) x 20 km (S - N) вкупно 400 km², во рамките на овие географски координати N: 41°32' - 41°44' и E: 22°15' - 22°30' (сл. 7). Регионот се карактеризира со умерено-континентална клима. Надморската височина варира помеѓу 350 и 1000 m. Просечната годишна температура е околу 10 °C, најтопли месеци во годината се јули и август, со просечна температура од 23 °C, а најстуден месец е јануари со просечна температура околу 1,2 °C. Просечните годишни врнежи изнесуваат 563 mm со големи варирања од година во година. Во однос на годишниот вкупен број на сончеви часови, во ова подрачје има околу 6,4 часови годишно. Најчести се ветровите од западен правец со фреквенција од 199 ‰ и брзина 2,7 m s⁻¹ и ветровите од источен правец со фреквенција од 124 ‰ и брзина 2,0 m s⁻¹. Во северозападниот дел на испитуваното подрачје се наоѓа рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“. Рудникот територијално и административно припаѓа на општината на град Радовиш, на оддалеченост од 14 km од градот. Во непосредна близина на рудникот се наоѓаат две населени места селата Бучим и Тополница. Оддалеченоста од главниот град Скопје изнесува 95 km, а од најблиското пристаниште Солун (Грција) 170 km. Површината која е опфатена од руднички активности е 7 km², од кои 4 km² отпаѓа на одлагалиштето на јаловината, додека останатиот дел припаѓа на локациите каде што се поставени ископите на рудата и постројката за обработка на рудата. Главни компоненти кои се содржат во рудата се: 0,3 % Cu, 0,3 g t⁻¹ Au, 1 g t⁻¹ Ag, 13 g t⁻¹ Mo, 1-4 % пирит. Карактеристични метални минерали се: халкопирит, пирит и борнит со мали примеси на галенит, сфалерит, магнетит, хематит.

Според основните геолошки карти за Р. Македонија, може да се утврди дека доминантни формации во северниот дел од испитуваното подрачје се протерозојски микашист и протерозојски гнајсеви како и мезозојски гранити и гранодиорити. Во јужниот дел од испитуваното подрачје доминантни формации се неогени дацити, андезити и пирокластични, плиоценски неконсолидирани седименти, и остатоци на протерозојски гнајсеви. На основа на основните геолошки карти, направена е генерализирана геолошката карта и за испитуваното подрачје (сл. 16) [67, 68]



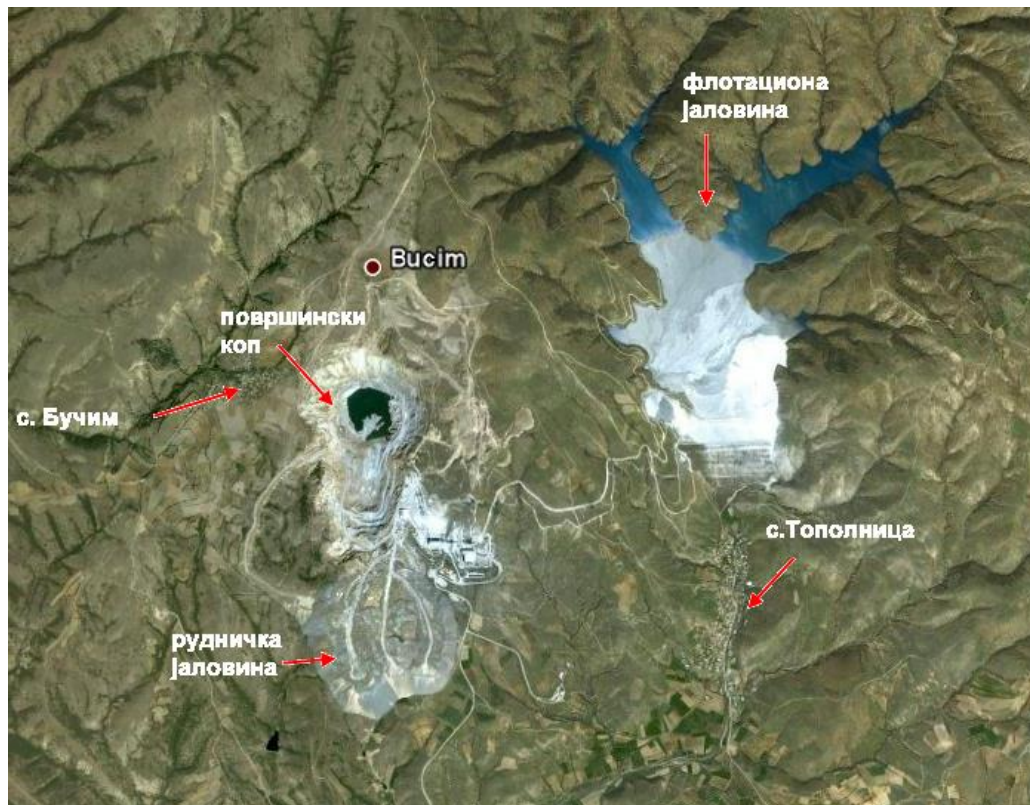
Сл. 7. Испитувано подрачје

Во испитуваното подрачје југозападно од рудникот „Бучим“ на одалеченост 4 km воздушна линија, се наоѓа поранешниот рудник за железна руда „Дамјан“, кој е надвор од функција од 1990 г., но рудничката јаловина е константно изложена на ерозивното влијание (природно промивање) од атмосферските врнежите и распространувањето на фината прашина со ветровите.

Рудникот „Бучим“ и постројката за обработка на рудата се поставени во функција 1979 г. како претпријатие во државна сопственост и територијално и административно рудникот припаѓа на општина Радовиш. Се претпоставува дека рудникот располага со околу 40 000 000 тони на рудни резерви, но постојат индикации за зголемување на капацитетот на рудните резерви и продолжување на векот на експлоатација.

Јаловиштето на површинскиот коп служи за депонирање на рудничката јаловината која што се доведува со дамперите. Површината на одлагалиштето на рудната јаловина изнесува 0,80 km² и се наоѓа југозападно од површинскиот коп, во непосредна близина на регионалниот пат Штип-Струмица. Јаловиштето има околу 130.000.000 тони рудничката јаловина. Изложеноста на оваа голема маса на рудничка јаловина на постојани воздушни струење и ветрови, доведува до дистрибуција на фината прашина од јаловината во воздухот.

Просечното годишно производство од 4.000.000 тони бакарна руда, се преработува во погонот флотација. При процесот на флотација на минералите на бакар, просечно годишно се издвојува флотациона јаловина од околу 3.950.000 тони. Оваа јаловина се одводнува и депонира на хидројаловиштето. Локацијата на хидројаловиштето се наоѓа на источно од погонот за флотација на 2,2 km до браната на хидројаловиштето (сл. 8 и 9).



Сл. 8. Локација на рудникот „Бучим“



Сл. 9. Површински коп на рудникот Бучим (1), Постројка за обработка на рудата (2), Рудничка јаловина (3, 4)

4.2. Примероци

Во рамките на оваа магистерска работа извршени се испитувања за загадувањето на воздухот преку примена на мониторинг со користење на биоиндикатори (одредени видови на мовови и лишаи), прав од поткровни греди и седиментна прашина. Собирањето на примероците на мов, лишај, прав од поткровни греди извршено е во периодот од месец јануари 2009 до месец мај 2009 година, додека седиментната прашина е собирана еднаш месечно во периодот од јануари 2009 до декември 2009.

Точно одредени видови на мов и лишај се селектирани како биоиндикатори според стандарди спроведени во Европски истражувања за тешки метали [17, 18]. Примероци на мов од видовите *Hyloconium splendens* (Hedw.) и *Pleurozium schreberii* (Brid.) и лишај од видовите *Hypogymnia physodes* (Nyl.), *Evernia prunastri* (Ach.) и видови од родот *Cladonia sp.*, се собирани на претходно утврдени локации. Овие видови на мов и лишај се карактеристични за флората на Р. Македонија и можат да се користат како биоиндикатори. Во зависност од условите кои владеат и пристапноста на локациите беше собиран оној вид на мов или лишај кој што е достапен и карактеристичен за регионот.

Собирањето на примероците од мов и лишај е изведувано според пропишаните стандардни правила за собирање на ваков тип примероци [42]. На секоја локација одредена за земање на примерок од мов и/или лишај се собира одделни примероци од пет подлокации, на оддалеченост 50 x 50 m. Локацијата на земање на примерок од мов и лишај мора да биде оддалечена на растојание од минимум 300 m од регионални патишта, 100 m од локални патишта и 200 m од населени места. Земањето на примероците од мов и лишај беше вршено со помош на полиетиленски ракавици, за да се спречи дополнително загадување на примерокот. Примероците се пакуваат во книжни кеси. Откако се чистат од земја и други растителни видови, поединечните растителни телца од примероците се издвојуваат и се оставаат да се сушат на воздух неколку дена. По сушењето повторно се собираат во книжни кеси се до нивното анализирање. Видовите на мов и лишај се дадени на сл. 10 и 11.



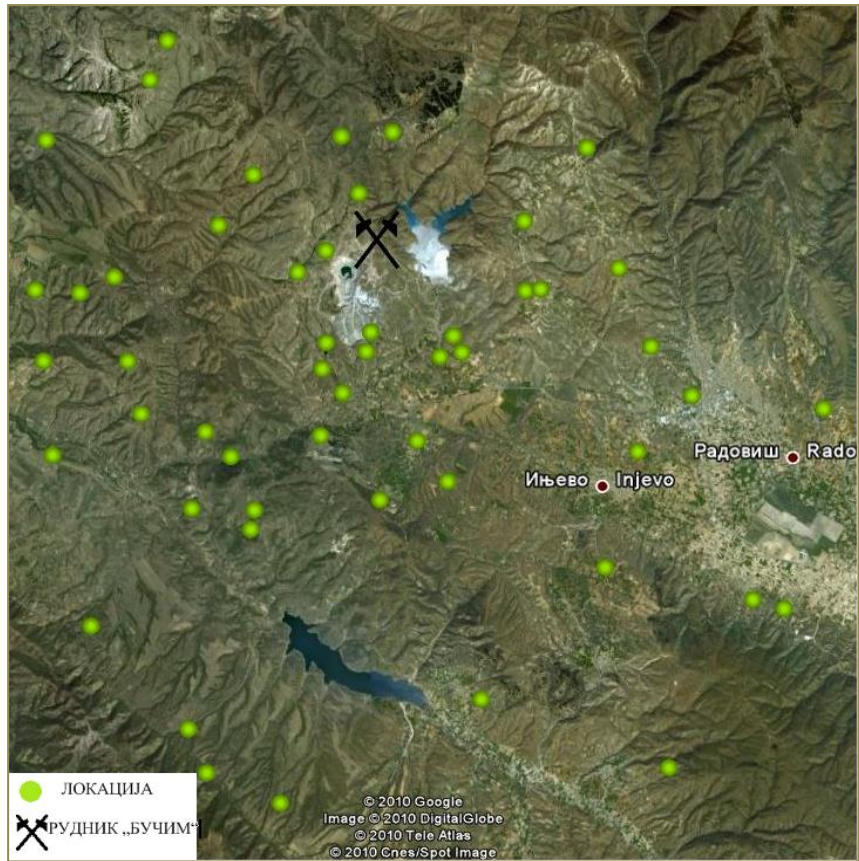
Сл.10. Видови мов, 1- *Hyloconium splendens*; 2-*Pleurozium schreberii*



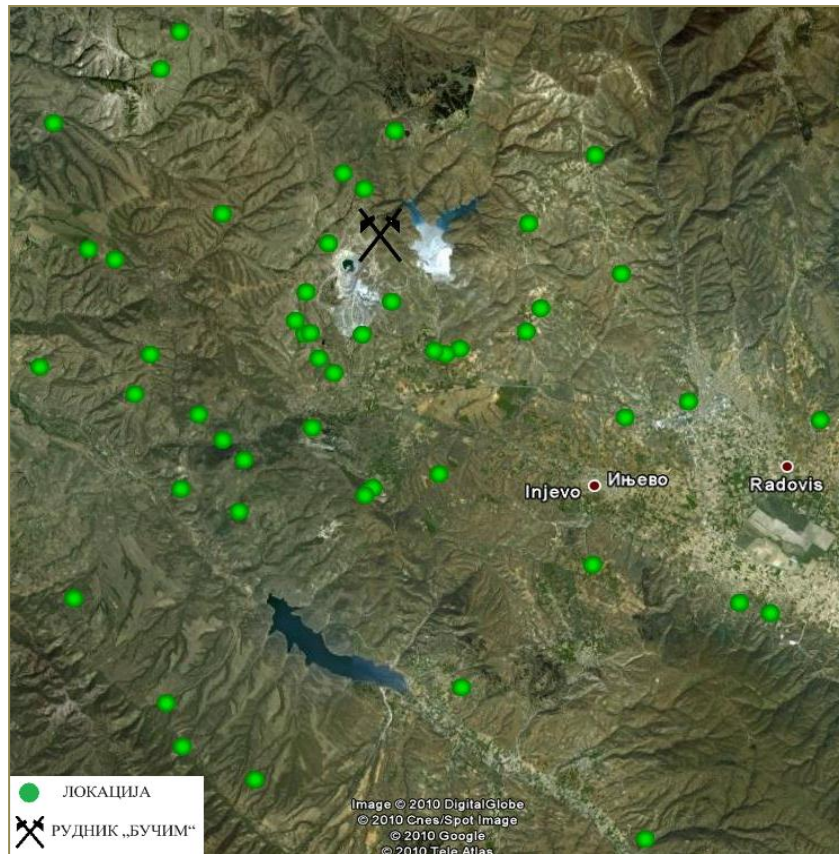
Сл. 11. Видови лишај, 1- *Evernia prunastri*; 2- *Cladonia sp.*; 3-*Hypogymnia physodes*

Во испитуваното подрачје беа земени примероци на мов од 52 локации претставени на сл. 12. Во истото подрачје беа земени примероци на лишај од 50 локации претставени на сл. 13. Локациите за земање на примероци од мов и лишај беа претходно приближно одредени.

Спроведувањето на паралелен биомониторинг со примероци од мовови и лишаи, е направено со цел да се утврди погодноста на овие растителни видови како биоиндикатори. Споредбеното истражување би покажало кој од овие е два растителни вида е погоден монитор за утвдување на атмосферското загадување со тешки метали, нивната депозиција и просторно распространување (дистрибуција).



Сл. 12. Локации на земање примероци од мов

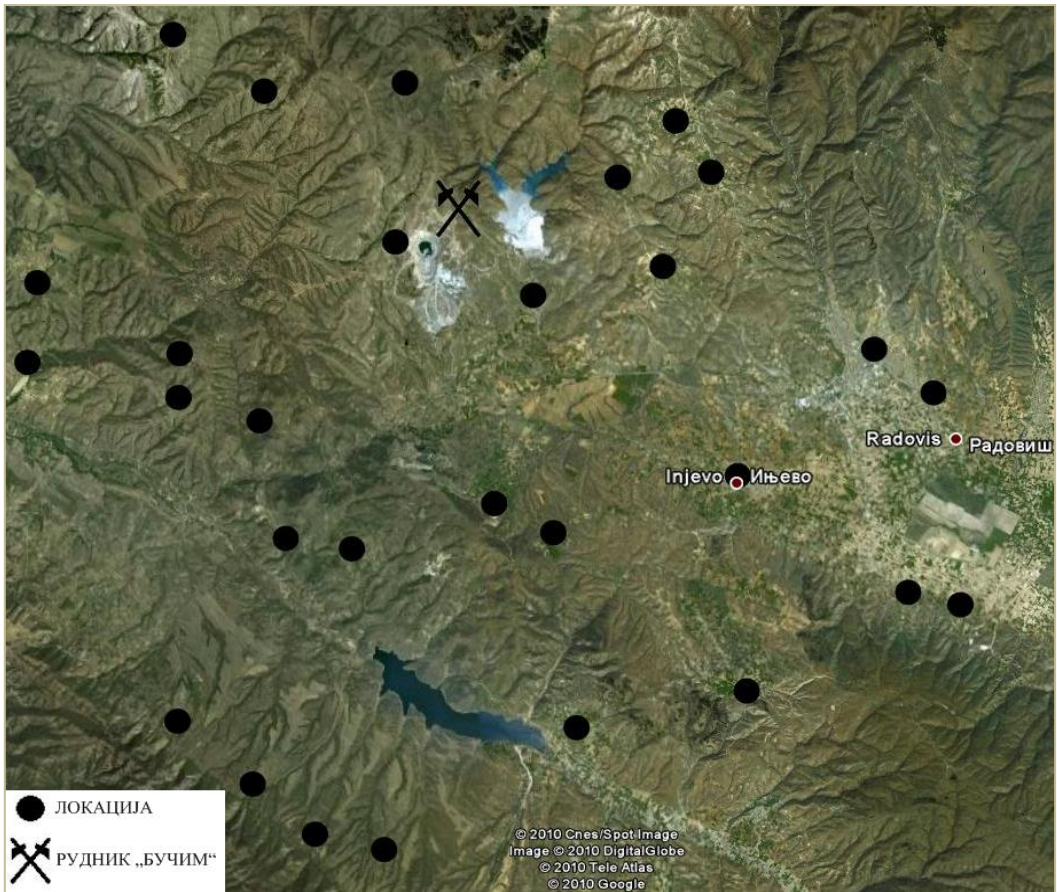


Сл. 13. Локации на земање примероци од лишаи

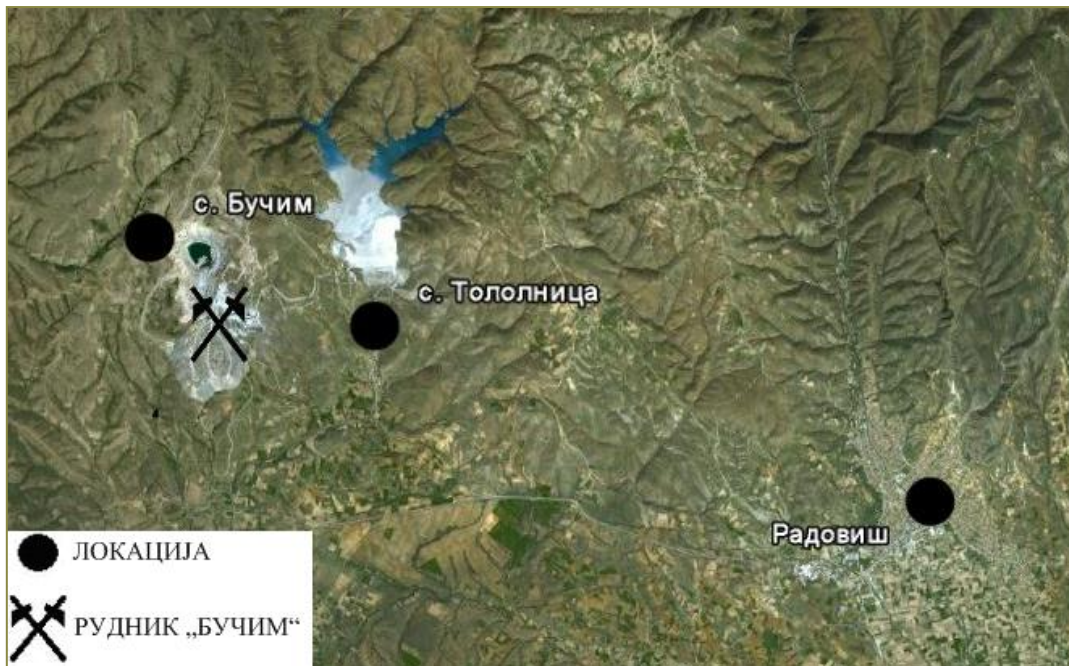
Примероци на прав од поткровни греди беа собирани од куќите во населените места во испитуваното подрачје. Од секое населено место се собираа по 2-3 примероци од постари куќи (година на изградба максимум 1980), со цел да се утврди долготрајното таложее на тешки метали во испитуваното подрачје. Најфината прав од поткровните греди се собира со помош на пластична четка во најлонски кеси. Во секое населено место беа собирани примероци прав од поткровни греди на 2-3 куќи, со цел да се одреди просечната содржина на тешките метали во примероците. Беа собрани вкупно 64 примероци на прав од поткровни греди од 29 локации (населени места) претставени на сл. 14.

Примероците од седиментната прашина беа земени од 3 локации, при што се собираа на крајот на секој месец во текот на една година. Седиментната прашина се собираше со помош на станици за собирање на атмосферски врнежи, кои се статични додека трае мониторингот во периодот од јануари 2009 до декември 2009 година. Станици за седиментна прашина беа поставени на три локации и тоа во селата Бучим и Тополница како локации каде се очекува да има најголем ефект присуството на рудникот на атмосферското загадување и третата станица беше поставена во градот Радовиш (сл. 15).

За секоја локација од каде се собирани примероци на мов, лишај, прав од поткровни греди, седиментна прашина, се евидентираа карактеристиките на локациите (географски координати и висина) со помош на систем за глобално позиционирање. Ваквото позиционирање, односно одредување на положбата на локациите на земање на примероци за работа, е неопходно поради изготвувањето на мапи на депозиција на металите во испитуваното подрачје.



Сл. 14. Локации на земање прав од поткровни греди



Сл. 15. Локации на собирање на седиментна прашина

4.2.1. Систем за глобално позиционирање

Системот за глобално позиционирање (GPS) е сателитски воден систем контролиран од Секретаријатот за одбрана на Соединетите Американски Држави. Принципот на работа на системот за глобално позиционирање е базиран на сателитска навигација и се контролира со одредување на растојанието од сателитот. Неопходни компоненти за функционирање на овој систем се:

- Одредување на времето (користејќи часовник ако е потребно),
- Се проверува дали има сателит во дометот (при што ја одредува неговата позиција);
- Се вршат корекции на грешките од јоносферските и тропосферските влијанија и празнења.

Со помош на овој систем може да се собираат и меморираат податоци кои ќе се користат како географска база на податоци. GPS врши пресметки на податоците кој ги снимил на секои 5 s или 5 m. Може да се прават диференцијални поправки на пресметаните податоци. Поправките се однесуваат на големината (размер), масата, бројот на места на кои се снима и број на канали кои се користат за барање на сателитите. Потоа се добива сигналот од GPS сателитите, се одредува позицијата, се добиваат податоци за координатите на позициите од кои сме добиле податоци на екранот. GPS исто така дава податоци за брзината, правецот и насоката по која се разместени точките.

Прибирањето на податоците се прави со компјутерски софтвер. Овој софтвер собира податоци за позицијата, пресметките, координатите, околната средина и преку него се одредува колку GPS податоци треба да се добијат.

Софтверот за GPS системот за картирање овозможува после враќањето од терен прифаќање на податоците на вашиот компјутер. Ваквиот софтвер користи функции, техники со кои се прават диференцијални корекции, пресметки внесувања и бришења на податоците. Сето ова софтверот овозможува да се пренесе на *plotter*. GPS софтверот овозможува пренос на обработените податоци на доработка во други софтвери како оној за GIS (географско информатичкиот систем) каде се прави комбинација со информациите добиени од други извори кои се користат за картирање и анализи.

Диференцијални поправки служат за зголемување на точноста (прецизноста) на податоците добиени од GPS. Тие користат познати податоци за локацијата, базните станици, GPS позициите (на непознати локации).

Поправките ги детерминираат грешките кои се сотовен дел на собраните податоци. Грешките се отстрануваат од податоците за: времето, (сателитското време), позицијата на сателитите, јоносферските и атмосферските влијанија (празнења и друго). Ваквиот системот обработува податоци кои можат да се комбинираат со тридимензионални модели на кои се прават мерења. Овде се вклучени податоците кои се корисат за картирање на локациите, висината, стрмнината на теренот, одредување на крајбрежни зони, вегетациски зони, климатски зони, димензии на езера и друго.

За целите на овој магистерски труд, беше користен систем за глобално позиционирање модел Geo Explorer 3, со цел да се обезбедат информации за местоположбата на земање на примероци. Во случајот, системот за глобално позиционирање се користеше со цел одредување на географските координатите и надморската висина на локациите од каде се земани примероците за анализа. На следниве табели се претставени матриците на податоците за локациите на земање проби на примероци на мов, лишај, прашина од поткровни греди и седиментна прашина (Табели 1-4).

Табела 1. Ознаки и координати на мерните места за примероците мов

Р. бр.	Ознака	Локација	N	Е	Над. висина, m	Р. бр.	Ознака	Локација	N	Е	Над. висина, m
1	М-1	с. Брест	41°36'22"	22°18'56"	611	27	М-27	с.Дамјан	41°36'44"	22°21'25"	611
2	М-2	Ман. Пантелејмон	41°36'09"	22°19'01"	519	28	М-28	с.Дамјан	41°37'35"	22°22'10"	452
3	М-3	област Пиљав Тепе	41°37'27"	22°18'36"	459	29	М-29	рудник Дамјан	41°37'43"	22°20'20"	441
4	М-4	с. Ново Село	41°36'42"	22°17'49"	472	30	М-30	с.Скоруша	41°32'19"	22°19'18"	664
5	М-5	с. Тополница	41°38'49"	22°22'40"	499	31	М-31	с.Загорци	41°32'49"	22°17'56"	618
6	М-6	с. Тополница	41°38'52"	22°23'05"	487	32	М-32	с.Гавран	41°33'28"	22°17'37"	609
7	М-7	с. Прналија	41°39'45"	22°24'37"	662	33	М-33	с.Пиперово	41°35'02"	22°15'51"	517
8	М-8	с. Прналија	41°39'08"	22°24'20"	634	34	М-34	с.Чифлик	41°39'57"	22°15'52"	529
9	М-9	с. Ракитец	41°32'38"	22°26'41"	512	35	М-35	с.Чифлик	41°40'10"	22°16'32"	624
10	М-10	с. Дедино	41°35'37"	22°25'38"	539	36	М-36	с. Љуботен	41°38'58"	22°15'06"	543
11	М-11	с.Ињево	41°37'18"	22°26'22"	387	37	М-37	област Козја Капа	41°40'01"	22°15'01"	569
12	М-12	с.Погулево	41°36'58"	22°22'43"	542	38	М-38	с. Али Коч	41°40'01"	22°26'07"	591
13	М-13	с.Габревци	41°33'45"	22°23'11"	487	39	М-39	с. Супурге	41°40'45"	22°24'21"	657
14	М-14	с. Воиславци	41°35'03"	22°28'26"	429	40	М-40	с.Коцалија	41°41'47"	22°25'35"	712
15	М-15	с. Сулдурци	41°34'54"	22°29'01"	421	41	М-41	Радовиш	41°38'51"	22°26'41"	564
16	М-16	с.Раклиш	41°37'50"	22°29'57"	411	42	М-42	Радовиш	41°38'06"	22°27'26"	456
17	М-17	с. Бучим	41°40'08"	22°20'02"	613	43	М-43	с.Кала Петровци	41°40'52"	22°18'34"	675
18	М-18	с.Бучим	41°38'20"	22°20'47"	455	44	М-44	с.Кала Петровци	41°41'35"	22°19'16"	789
19	М-19	с.Бучим- с. Кошево	41°40'26"	22°20'35"	695	45	М-45	рудник Бучим	41°38'56"	22°21'16"	530
20	М-20	с. Горачино	41°38'08"	22°16'56"	523	46	М-46	област Лакавица	41°37'34"	22°15'11"	332
21	М-21	с. Танатарци	41°38'55"	22°16'44"	498	47	М-47	флотација Бучим	41°41'15"	22°21'15"	823
22	М-22	с. Шопур	41°37'50"	22°18'09"	526	48	М-48	с.Кошево	41°42'05"	22°20'58"	817
23	М-23	с. Тополница	41°39'07"	22°22'56"	519	49	М-49	с.Почивало	41°42'07"	22°21'56"	870
24	М-24	с.Бучим	41°39'05"	22°20'31"	550	50	М-50	с. Шашаварлија	41°43'02"	22°17'23"	762
25	М-25	рудник Бучим	41°39'13"	22°21'22"	573	51	М-51	с. Никоман	41°43'35"	22°17'45"	748
26	М-26	с. Бучим	41°38'42"	22°20'25"	491	52	М-52	Област Липов Дол	41°42'13"	22°15'21"	520

Табела 2. Ознаки и координати на мерните места за примероците лишај

Р.бр.	Ознака	Локација	N	E	Над. висина, m	Р. бр.	Ознака	Локација	N	E	Над. висина, m
1	L-1	с. Брест	41°36'22"	22°18'56"	611	26	L-26	с. Бучим	41°39'04"	22°20'09"	544
2	L-2	ман.Пантелејмон	41°37'09"	22°19'01"	519	27	L-27	рудник Бучим	41°38'42"	22°20'25"	491
3	L-3	област Пиљав Тепе	41°37'27"	22°18'36"	459	28	L-28	с. Дамјан	41°36'45"	22°21'28"	595
4	L-4	с. Ново Село	41°36'42"	22°17'49"	472	29	L-29	с. Дамјан	41°36'38"	22°21'19"	608
5	L-5	с. Тополница	41°38'50"	22°22'36"	501	30	L-30	рудник Дамјан	41°37'39"	22°20'18"	478
6	L-6	с. Тополница	41°38'52"	22°23'05"	487	31	L-31	с.Скоруша	41°32'16"	22°18'29"	664
7	L-7	с. Прналија	41°39'29"	22°24'36"	660	32	L-32	с.Загорци	41°32'49"	22°17'56"	618
8	L-8	с. Прналија	41°39'08"	22°24'20"	634	33	L-33	с.Гавран	41°33'05"	22°17'43"	609
9	L-9	с. Ракитец	41°31'28"	22°26'41"	512	34	L-34	с.Пиперово	41°35'13"	22°15'21"	517
10	L-10	с. Дедино	41°35'37"	22°25'38"	539	35	L-35	с.Кала Петровци	41°40'52"	22°18'34"	675
11	L-11	с.Ињево	41°37'51"	22°26'14"	414	36	L-36	с.Чифлик	41°39'29"	22°15'32"	624
12	L-12	с.Погулево	41°36'58"	22°22'43"	542	37	L-37	с.Чифлик	41°38'47"	22°15'58"	592
13	L-13	с.Габревци	41°33'45"	22°23'11"	487	38	L-38	с. Љуботен	41°38'32"	22°15'06"	516
14	L-14	с. Воиславци	41°35'03"	22°28'26"	429	39	L-39	с. Али Коч	41°40'01"	22°26'07"	712
15	L-15	с. Сулдурци	41°34'54"	22°29'01"	421	40	L-40	с. Супурге	41°39'02"	22°23'56"	657
16	L-16	с.Раклиш	41°37'50"	22°29'57"	411	41	L-41	с.Коџалија	41°39'13"	22°26'23"	591
17	L-17	с. Бучим	41°39'16"	22°19'58"	613	42	L-42	Радовиш	41°38'06"	22°27'26"	456
18	L-18	с.Бучим	41°38'29"	22°20'42"	455	43	L-43	рудник Бучим	41°39'34"	22°21'47"	585
19	L-19	с.Бучим	41°40'26"	22°20'35"	695	44	L-44	рудник Бучим	41°39'42"	22°20'21"	603
20	L-20	с. Горачино	41°38'08"	22°16'56"	523	45	L-45	флотација Бучим	41°41'15"	22°21'15"	823
21	L-21	с. Танатарци	41°38'44"	22°17'14"	498	46	L-46	с.Калапетровци	41°41'29"	22°20'51"	817
22	L-22	с. Шопур	41°37'50"	22°18'09"	526	47	L-47	с.Почивало	41°42'07"	22°21'49"	870
23	L-23	с. Тополница	41°38'47"	22°22'49"	519	48	L-48	с. Шашаварлија	41°43'02"	22°17'23"	762
24	L-24	с.Бучим	41°39'05"	22°20'15"	550	49	L-49	с. Никоман	41°43'10"	22°16'54"	748
25	L-25	рудник Бучим	41°39'14"	22°21'09"	573	50	L-50	Област Липов Дол	41°42'05"	22°15'04"	520

Табела 3. Ознаки и координати на мерните места за примероците прав од поткровни греди

Р. бр.	Ознака	Локација	Н	Е	Над. висина, m	Р. бр.	Ознака	Локација	Н	Е	Над. висина, m
1	Пр-1	с. Брест	41°36'24"	22°19'18"	621	33	Пр-33	с. Танатарци	41°39'00"	22°16'46"	540
2	Пр-2	с. Брест	41°36'22"	22°19'19"	620	34	Пр-34	с. Шопур	41°38'10"	22°17'57"	451
3	Пр-3	с. Брест	41°36'24"	22°19'23"	618	35	Пр-35	с. Шопур	41°38'07"	22°17'59"	449
4	Пр-4	с. Ново село	41°36'36"	22°18'13"	514	36	Пр-36	с. Дамјан	41°36'49"	22°21'41"	540
5	Пр-5	с. Ново село	41°36'24"	22°19'14"	512	37	Пр-37	с. Дамјан	41°36'47"	22°21'28"	590
6	Пр-6	с. Бучим	41°40'14"	22°20'31"	687	38	Пр-38	с. Дамјан	41°36'44"	22°21'25"	597
7	Пр-7	с. Бучим	41°40'13"	22°20'29"	692	39	Пр-39	с. Пиперово	41°34'25"	22°16'13"	582
8	Пр-8	с. Бучим	41°40'11"	22°20'21"	690	40	Пр-40	с. Пиперово	41°34'21"	22°16'12"	588
9	Пр-9	с. Тополница	41°39'36"	22°22'38"	508	41	Пр-41	с. Гавран	41°33'33"	22°17'21"	573
10	Пр-10	с. Тополница	41°39'34"	22°22'41"	502	42	Пр-42	с. Гавран	41°33'32"	22°17'23"	575
11	Пр-11	с. Тополница	41°39'24"	22°22'38"	514	43	Пр-43	с. Загорци	41°32'51"	22°18'17"	572
12	Пр-12	с.Прналија	41°39'36"	22°24'48"	691	44	Пр-44	с. Загорци	41°32'51"	22°18'14"	580
13	Пр-13	с.Прналија	41°39'37"	22°24'47"	697	45	Пр-45	с. Скоруша	41°32'34"	22°19'22"	521
14	Пр-14	с. Ињево	41°36'54"	22°25'42"	383	46	Пр-46	с. Скоруша	41°32'35"	22°19'17"	530
15	Пр-15	с. Ињево	41°36'38"	22°25'24"	384	47	Пр-47	с.Чифлик	41°40'06"	22°14'35"	621
16	Пр-16	с. Погулево	41°36'23"	22°22'36"	351	48	Пр-48	с. Чифлик	41°40'10"	22°14'35"	621
17	Пр-17	с. Погулево	41°36'20"	22°22'31"	352	49	Пр-49	с. Чифлик	41°40'06"	22°14'39"	620
18	Пр-18	с. Дедино	41°34'11"	22°25'30"	612	50	Пр-50	с. Љуботен	41°39'05"	22°14'12"	489
19	Пр-19	с.Дедино	41°34'19"	22°25'36"	632	51	Пр-51	с.Љуботен	41°39'07"	22°14'14"	486
20	Пр-20	с. Дедино	41°34'26"	22°25'27"	638	52	Пр-52	с. Коџалија	41°41'24"	22°25'12"	709
21	Пр-21	с. Габревци	41°33'50"	22°22'49"	482	53	Пр-53	с.Коџалија	41°41'19"	22°25'18"	710
22	Пр-22	с. Габревци	41°33'54"	22°22'41"	478	54	Пр-54	с.Супурге	41°40'46"	22°24'11"	641
23	Пр-23	с. Воиславци	41°35'12"	22°28'27"	391	55	Пр-55	с. Али Коч	41°40'45"	22°25'44"	590
24	Пр-24	с. Воиславци	41°35'14"	22°28'18"	383	56	Пр-56	с. Али Коч	41°40'44"	22°25'42"	594
25	Пр-25	с. Сулдурци	41°35'01"	22°29'08"	374	57	Пр-57	Радовиш	41°38'21"	22°28'07"	363
26	Пр-26	с. Сулдурци	41°35'02"	22°29'07"	387	58	Пр-58	Радовиш	41°38'00"	22°28'24"	358
27	Пр-27	с.Раклиш	41°37'44"	22°29'02"	357	59	Пр-59	Радовиш	41°37'51"	22°27'41"	354
28	Пр-28	с.Раклиш	41°37'36"	22°29'01"	361	60	Пр-60	с. Кошево	41°42'09"	22°20'56"	810
29	Пр-29	с.Горачино	41°38'28"	22°16'41"	487	61	Пр-61	с. Кошево	41°42'10"	22°20'54"	809
30	Пр-30	с.Горачино	41°38'30"	22°16'42"	487	62	Пр-62	с. Калапетровци	41°42'14"	22°18'36"	776
31	Пр-31	с. Танатарци	41°39'03"	22°16'48"	542	63	Пр-63	с. Шашаварлија	41°43'03"	22°17'12"	763
32	Пр-32	с. Танатарци	41°39'04"	22°16'42"	546	64	Пр-64	с. Шашаварлија	41°42'59"	22°17'17"	759

Табела 4. Ознаки и координати на мерните места за собирање на седимента прашина

Р. бр.	Ознака	Локација	Н	Е	Над. висина, m
1.	СП-Радовиш	Радовиш	41°38'16"	22°28'06"	379
2.	СП-Бучим	с. Бучим	41°40'14"	22°20'29"	675
3.	СП-Тополница	с. Тополница	41°39'35"	22°22'39"	505

4.3. Реагенси

Сите употребувани реагенси и стандарди се со аналитички степен на чистота: азотна киселина, trace pure (Merck, Germany), водород пероксид р.а. (Merck, Germany), хлороводородна киселина, р.а. (Merck, Germany), флуороводородна киселина, р.а. (Merck, Germany) и перхлорна киселина, р.а. (Алкалоид, Скопје). Редестилирана вода е користена за подготовка на сите раствори. Стандардните раствори за испитуваните метали се подготвувани со растварање на основните раствори со концентрација од 1000 mg L⁻¹ (11355-ICP multi Element Standard).

4.4. Подготовка на примероците

Подготовката на земените примероци е извршено со нивно претходно чистење, сушење, ситнење и разложување. Разложувањето на примероците од мов и лишај е извршено со примена на микробранов систем за разложување на примероци. Точно одмерена маса (0,5 g) од секој примерок е извагана во тефлонски садови кон кои се додадено 2 ml концентрирана HNO₃ и 5 ml H₂O₂ (30 %, m/V). Потоа тефлонските садови се ставени во микробранова печка при што е применета постапката на микробраново разложување дадена во Табела 5. По завршување на вториот чекор е вклучувана вентилацијата во траење од 20 минути [69].

Табела 5. Програма за работа со микробранова печка за растварање на примероци од мов и лишај (модел Mars, SEM)

Чекор	Температура/°C	Време/min	Моќност/W	Притисок/bar
1	180	5	500	20
2	180	10	500	20

Растворите добиени со термичко разложување на мов и лишај квантитативно се пренесени во одмерни тиквички од 25 ml. Одмерните колби се дополнети со редестилирана вода до маркицата.

Примероци од прав од поткровни греди беа разложувани со примена на смеси од киселини. Разложувањето беше вршено по следната постапка: точно одмерена маса (0,5 g) со точност од 0,0001 g, се вага и се префрла во тефлонски садови. Потоа се додава 5 ml концентрирана HNO_3 и пробата се загрева на решо се до испарување на кафеави пари од азотни оксиди. Се додека се ослободуваат кафеави пареи се додаваат нови количини на азотна киселина, како најпогоден оксиденс за разложување на примероци од животната средина. Потоа се додаваат 5-10 ml концентрирана флуороводородна киселина за целосно разложување на неорганските компоненти. При работа со HF, потребно е нејзино целосно испарување (искористување од пробата). Кога растворот целосно ќе избистри, се додава 2 ml на концентрирана HClO_4 . Перхлорната киселина ги разложува заостанатите органски материји. Тефлонските садови се оставаат уште 15 минути на решо, потоа се додава 2 ml HCl и 5 ml H_2O за целосно растварање. По целосното разложување, растворот од тефлонските садови се филтрира во одмерни колби од 50 ml, кои се дополнуваат до маркицата со дестилирана вода [70].

Собраната дождовница која ги содржи примероците од седиментна прашина беа обработувани со испарување до сува маса. Потоа сувите остатоци од седиментна прашина беа разложувани со додавање на 3 - 5 ml концентрирана азотна киселина. По разложувањето остатокот се филтрира одмерни тиквици од 50 ml и се дополнуваат до маркицата со дестилирана вода [66].

Вака разложените примероци од мов, лишај, почва, прав од поткровни греди и седиментна прашина беа анализирани со примена на атомски апсорпциони и емисони спектрометриски методи.

4.5. Апаратура

Анализата на растворените примероци е извршена со примена на атомската апсорпциона спектрометрија (електротермичка, ETAAS и пламена, FAAS) и атомската емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма, (ICP-AES). 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.

Инструменталните и оперативните услови на работа за секоја од овие техники се дадени во табелите 6, 7 и 8.

Табела 6. Инструментални услови за ИСП-АЕС, (Varian, 715ES)

RF Генератор					
Работна фреквенција		40.68 MHz free-running, air-cooled RF generator.			
Излезна енергија		700–1700 W in 50 W increments			
Стабилност на излезната сила		< 0.1%			
Систем за внесување на примерокот					
Небулајзер		V- groove			
Распрснувачка комора		Double-pass cyclone			
Перисталтичка пумпа		0-50 rpm			
Конфигурација на плазмата		Радијално			
Параметри на спектрометарот					
Оптички систем		Echelle optical design			
Полихроматор		400 mm фокусна должина			
Echelle решетка		94.74 линии/mm			
Прочистување на полихроматорот		0.5 L min ⁻¹			
Мегапиксел CCD детектор		1.12 милиони пиксели			
Ранг на бранови должини		177 nm to 785 nm			
Услови на програмата					
Енергија на радио-фреквентен генератор		1.0 kW	Брзина на пумпата		25 rpm
Проток на Ar за создавање на плазма		15 L min ⁻¹	Време на стабилизација		30 s
Спореден проток на Ar		1.5 L min ⁻¹	Време на промивање		30 s
Проток на Ar низ небулајзерот		0.75 L min ⁻¹	Време на задржување на примерокот		30 s
Background корекција		Подесена	Број на повторувања		3
Елемент	Бранова должина	Елемент	Бранова должина	Елемент	Бранова должина
Ag	328,068	Cr	267,716	Mg	279,553
Al	396,152	Co	238,892	Na	589,592
As	188,980	Cu	324,754	Ni	231,604
B	249,772	Fe	238,204	Pb	220,353
Ba	455,403	Li	670,783	Sr	407,771
Ca	370,602	K	766,491	V	292,401
Cd	226,502	Mn	257,610	Zn	213,857

Табела 7. Инструментални услови за ЕТААС, (Varian, SpectrAA 640Z)

Параметар	Co	Cd	As
Бранова должина	242,5 nm	288,8 nm	193,7 nm
Процеп	0,2 nm	0,5 nm	0,2 nm
Калибрационен мод	Апсорбанца, висина на пик		
Струја на ламбата	7,0 mA	4,0 mA	10 mA
СУШЕЊЕ			
Температура	120 °C	120 °C	120 °C
Време на покачување	55 s	55 s	55 s
ЖАРЕЊЕ			
Температура	400 °C	250 °C	1400 °C
Време на покачување	5 s	5 s	10 s
Време на задржување	22 s	15 s	35 s
АТОМИЗАЦИЈА			
Температура	2300 °C	1800 °C	2600 °C
Време на покачување	1 s	1 s	1 s
Време на задржување	2 s	2 s	2 s
ЧИСТЕЊЕ			
Температура	2650 °C	1800 °C	2600 °C
Време на покачување	5 s	2 s	2 s
Време на задржување	-	-	-
ГАС		Аргон	

Табела 8. Инструментални услови за ПААС (Thermo Elemental, Solaar 2)

Параметри на спектрометарот			
Време на мерење	3 s	Процеп	0.5 nm
Струја на ламбата	75 %	Висока резолуција	
Корекција на фонот	D2 quad line		
Параметри на пламенот			
Гас воздух-ацетилен	Висина на пламенот 7 mm	Проток на гориво 1,1 L/min	Време на земање на примерок 4 s
Елемент Cu	Бранова должина 324,8 nm	Елемент Ni	Бранова должина 232,0 nm

4.6. Обработка на податоци

4.6.1. Статистичка анализа

Сите податоци за содржината на испитуваните елементи беа статистички обработени со користење на статистички софтвер (Statistica 9), преку користење на параметриска и непараметриска анализа. Основна дескриптивна статистичка анализа беше изработена на вредностите за содржините на елементите во сите видови на примероци. Паралелно беа направени тестовите за нормализација и од добиените резултати и визуелната проверка на хистограмите на дистрибуција се утврдуваше распределбата на податоците за независните променливи (содржините на елементите).

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). За појасен преглед, коефициентите на корелација се претставени во матрица на коефициенти на корелација.

Примарна цел на факторната анализа е да ја објасни варијацијата во сет на повеќе димензионални податоци со помош на што е можно помал број на фактори и да ја разоткрие скриената структура на податоците. Односно, факторната анализа се изведува од голем број променливи до создавање на мал број нови, синтетички променливи, наречени *фактори*. Факторите содржат голем дел од информациите за оригиналните променливи, а тие можат да имаат одредено значење. Факторната анализа се изведува на променливи кои се стандардизирани до нулта вредности единица стандардна девијација. Податоци за може да бидат трансформирани и/или стандардизирани. Податоците може да бидат прво стандардизирани па потоа трансформирани или обратно, првин трансформирани па потоа стандардизирани. Изборот и редоследот на овие чекори може да има големо влијание врз резултатите. Како мерило на сличност помеѓу променливите е земен корелациониот коефициент r [71].

Факторната анализа може да обработува подредени податоци или да ја користи матрицата на коваријанци или на корелационата матрица. Најчесто изборот на подлогата и начинот на организација на податоците немаат позначајно влијание. За ортогонална ротација е користен методот *varimax*. За променливи кои се мерени на различни скали, во мултиваријантната анализа се јавува проблем при третирање на сите резултати симултано, затоа што променливите со најголема варијанца ќе имаат и најголемо влијание на исходот на процедурата. Како можно решение на проблемот се

користи трансформација и/или стандардизација на податоците. Вообичаено при skewed (несиметрични) дистрибуции прво се трансформираат резултатите со помош на логаритамска трансформација што помага за постигнување на хомогеност во варијанцата. Ваквата постапка ќе го нагласи влијанието на променливите со голема варијанца. Доколку ова не е саканиот ефект на трансформираниите податоци се изведува и стандардизација. Стандардизацијата е еквивалентна на користење на матрица на коефициенти на корелација добиена со биваријантна анализа [72].

4.6.2. Мапирање на податоци

За конструирање на картите на депозиција на факторните асоцијации и за секој елемент посебно, беше применет универзалниот *Kriging* метод. *Kriging* е оптимален метод на предвидување, наменет за геофизички променливи со континуирана дистрибуција. Добиените вредностите за променливите некогаш можат да бидат и случајни, но нивната варијанца не се опишува со геометриска функција. Овој метод врши проекција на објект преку користење на вредности на одредени параметри кои ја опишуваат положбата на истиот (латитуда, лонгитуда и елипсоидна висина), односно секој објект на Земјата може просторно да се дефинира. Сите податоци за променливите се организираат на неколку можни начини од кои најчесто се користи *растер*. Генерално, растерот се состои од матрица на ќелии (пиксели), организирани во редови и колони, каде секоја ќелија содржи вредности кои даваат информации за променливите. Како растери можат да се користат и дигитални аерофотографии, сателитски снимки, дигитални слики или скенирани мапи. *Kriging* метод врши интерполација на излезните податоци од секоја растерска ќелија преку пресметување на просечното оптоварување на блиските вектори. Со тоа *Kriging* метод ја анализира статистичката варијација на вредностите на различни оддалечености (растојанија) и на различни положби, за да ја детерминира формата и големината на одредената точка за испитување, како множество на фактори на оптоварување.

Просторната дистрибуција на континуираните геофизички променливи се проценува преку контролни точки каде вредностите за нивните карактеристични параметри се познати. Степенот на уредување на просторниот континуитет врз основа на овие контролни вредности може да се изрази како *вариограм*. Методот *Kriging* ги користи информациите од вариограмот за да го утврди оптималното множество на оптоварување. Растојанието помеѓу контролните точки се претставува на хоризонталната

координата од графикот на вариограмот, додека на вертикалната координата се претставени варијанците за вредностите на контролните точки како функција од растојанието. Исцртувањето на вариограмот застанува на место на графикот каде варијанцата помеѓу точките се приближува на просекот на варијанци од множество на точки. Подрачјето на вариограмот, каде варијанцата за подмножество на точки е константна по целата негова должина, е означено како *праг*. Растојанијата на скицата на вариограмот со приближни варијанци за множество од точки се нарекува подрачје или опсег на геофизички променливи (*span*). Ова подрачје се дефинира како соседство на слични и поврзани точки, а отклонот на скицата на вариограмот (*drift*) е очекуваната вредност за геофизичката променлива, во однос на соседството од точки [73, 74].

При изработката на оваа магистерска работа беше користен Kriging методот со линеарна вариограм интерполација. 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.

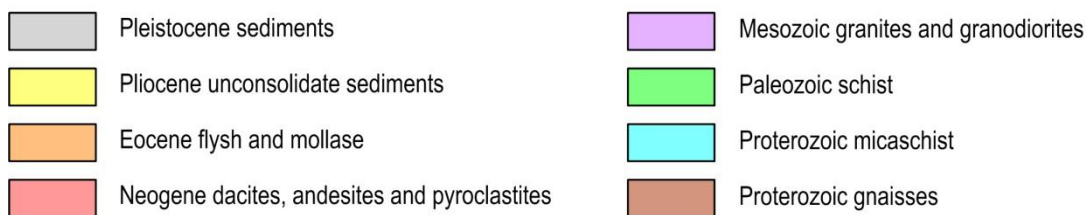
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

5.1. Биомониторинг со примероци на мов

Во рамките на следењето на загадувањето на воздухот со тешки метали во околината на рудникот и флотацијата “Бучим” близу Радовиш, беа собрани вкупно 52 примероци на мов од видовите *Hyloconium splendens* (Hedw.) и *Pleurozium schreberii* (Brid.) од целото испитувано подрачје. На сл. 16 прикажани се локациите на земање на примероците од мов како и геологија на самото подрачје. Во овие примероци, со примена на атомската емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (АЕС-ИСП) како и електротермичката атомска апсорпција (ЕТААС) беше извршено определување на вкупно 16 елементи: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, и Zn. Резултатите од овие испитувања се дадени во Табела 9. Добиените вредности за содржините на елементите беа статистички обработени со примена на основна дескриптивна статистика (Табела 10). Врз основа на тестовите за нормалност и хистограмите на распределба на независните променливи (содржините на елементите), единствено за елементот бариум беше утврдена нормалност во распределбата на податоците. За сите останати елементи беа користени логаритмите на вредностите за нормализација на променливите. Ваквите искривени распределби се потврдуваат и со релативно високите вредности за стандардната девијација која е мерило за степенот на отстапување (расејување) на податоците околу средната вредност. Од друга страна, сигнификантни разлики помеѓу средната вредност и вредноста на медијаната не се добиени за променливите, единствено ваква разлика се јавува кај вредностите за Cu, што се должи на екстремните високи вредности добиени од примероците на мов во непосредната близина на селата Бучим и Тополница, односно во непосредна близина на рудникот.

Споредбена анализа беше направена со вредностите за медијаните за сите елементи со вредностите за медијаните за истите елементи, но за цела територија на Р. Македонија. Единствено вредностите за содржините за Cu и As покажуваат отстапување, додека вредностите за останатите елементи не се разликуваат значајно. Вредноста на медијаната за бакар во испитуваното подрачје е пониска од медијаната за бакар за цела територија на Р. Македонија, што секако не беше очекувано [18]. Сепак, параметрите на дескриптивната статистика за овој елемент јасно ја покажуваат варијабилноста на вредностите. Затоа и вредностите за содржините на бакар добиени од примероци на мов кои се наоѓаат во блиската околина на рудникот беа издвоени од останатите.

Притоа беа пресметани рангот на вредности за содржините на бакар и медијана за истите, што покажа сигнификантно зголемување на медијаната за бакар за 9 пати во однос на резултатите за испитуваното подрачје и за фактор 4 во однос на вредностите за цела територија на Р. Македонија. Споредбената анализа е дадена во Табела 11.



Сл. 16. Локации на земање на примероци на мов и генерализирана геологија на подрачјето

Табела 9. Вредности добиени за содржината на испитуваните елементи во примероци на мов (во mg kg⁻¹)

Проба	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
M-1	1289	0,84	26,1	4819	0,54	1,29	8,43	7,62	2480	3421	81,1	78,1	3,50	7,43	21,7	31,7
M-2	902	0,62	38,5	5904	0,29	0,79	5,54	9,17	1362	3655	181	56,5	20,4	8,03	40,4	33,9
M-3	709	0,61	23,1	5131	0,18	0,75	8,91	6,91	1189	3562	100	39,5	16,8	3,98	49,1	21,3
M-4	472	0,26	21,5	4761	0,34	0,42	2,60	5,12	742	3135	103	34,8	9,30	4,07	52,1	17,3
M-5	1098	2,82	36,8	6119	0,78	0,66	2,79	53,9	2175	3107	77,2	33,5	5,91	4,08	19,9	17,8
M-6	1291	1,15	34,8	6974	0,53	0,76	2,65	62,1	2648	3017	98,2	43,1	5,69	5,71	22,3	17,6
M-7	2456	0,90	34,8	6227	0,62	1,74	3,67	29,2	4586	3569	213	44,4	8,60	5,60	28,7	28,9
M-8	1709	1,35	30,6	5854	0,51	1,12	2,90	16,5	3151	3464	140	53,8	6,80	5,27	21,3	27,3
M-9	1302	0,38	14,8	6884	0,33	0,97	2,31	9,62	2499	3534	59	48,1	5,98	4,05	15,2	31,5
M-10	1209	0,72	38,5	5979	0,23	0,42	2,29	9,62	1868	4227	130	55,8	6,93	4,45	25,4	28,3
M-11	1496	0,53	41,2	6547	0,36	0,43	2,10	9,46	2256	4359	134	47,7	5,27	3,65	27,8	25,9
M-12	1127	0,14	37,7	6068	0,20	0,43	1,59	9,40	1785	4096	131	56,9	2,10	4,70	25,8	24,6
M-13	1326	0,81	30,6	5430	0,37	0,71	1,44	8,68	2549	2679	110	50,0	4,26	6,52	15,4	29,8
M-14	1635	1,12	42,0	5785	0,48	0,66	1,69	10,5	2926	3448	114	48,9	4,89	6,03	21,8	25,4
M-15	1232	0,82	30,7	7650	0,29	0,45	1,43	9,83	2325	3963	234	61,8	4,32	4,15	18,3	27,5
M-16	1662	2,78	24,1	10299	0,32	0,69	1,73	7,68	3166	4511	201	49,1	4,53	4,51	15,8	23,8
M-17	8511	12,9	39,7	6751	1,75	6,37	10,8	199	12356	3851	303	73,8	12,9	40,2	25,4	53,7
M-18	1996	1,16	26,5	5126	0,68	1,25	3,51	90,9	3987	2832	121	52,2	5,97	11,3	17,6	27,0
M-19	2119	4,51	28,1	5194	0,76	1,12	2,83	99,2	4041	2830	124	57,8	6,14	11,5	17,8	28,7
M-20	1773	3,20	31,7	5752	0,42	0,51	2,28	10,1	2441	3501	136	41,2	3,78	5,41	23,0	26,0
M-21	3076	7,10	39,7	6261	0,58	0,90	3,08	10,8	4367	3684	171	45,2	5,03	6,87	25,9	31,1
M-22	3470	0,40	28,5	6936	0,86	0,99	3,37	14,6	6040	2943	95,2	46,3	6,96	9,04	29,6	28,7
M-23	2385	6,22	28,9	4977	0,71	1,16	2,72	99,4	4516	2815	139	55,9	6,19	12,3	18,3	29,8
M-24	3789	6,46	30,0	5760	1,11	1,15	5,17	21,4	6305	3095	186	64,7	8,53	17,7	34,4	40,6
M-25	1227	1,06	46,5	5566	0,46	0,40	2,02	16,9	1959	2330	187	31,6	3,90	9,56	25,2	27,7
M-26	2698	13,7	57,3	6403	0,53	0,70	3,49	17,1	3974	3252	119	38,8	5,84	14,7	34,3	38,5

Проба	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
M-27	1450	1,58	11,5	9451	0,46	0,57	2,47	4,4	1674	3041	175	30,5	6,01	22,6	28,8	29,8
M-28	1817	2,13	13,0	10120	0,40	0,62	3,03	5,77	2273	3212	229	34,1	8,92	30,9	31,0	34,9
M-29	2234	2,13	13,1	8227	0,54	0,75	4,02	7,05	2879	2592	148	34,7	11,6	12,6	22,9	28,3
M-30	2173	1,52	22,7	4849	0,51	0,42	3,27	2,67	3266	1928	161	38,0	6,73	7,83	24,1	22,7
M-31	2394	2,16	28,8	6537	0,61	0,57	3,83	3,73	3816	2777	209	36,3	6,82	8,05	22,7	27,1
M-32	1732	9,84	17,9	5941	0,44	0,48	2,34	3,71	2378	2927	204	28,9	7,32	6,75	31,8	27,5
M-33	3531	2,67	30,5	6666	0,72	0,96	4,00	5,79	4718	2948	289	32,7	9,40	5,76	32,3	28,0
M-34	1149	2,06	24,9	6846	0,38	0,13	1,44	2,14	1322	2911	115	29,6	6,59	3,67	20,4	24,2
M-35	1198	0,35	14,9	4848	0,28	0,42	1,44	3,80	1631	2539	235	38,9	10,2	5,81	13,6	22,8
M-36	4893	9,02	44,8	10613	0,83	3,35	9,69	7,72	6348	3389	158	49,8	30,1	6,19	55,4	30,7
M-37	1487	0,95	11,9	7518	0,45	2,61	2,28	2,44	2010	2626	70,6	25,1	6,74	6,37	15,0	19,9
M-38	1408	0,25	38,2	6047	0,49	3,53	1,47	6,94	2342	2941	136	39,8	4,46	7,92	23,1	23,4
M-39	3004	2,47	42,5	6806	0,81	7,60	3,32	13,9	5315	3897	134	46,4	8,62	9,81	27,4	35,9
M-40	1103	0,39	38,6	6545	0,24	2,31	1,34	10,9	1447	2375	129	28,9	4,05	7,26	28,2	25,1
M-41	4157	3,21	33,7	4963	1,01	1,06	2,90	13,4	5952	2457	276	55,0	9,70	13,0	24,1	33,3
M-42	942	0,62	29,3	5062	0,18	0,19	1,00	9,15	1302	2802	124	31,2	4,06	7,09	21,5	22,4
M-43	2070	1,91	50,4	7159	0,34	0,30	1,84	9,57	2612	4120	16,9	53,5	6,23	6,59	31,6	30,9
M-44	2499	2,03	52,9	7838	0,60	0,50	2,57	13,6	3407	3315	228	63,9	7,14	7,52	33,8	36,2
M-45	3851	5,08	30,6	6329	0,94	0,79	4,50	22,3	5970	2965	181	55,6	9,50	16,6	37,5	37,4
M-46	1082	0,60	13,8	4528	0,38	0,17	1,75	3,75	1376	2830	238	37,2	9,02	5,06	12,9	22,7
M-47	1347	2,70	47,4	5547	0,38	0,12	1,44	11,2	2025	3158	144	81,5	4,27	3,21	21,7	25,6
M-48	2128	1,78	17,7	6573	0,42	0,37	1,93	17,8	3166	3161	267	48,1	4,22	12,3	20,3	41,8
M-49	2499	1,35	19,8	6671	0,60	0,41	2,09	11,3	3532	3205	439	43,8	4,92	10,5	18,7	40,1
M-50	1432	0,81	66,0	6512	0,39	0,28	1,97	15,8	2392	3175	207	36,3	3,59	7,40	22,1	36,1
M-51	3684	3,56	62,4	6612	0,75	0,76	3,23	10,6	5616	3691	145	58,7	7,35	4,49	30,8	36,5
M-52	2976	2,40	45,4	6161	0,60	0,51	2,74	14,6	4592	3524	89,5	39,1	5,10	2,68	33,4	29,4

Табела 10. Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на мов
(вредностите за содржините се дадени во mg kg^{-1})

Елемент	n	Dis.	X_a	X_g	Md	min	max	P_{10}	P_{90}	Var	s	CV	A	E
Al	52	log	2,12	1,83	1,72	0,47	8,51	1,10	3,68	1,77	1,33	62,8	0,31	0,59
As	52	log	2,62	1,54	1,55	0,14	13,7	0,39	6,46	9,36	3,06	117	0,09	-0,36
Ba	52	N	32,4	29,7	30,6	11,5	66,0	14,8	47,3	166,0	12,9	39,7	0,45	0,05
Ca	52	log	6,43	6,30	6,24	4,53	10,6	4,96	7,84	1,87	1,37	21,3	0,81	0,88
Cd	52	log	0,54	0,48	0,49	0,18	1,75	0,28	0,83	0,08	0,28	51,2	0,04	0,30
Co	52	log	1,09	0,72	0,70	0,12	7,60	0,30	2,31	1,94	1,39	128	0,57	1,15
Cr	52	log	3,14	2,70	2,63	1,00	10,8	1,44	5,17	4,41	2,10	66,8	0,81	0,78
Cu	52	log	20,7	11,5	9,95	2,14	199	3,75	54,0	1141	33,8	163	0,99	1,35
Fe	52	log	3,29	2,85	2,63	0,74	12,4	1,38	5,95	3,86	1,96	59,7	0,10	0,20
K	52	log	3,22	3,17	3,16	1,93	4,51	2,59	3,96	0,30	0,54	16,9	-0,25	0,37
Mn	52	log	165	153	144	59,0	439	95,2	238	4888	69,9	42,3	0,06	0,09
Na	52	log	46,3	44,6	45,8	25,1	81,5	31,2	61,8	164	12,8	27,6	0,06	-0,51
Ni	52	log	7,37	6,53	6,21	2,10	30,1	4,05	10,2	21,0	4,58	62,1	0,80	1,93
Pb	52	log	8,82	7,36	6,81	2,68	40,2	4,05	14,7	46,1	6,79	76,9	0,89	0,96
Sr	52	log	26,1	24,7	24,1	12,9	55,4	15,8	34,4	83,0	9,11	34,9	0,32	0,16
Zn	52	log	29,2	28,4	28,3	17,3	53,7	22,4	37,3	46,5	6,82	23,4	0,08	0,49

n – број на мерења; Dis. - дистрибуција (log-lognormal; N-normal); X_a – аритметичка средина; X_g – геометриска средина; Md - медијана; min - минимум; max - максимум; P_{10} - 10 перцентили; P_{90} - 90 перцентили; Var-варијанца; s – стандарна девијација; CV - коефициент на варијанца; A - skewness; E – kurtosis.

Табела 11. Споредбена анализа на вредностите за медијаните за бакар за испитуваното подрачје и за целата територија на Р. Македонија, вредностите се дадени во mg kg^{-1}

Испитувано подрачје				Цела територија на Р. Македонија (Barandovski et al., 2008)	
Цел регион		Блиска околина на рудникот и флотацијата Бучим			
Md	min-max	Md	min-max	Md	min-max
10	2-198	91	29-198	22	3-83

Md - медијана; min - минимум; max – максимум

Со примена на биваријантна статистика утврден е степенот на поврзаност, односно корелацијата помеѓу испитуваните елементи во примероци на мов. Земено е дека апсолутната вредност на коефициентот на корелација од 0,3 до 0,7 иницира добра асоцијација, а помеѓу 0,7 и 1,0 се укажува на постоење на силна поврзаност на елементите. Вредностите за содржината на секој елемент беше корелирана со вредностите за содржината на сите останати елементи. Заради појасен преглед сите корелациони коефициенти помеѓу сите елементи се претставени во матрица на коефициенти на корелација (Табела 12).

На основа на матрицата на коефициенти на корелација направена е факторна анализа (ФА или PCA). За мултиваријантна анализа, три елементи (Co, Ca и Mn) се елиминирани за понатамошна анализа, затоа што имаат мал удел во комуналноста, ниски вредности за оптоварување на факторите и слаба тенденција за формирање на независен фактор. Со факторната анализа дистрибуцијата е намалена на три синтетички променливи, со што се покажа поврзаност во поглед на геохемики сличности, кои вклучуваат 90 % од варијабилноста на обработуваните елементи. Матрицата на оптоварување на факторите е дадена во Табела 13. Со факторната анализа се издвоија три факторни групи, една антропогена (F1) и две геогени (F2 и F3) асоцијации на елементите. Антропогена распределба опфаќа група на елементи кои се внесени во животната средина како резултат на човековите активности, додека геогена распределба ги опфаќа елементите кои ги одразуваат природните процеси. Нивната содржина постепено се променува во животната средината и зависи од основниот геолошки состав на подрачјето.

Табела 12. Матрица на коефициенти на корелација

Al	1.00															
As	0.67	1.00														
Ba	0.24	0.23	1.00													
Ca	0.21	0.15	-0.03	1.00												
Cd	0.90	0.59	0.15	0.04	1.00											
Co	0.54	0.31	0.13	0.16	0.55	1.00										
Cr	0.58	0.45	0.04	0.11	0.55	0.45	1.00									
Cu	0.54	0.45	0.09	-0.13	0.65	0.42	0.39	1.00								
Fe	0.97	0.63	0.25	0.13	0.93	0.57	0.56	0.61	1.00							
K	0.08	0.07	0.32	0.31	-0.07	0.14	0.14	0.03	0.11	1.00						
Mn	0.38	0.16	-0.09	0.14	0.27	0.01	0.05	0.09	0.30	-0.02	1.00					
Na	0.35	0.18	0.31	-0.12	0.35	0.15	0.34	0.36	0.42	0.41	0.08	1.00				
Ni	0.36	0.29	-0.03	0.27	0.26	0.30	0.69	0.06	0.28	0.03	0.11	0.04	1.00			
Pb	0.60	0.48	-0.15	0.26	0.60	0.38	0.41	0.55	0.56	-0.09	0.38	0.14	0.15	1.00		
Sr	0.22	0.26	0.26	0.19	0.11	0.10	0.52	-0.15	0.15	0.17	-0.07	-0.01	0.63	0.06	1.00	
Zn	0.70	0.52	0.27	0.18	0.59	0.34	0.40	0.36	0.68	0.21	0.51	0.45	0.14	0.66	0.11	1.00
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn

Табела 13. Матрица на оптоварување на доминантните ротирачки фактори ($F > 0,60$)

	F1	F2	F3	Com
Al	0,89	0,30	0,19	97,5
As	0,60	0,28	0,14	55,2
Ba	0,06	0,04	0,65	53,7
Ca	0,07	0,37	-0,02	49,3
Cd	0,90	0,15	0,09	90,9
Co	0,51	0,25	0,12	47,9
Cr	<u>0,47</u>	0,65	0,15	74,2
Cu	0,71	-0,12	0,11	72,7
Fe	0,90	0,20	0,26	97,9
K	-0,05	0,14	0,64	57,3
Mn	0,41	-0,02	-0,14	52,2
Na	0,34	-0,07	0,60	56,0
Ni	0,15	0,83	-0,04	72,4
Pb	0,78	0,12	-0,23	80,6
Sr	-0,05	0,78	0,19	67,1
Zn	0,73	0,09	0,28	79,7
Var	52,1	22,1	15,6	89,9

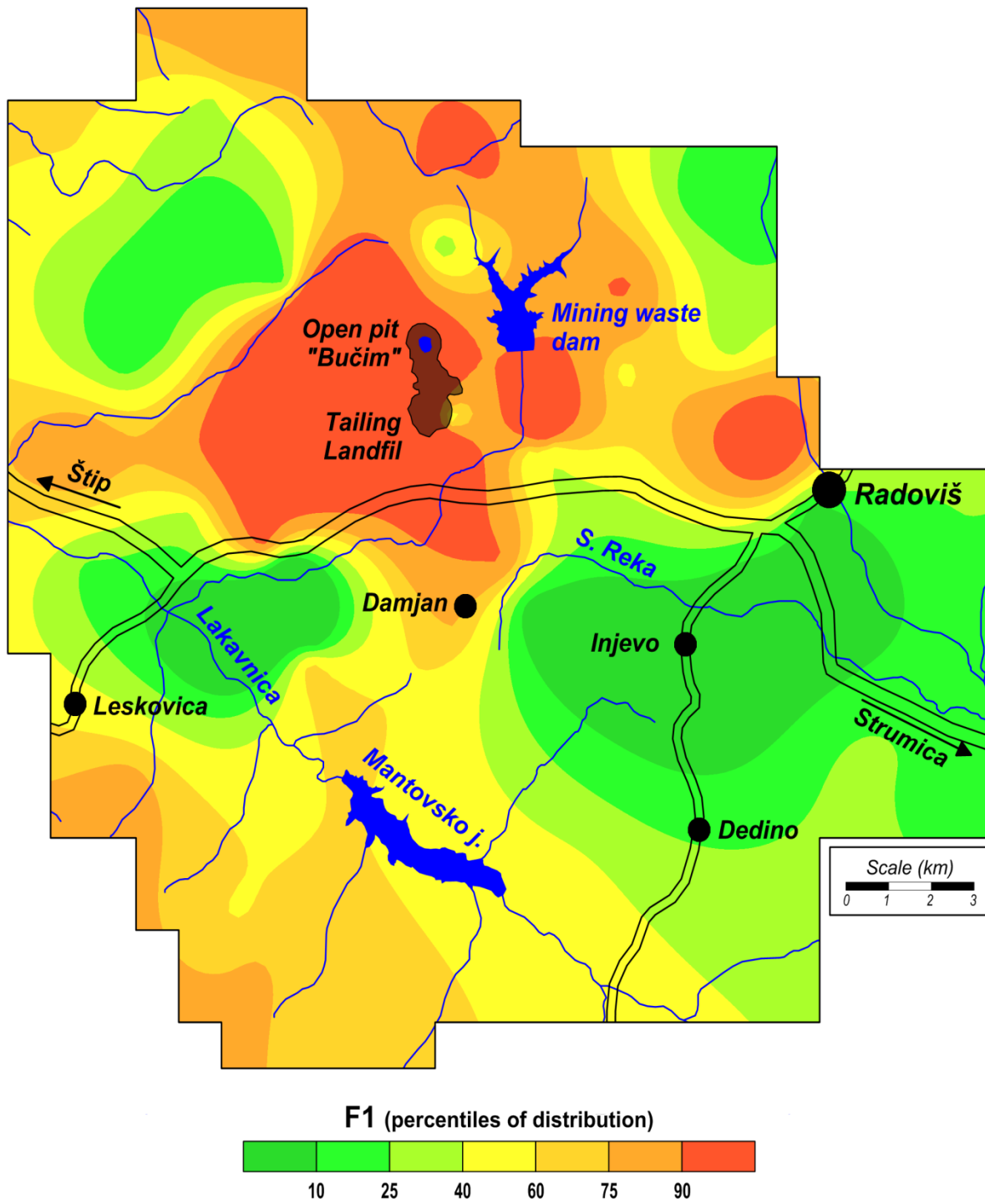
F1, F2, F3 - Оптоварување на фактори; Var - Варијанца (%); Com - Комуналност (%)

Фактор 1 (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn) претставува антропогена асоцијација на овие елементи (сл. 17). Појавувањето на овој антропоген фактор беше очекуван заради присуството на рудникот. Станува збор за елементи кои во високи содржини се среќаваат во област каде се спроведуваат рудничките активности [75, 76]. Отворениот површински коп и ископувањето на рудните минерали овозможуваат лесно распространување на фината прашина која се создава. Изложеноста на рудничката и флотационата јаловина на отворено, се под континуирано влијание на ерозивните ефекти на ветровите и влагата што овозможува дистрибуирање на најфините честички од површината. Фината прашина со високи содржини на овие елементи, постојано се носи со ветровите и се врши дистрибуирање во воздухот и распространување на поголеми далечини од рудникот. Високата вредност за варијабилноста, 52 % од вкупната варијабилност на податоците, се должи на екстремните вредности (високи содржини) на овие антропогени елементи добиени од примероци на мов во блиската околина рудникот. Од просторната распределба на овој фактор (сл. 17) јасно се гледа дека високите содржини на овие елементи се во блиската околината на рудникот. Подалечни подрачја не се засегнати од повисоки вредности за нивните содржини, а присуството се должи само на нивната природна застапеност.

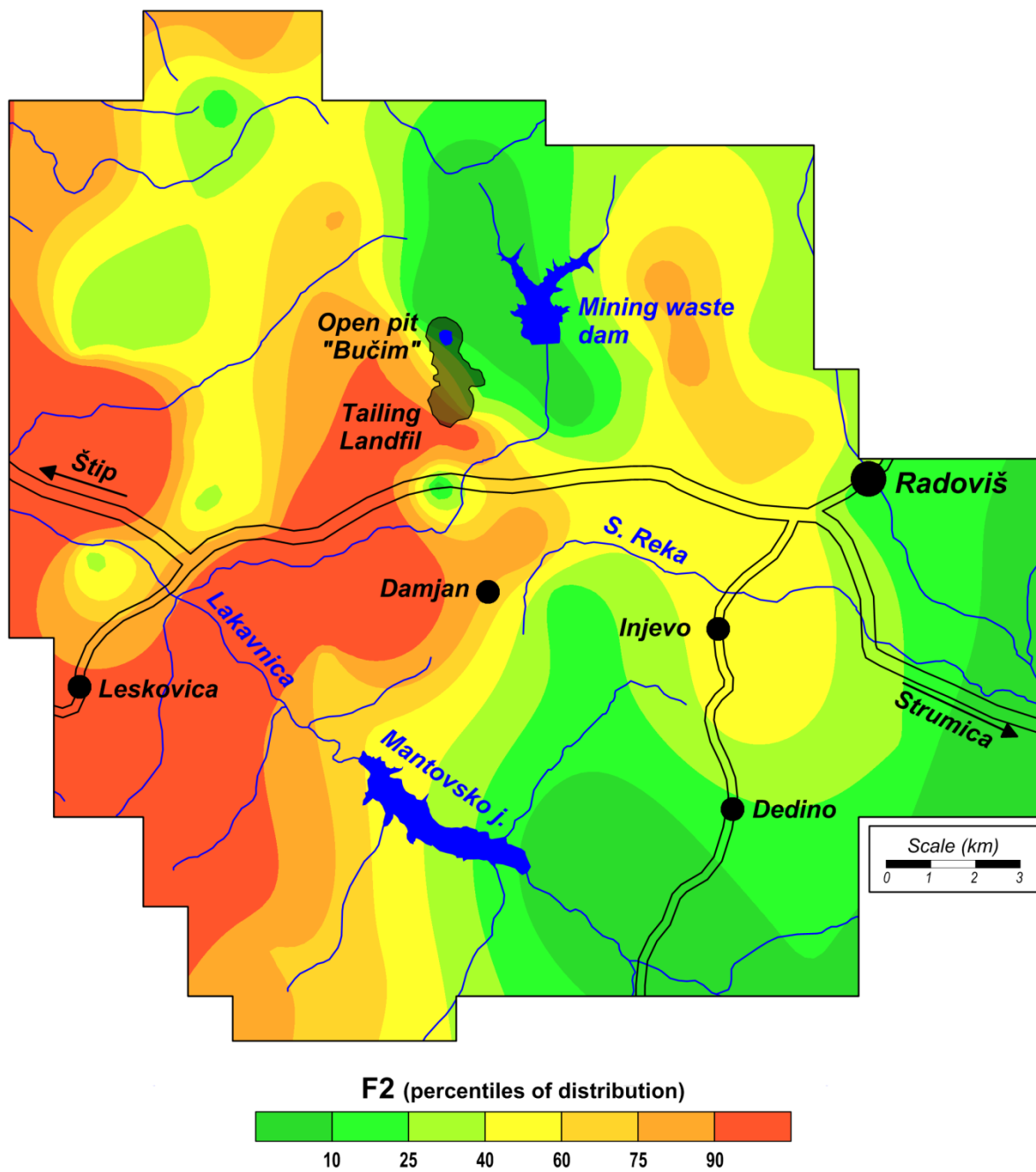
Фактор 2 (Cr, Ni, Sr) претставува геогена асоцијација и просторната распределба на елементите од овој фактор е дадена на сл. 18. Никелот и стронциумот се среќаваат како биогени елементи и есенцијални елементи во траги кај растителното ткиво на мов [77]. Од друга страна, високите вредности за оптоварувањето на факторите се веројатно поврзани со геологијата на испитуваното подрачје, со остатоци на Плиоценски песочни неконсолидирани серии и Неогени дацито-андезити, ингрибит и пирокластити. Од матрицата на оптоварување на доминантните ротирачки фактори, може да се види дека Sr има релативно висока вредност на оптоварување и за Фактор 1 што се должи на антропогеното влијание на содржина на овој елемент [45].

Фактор 3 (Ba, K, Na) ги асоцира елементите кои природно се среќаваат во почвата и мовта како макроелементи [77]. Содржината на овие елементи е варијабилна и не е поврзана со антропогено влијание на нивната содржина во животната средината. Просторната распределба на овие елементи се должи на присуството на глината, која е продукт на распаѓањето пред сè на примарните минерали фелдспати, како и минералите од групата на амфиболи (сл. 19).

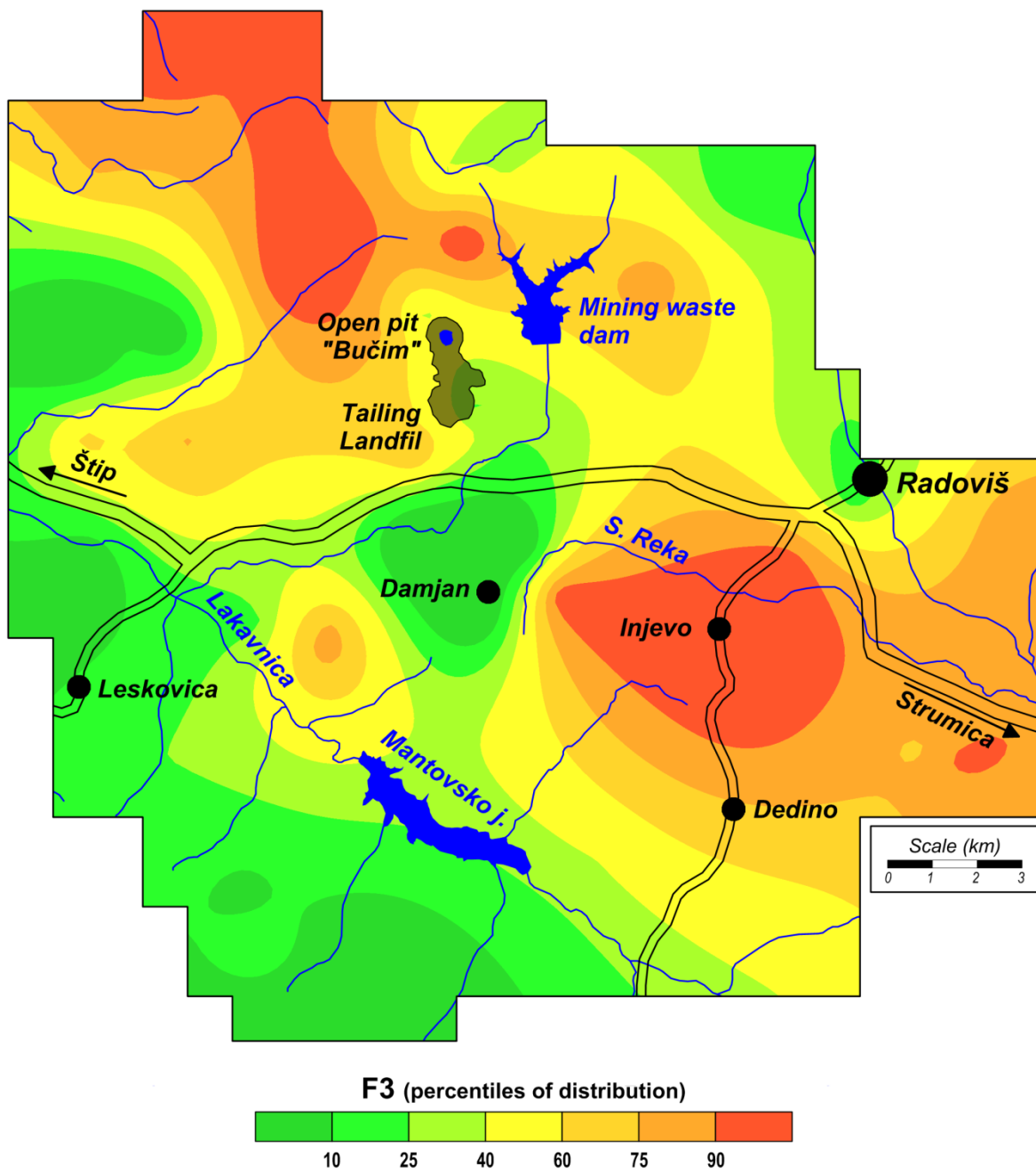
За подобра прегледност, направена е просторната распределба за сите елементи поединечно, како и за оние кои не се опфатени со факторната анализа (сл. 20-35).



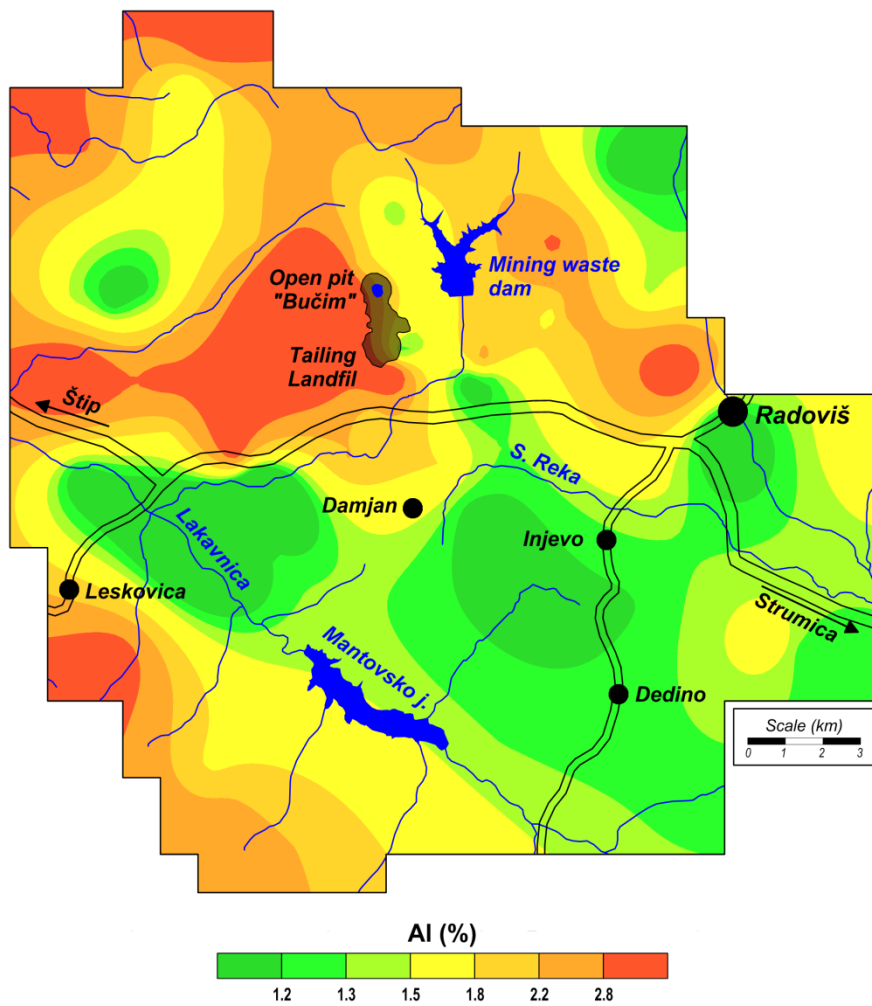
Сл. 17. Просторна распределба на вредностите за фактор 1 (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn)



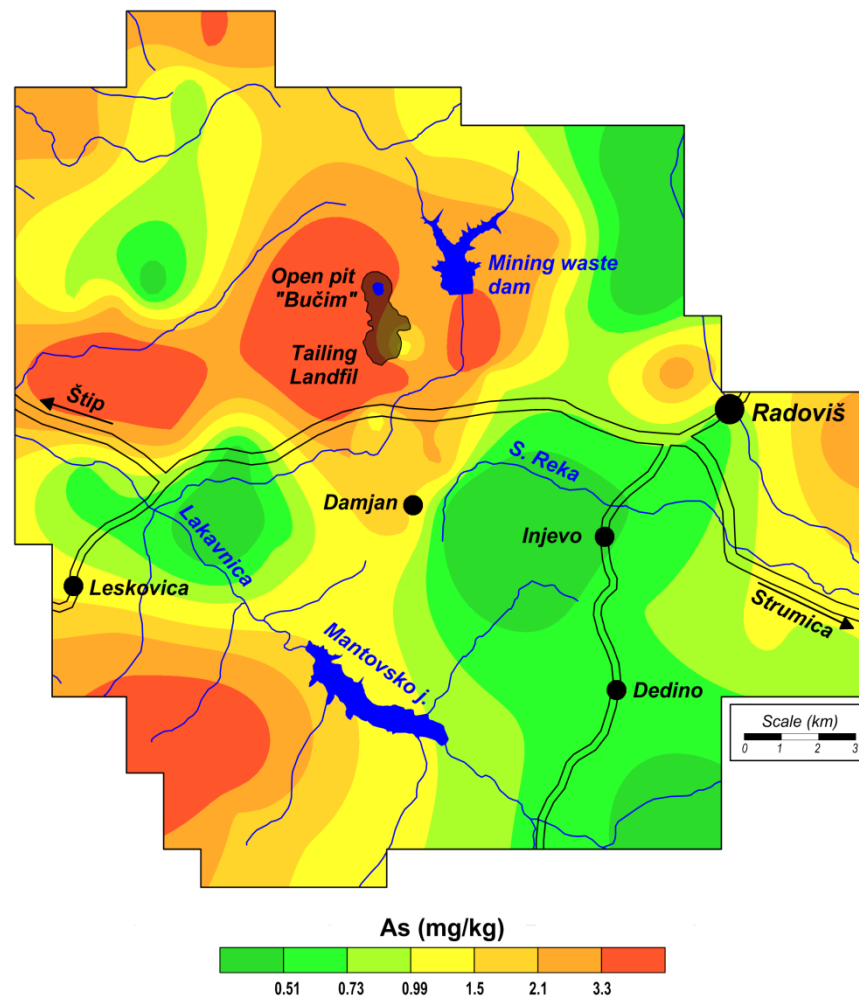
Сл. 18. Просторна распределба на вредностите за фактор 2 (Cr, Ni, Sr)



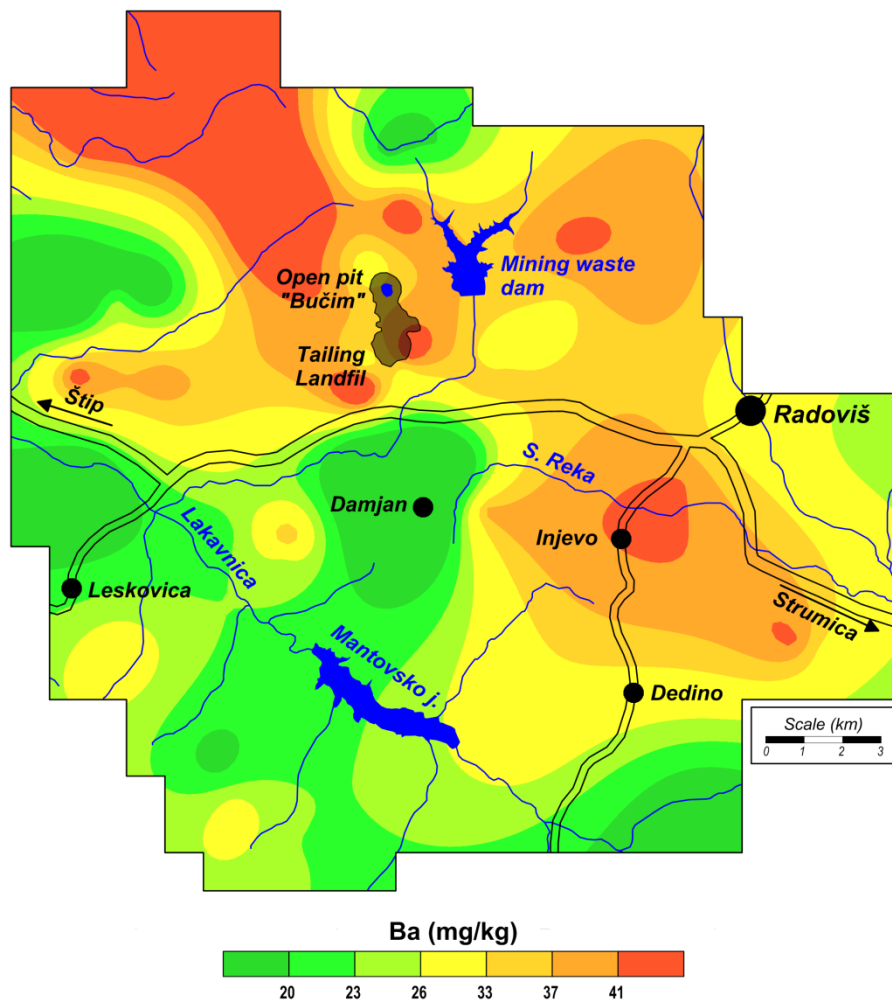
Сл. 19. Просторна распределба на вредностите за фактор 3 (Ba, K, Na)



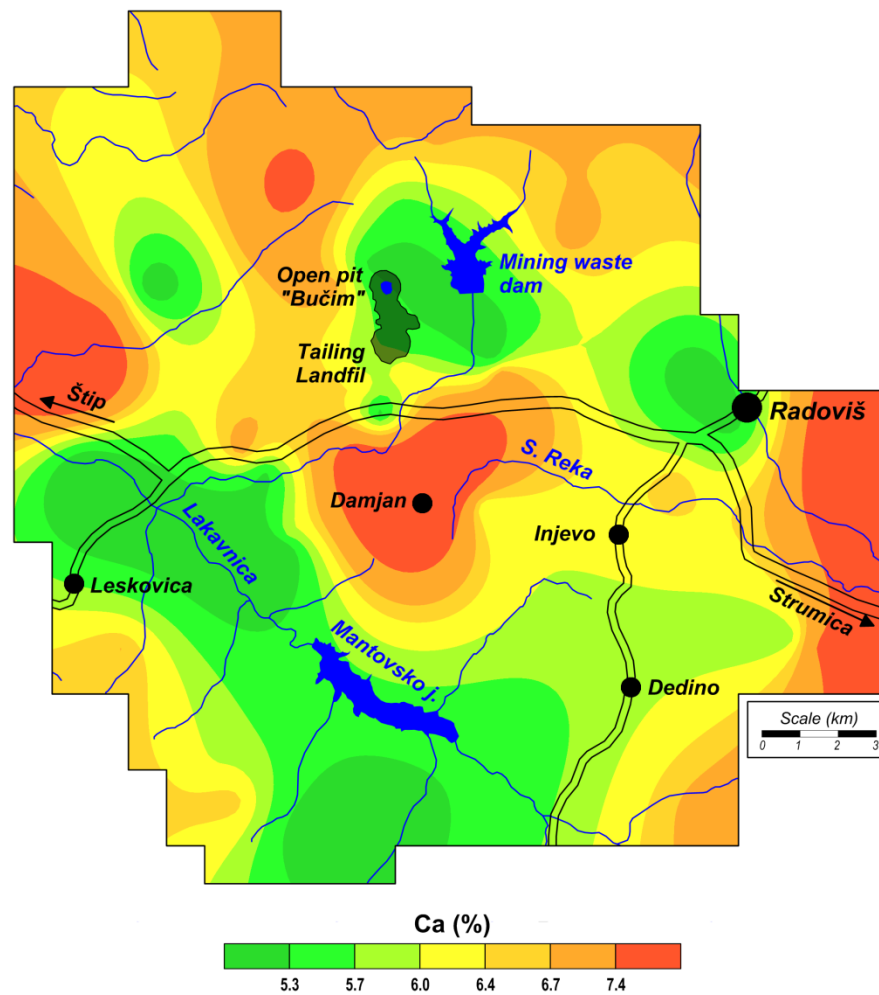
Сл. 20. Просторна распределба на алуминиум во мов



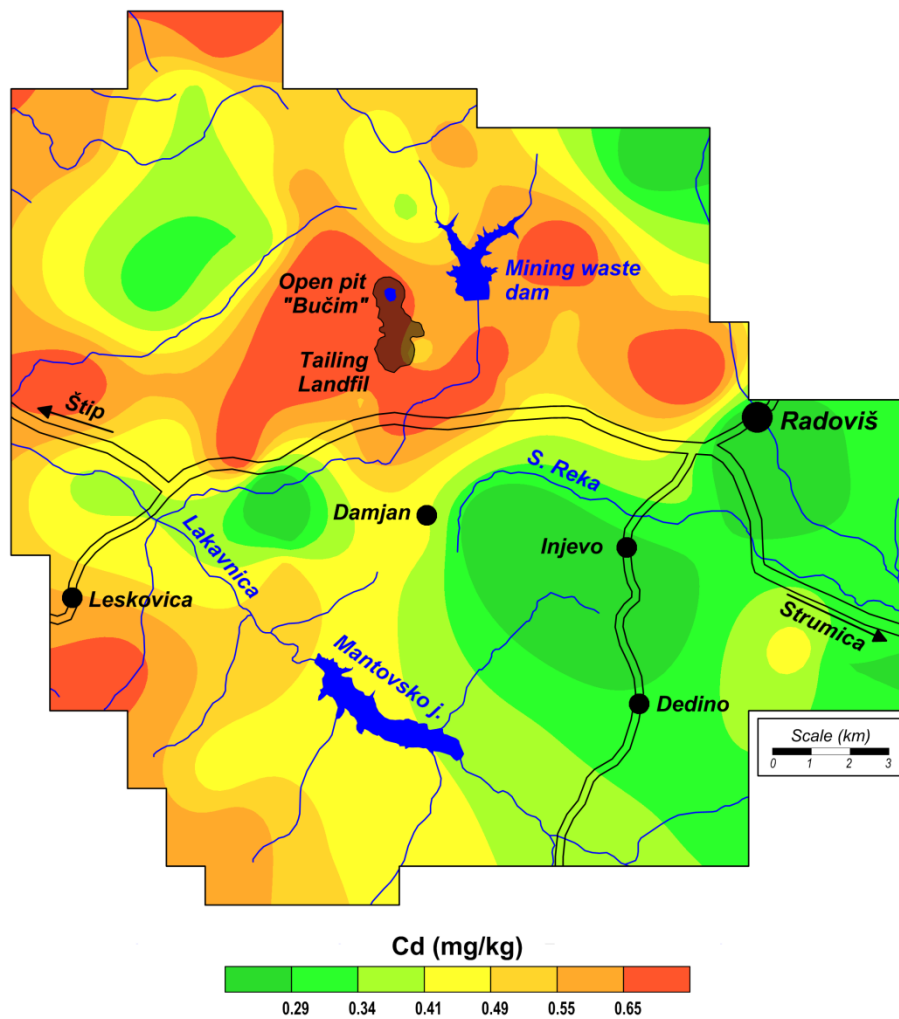
Сл. 21. Просторна распределба на арсен во мов



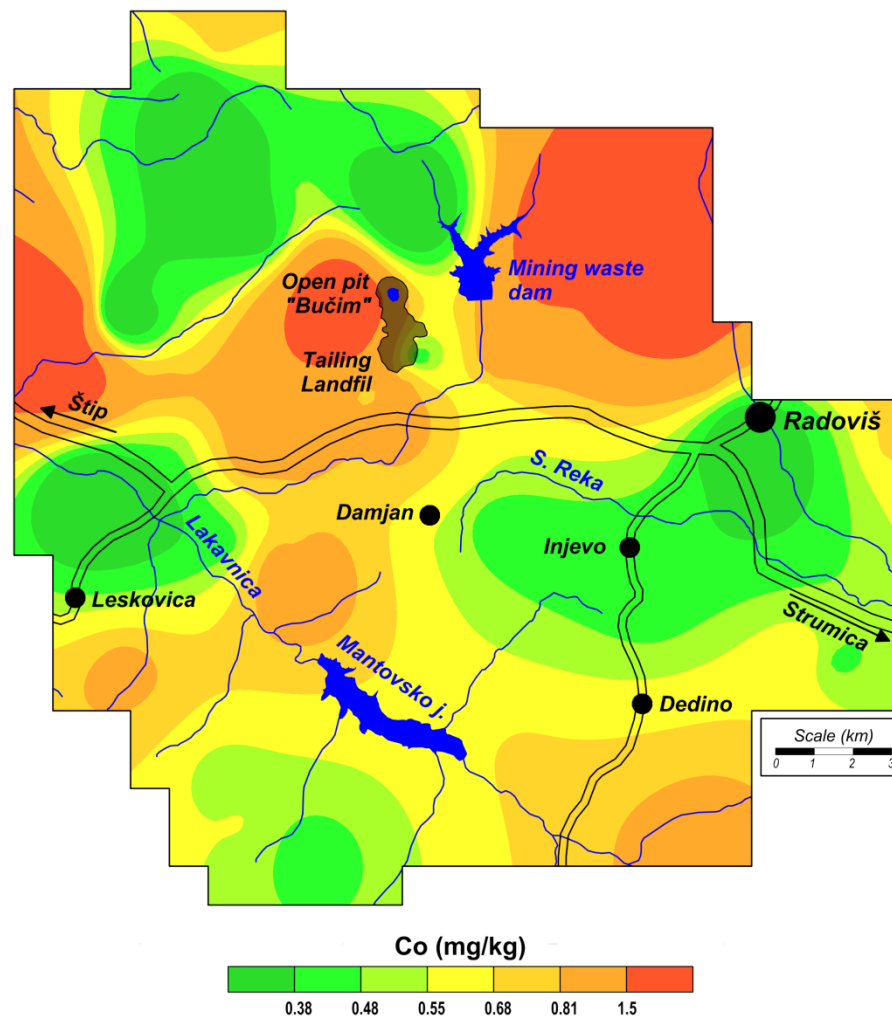
Сл. 22. Просторна распределба на бариум во мов



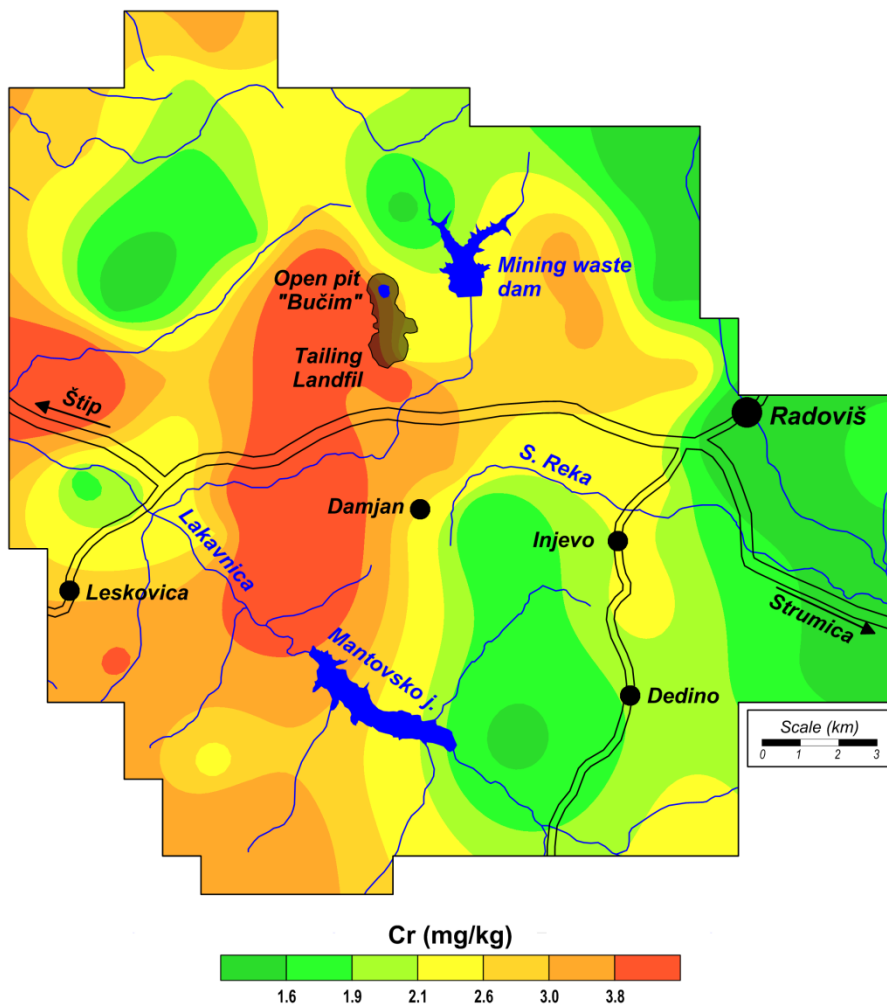
Сл. 23. Просторна распределба на калциум во мов



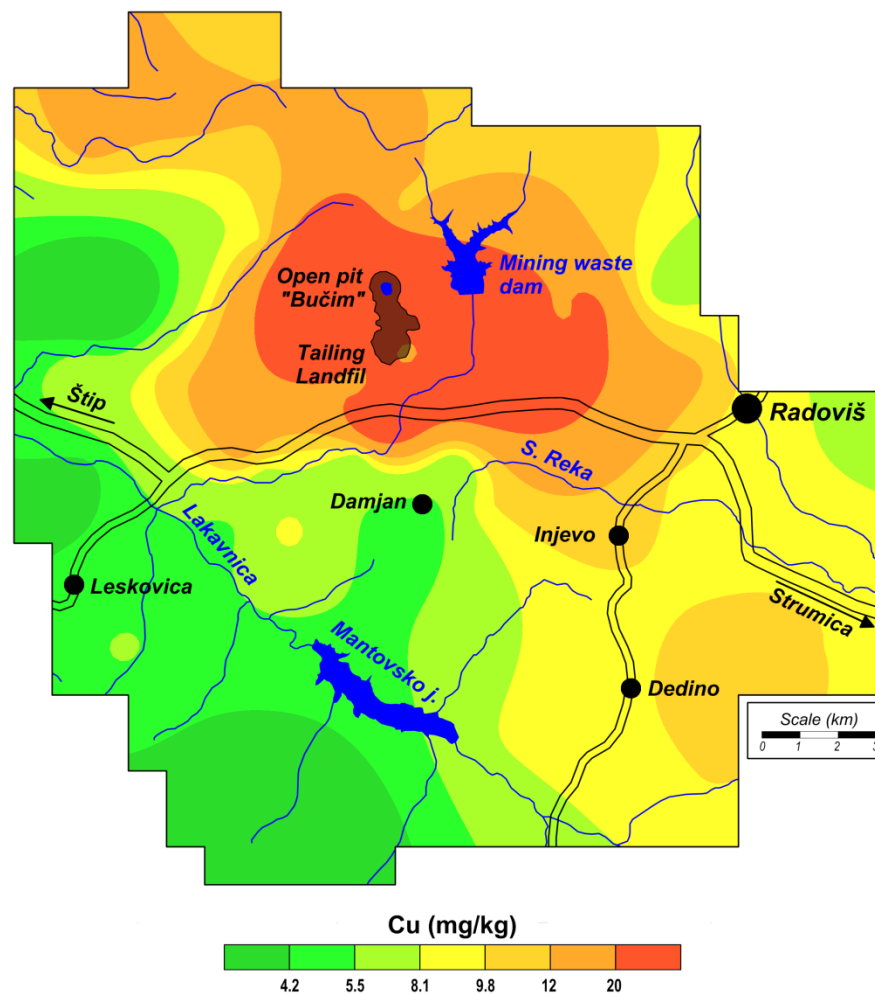
Сл. 24. Просторна распределба на кадмиум во мов



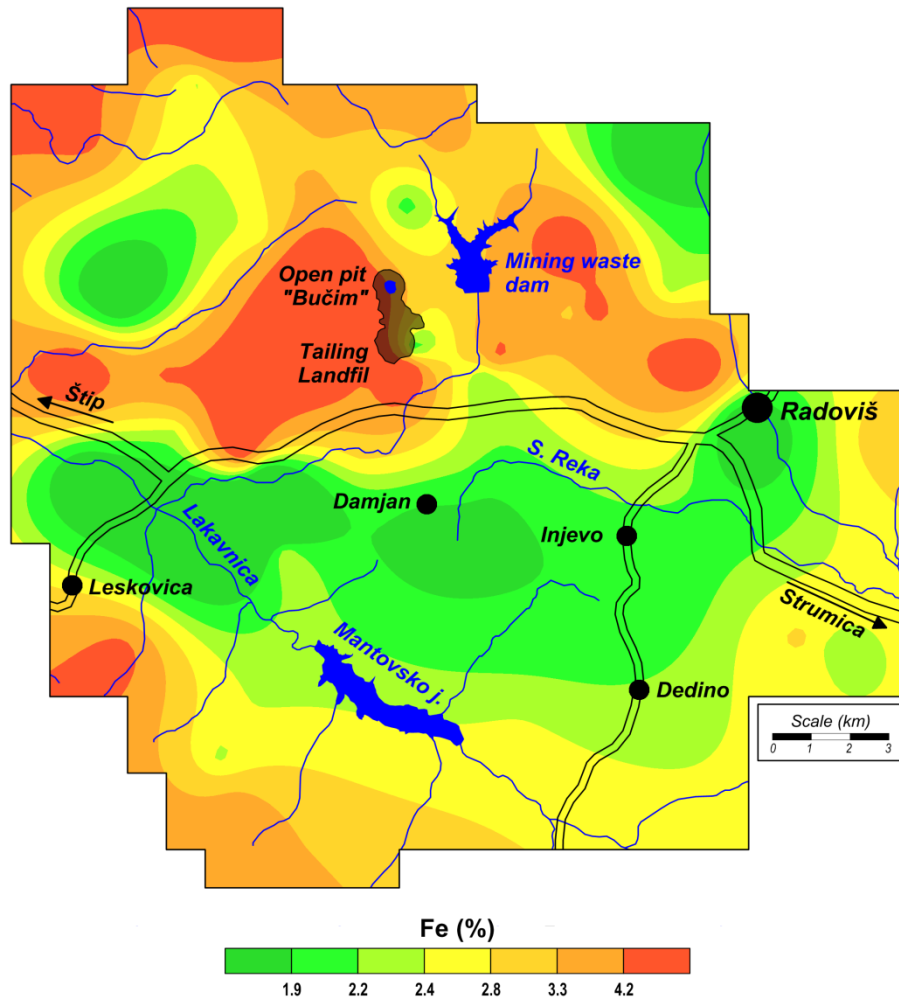
Сл. 25. Просторна распределба на кобалт во мов



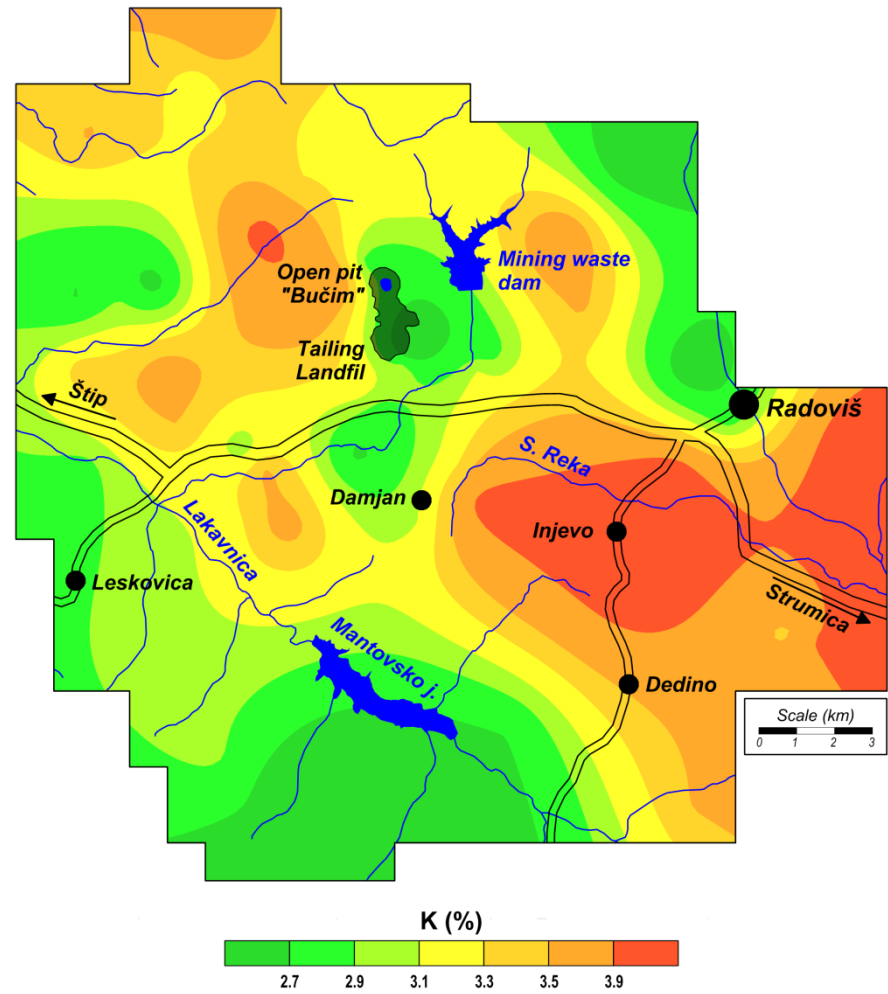
Сл. 26 Просторна распределба на хром во мов



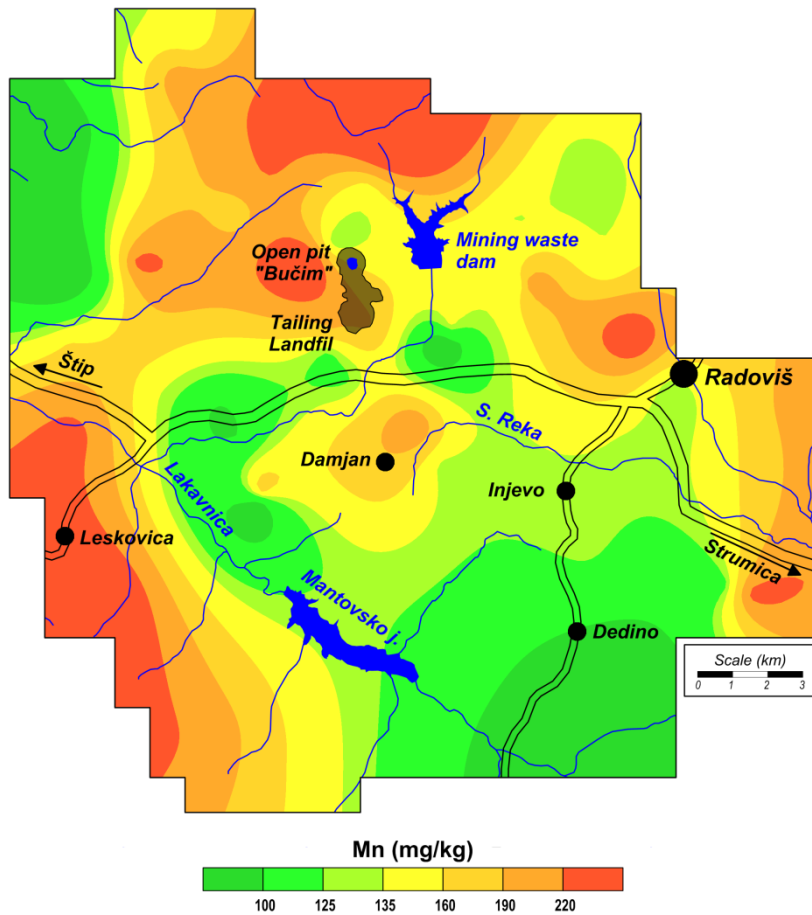
Сл. 27. Просторна распределба на бакар во мов



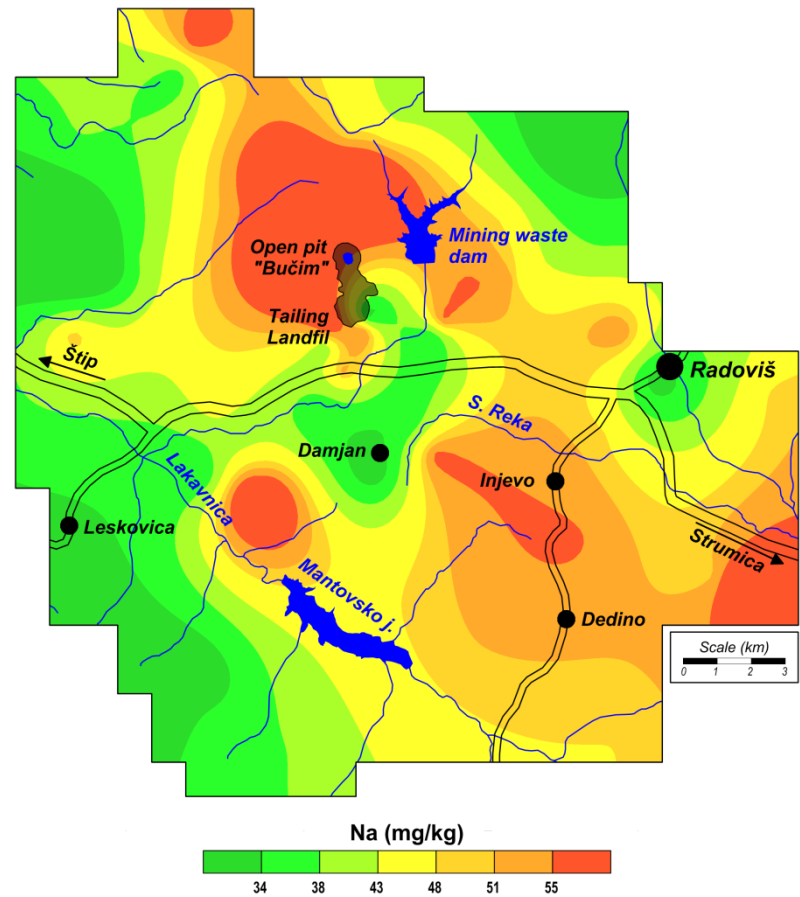
Сл. 28. Просторна распределба на железо во мов



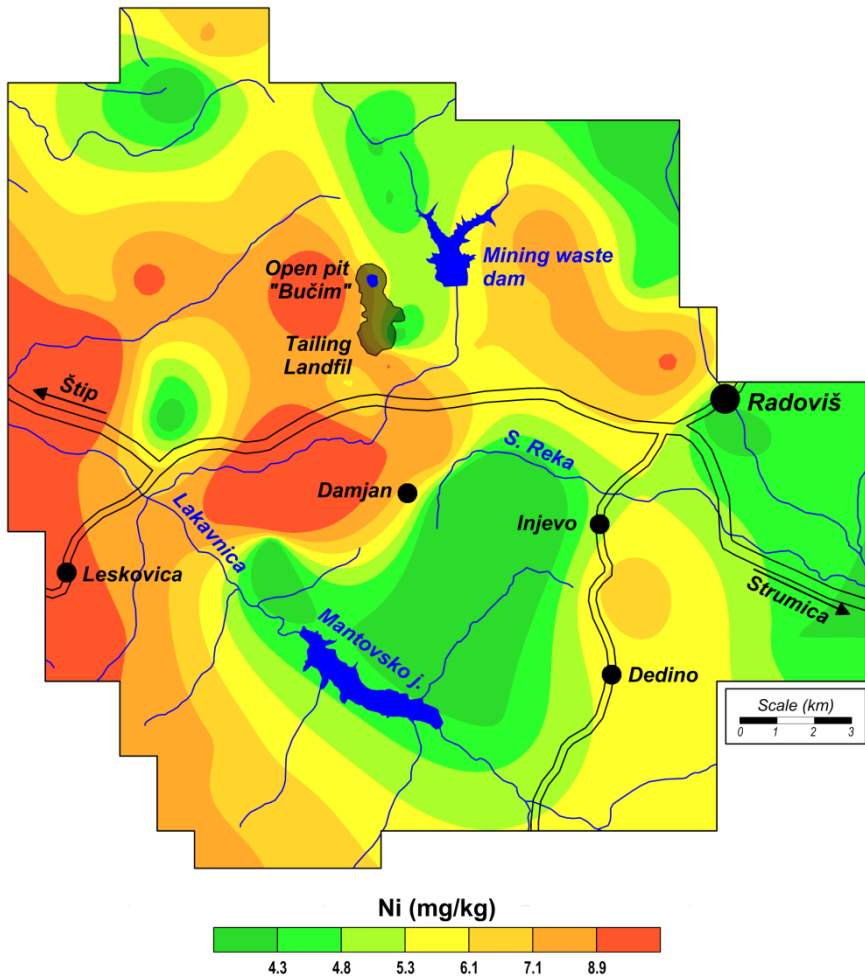
Сл. 29. Просторна распределба на калиум во мов



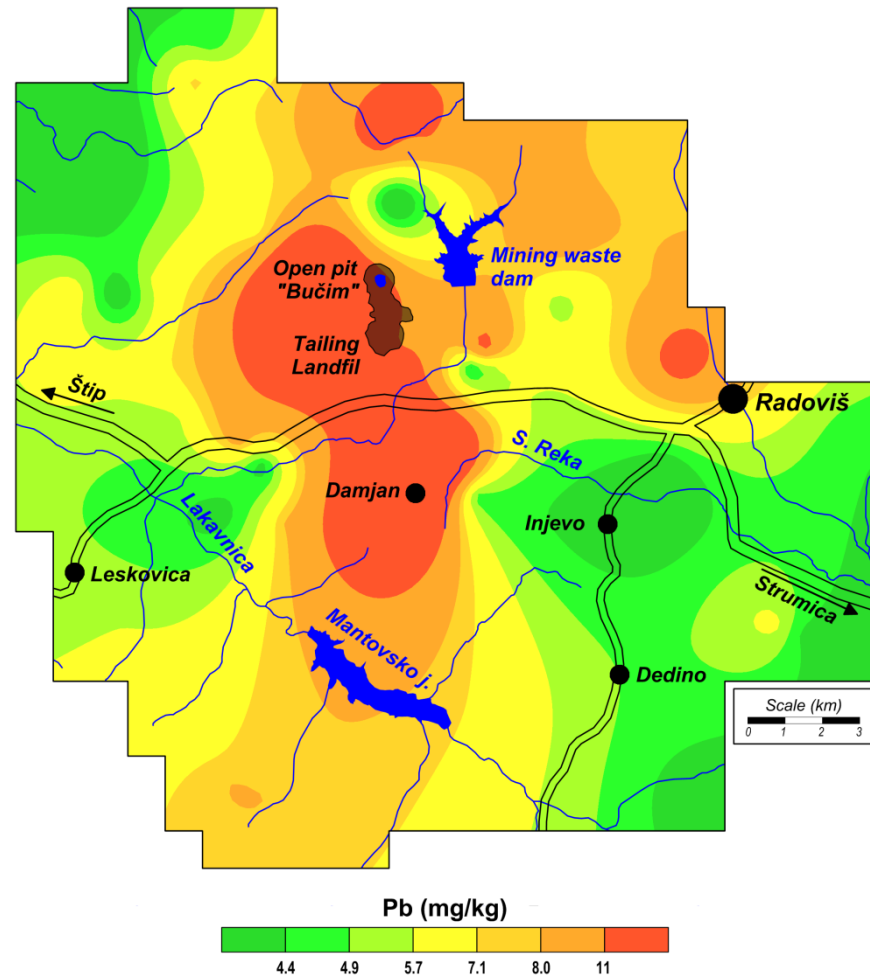
Сл. 30. Просторна распределба на манган во мов



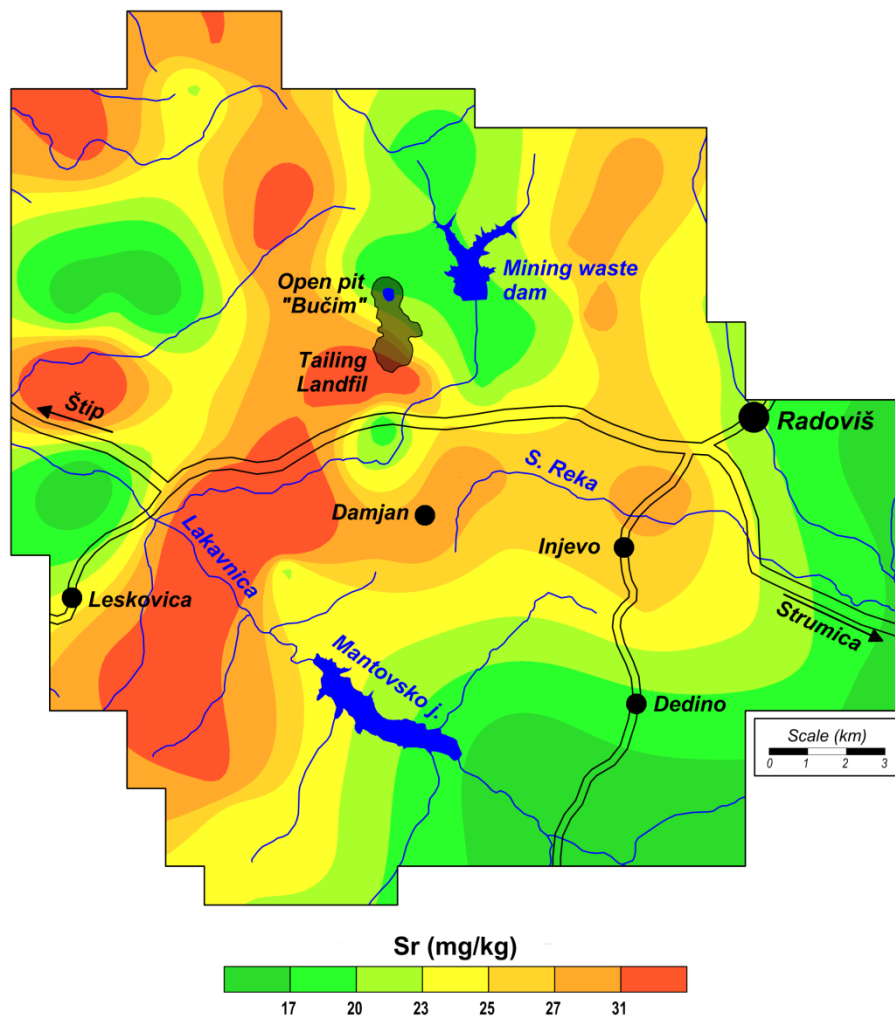
Сл. 31. Просторна распределба на натриум во мов



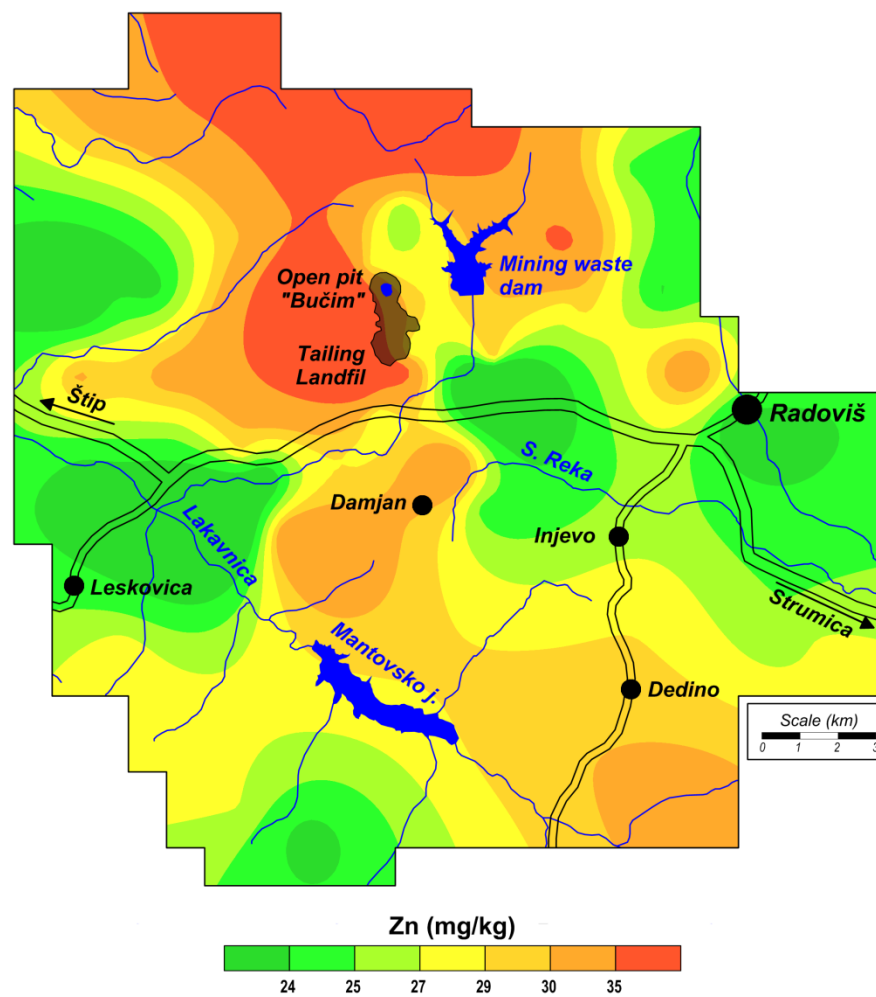
Сл. 32. Просторна распределба на никел во мов



Сл. 33. Просторна распределба на олово во мов



Сл. 34. Просторна распределба на стронциум во мов



Сл. 35. Просторна распределба на цинк во мов

Просторната распределба на поединечните елементи и од просторната распределба на одделните факторни асоцијации, евидентираат дека само во блиската околина на рудникот има високи вредности за содржините на антропогените елементи во мов. Споредбената анализа со соодветните вредности за овие елементи за цела територија на Р. Македонија (Табела 11), покажа дека само блиската околина на рудникот се карактеризира со високи содржини за сите антропогени елементи, но само бакарот покажува високо отстапување за вредноста на медијаната во однос на соодветната вредност за содржината на бакар цела територија на Р. Македонија [18]. Дистрибуција на подалечни региони на оваа асоцијација на елементи не е утврдена. Загрижувачки е тоа што во непосредна близина на рудникот се наоѓаат две населени места, селата Бучим и Тополница. Населението во овие села континуирано е изложено на високи содржини на бакар и останатите тешки метали, што е со негативен ефект по нивното здравје.

Со користење на одредени видови на мов, како монитори на атмосферското загадување во даден регион, добиена е реална слика за овој негативен ефект на антропогени активности. Спроведениот мониторинг со примероци на мов покажа дека овој тип на монитори даваат релативно стабилни резултати за содржините на тешките метали во воздухот. Но и покрај тоа, тие сепак не се идеални примероци и постојат низа фактори кои влијаат на акумулацијата на реалната содржина на тешки метали во нивното ткиво во еден подолг период [78, 79]. Затоа, за да се проверат и потврдат резултатите добиени од мониторингот со примена на примероци на мов, паралелно се изведуваше и мониторинг со примена на примероци на лишај, кои исто така се користат како биоиндикатори.

5.2. Биомониторинг со примероци на лишаи

Примероците на лишаи од видовите *Hypogymnia physodes* (Nyl.), *Cladonia sp.* и *Evernia prunastri* (Ach.) беа собрани од вкупно 50 локации (сл. 13). Во овие примероци беше определена содржината на вкупно 18 елементи: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Li, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V и Zn. Добиените резултати се дадени во Табела 14. Овие резултати беа статистички обработени со примена на основна дескриптивна статистика (Табела 15).

Врз основа на тестовите за нормалност и хистограмите на распределба на независните променливи (содржините на елементите), само кај Ni беше утврдена нормална распределба на податоците. За останати елементи беа користени логаритмите на содржините за нормализација на променливите.

Во однос на медианата и средната вредност за Cu споредено со истите вредности кај примероците од мов се покажаа пониски вредностите кај лишаите (7 mg kg^{-1} и 12 mg kg^{-1} соодветно), што веројатно се должи на ефектите на дождовни промивања на стеблата крошните на дрвјата за поголемиот број на примероци на епифитските лишаи од видовите *Hypogymnia physodes* и *Evernia prunastri* [45]. Од друга страна моќта на апсорпција на металните јони може да биде инхибирано и од ниска рН на средината што посебно е карактеристично за испитуваното подрачје заради формирањето на сулфурна киселина при распаѓањето на сулфидите на бакарот [50, 44, 20].

Биваријантна анализа беше направена за да се утврди степенот на корелација помеѓу испитуваните елементи во примероци на лишај. Сите коефициенти на корелација се претставени во матрица заради подобра прегледност (Табела 16). Коефициентите кои укажуваат на добра асоцијација ($r > 0,50$) помеѓу два елементи се претставени со болдирани вредности.

По нормализацијата на податоците и нивната стандардизација, на истите беше извршена факторна анализа. Се издвоија четири фактори, една антропогена асоцијација и три геогени асоцијации на испитуваните елементи (Табела 17). Сите анализирани елементи покажаа високи вредности за оптоварувања за факторите.

Табела 14. Вредности добиени за содржината на испитуваните елементи во примероци на лишаи (во mg kg⁻¹)

Проба	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Li	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Л-1	153	0,11	20,7	7361	0,14	1,23	2,12	0,19	193	2446	742	54,3	47,2	10,2	3,51	36,1	0,61	17,9
Л-2	179	0,18	16,1	5733	0,13	1,17	5,19	0,19	224	2616	674	65,5	38,4	3,46	3,44	26,3	0,65	18,7
Л-3	215	0,11	9,43	2633	0,05	2,16	1,56	0,26	280	1236	971	28,8	59,4	4,53	0,61	24,3	0,82	10,1
Л-4	338	0,16	14,0	3160	0,08	1,39	3,61	0,31	433	1947	712	69,4	54,9	2,03	1,79	25,6	1,49	14,4
Л-5	314	0,33	12,8	8108	0,14	1,78	20,6	0,28	431	2223	765	35,3	15,8	2,53	4,56	10,1	1,44	22,5
Л-6	389	0,58	15,2	8977	0,12	1,89	22,5	0,37	537	2538	795	43,8	15,7	2,13	4,52	10,3	1,83	18,4
Л-7	669	0,51	14,5	8384	0,16	2,94	14,7	0,55	1006	2790	853	88,8	15,9	2,98	6,69	15,5	2,53	29,7
Л-8	380	0,39	9,07	4908	0,11	1,72	9,31	0,29	558	2061	540	58,9	15,9	1,68	4,62	8,85	1,56	20,1
Л-9	330	0,78	8,41	11963	0,12	1,62	4,28	0,28	418	3098	910	33,1	15,8	1,67	4,57	15,1	1,31	19,8
Л-10	262	1,16	11,5	6092	0,12	1,32	4,11	0,23	299	2505	559	28,2	15,8	1,59	4,22	13,4	0,85	19,6
Л-11	364	1,34	8,02	9764	0,09	1,78	4,11	0,32	446	2848	722	31,1	15,7	1,84	3,9	11,1	1,21	19,8
Л-12	349	1,17	14,6	8227	0,13	1,76	7,19	0,29	404	2862	673	39,6	15,8	2,14	4,49	16,9	1,35	24,2
Л-13	843	1,23	16,9	3197	0,07	2,73	7,82	0,82	1092	1925	845	54,5	15,9	2,49	2,98	8,21	3,05	17,7
Л-14	761	1,42	15,6	3108	0,06	2,38	4,68	0,74	967	1717	788	47,9	15,8	2,06	2,97	7,45	2,93	14,6
Л-15	767	0,94	14,3	2797	0,09	2,14	6,57	0,71	761	1962	697	42,3	126	2,01	2,99	7,42	2,42	17,8
Л-16	718	0,86	13,9	3130	0,09	1,95	6,82	0,62	673	2013	708	39,9	156	1,83	3,78	8,39	2,17	19,5
Л-17	2545	3,77	20,6	15035	0,38	6,85	133,9	1,08	4521	2540	1609	66,1	245	4,27	124	37,2	10,5	38,6
Л-18	259	1,55	5,52	3802	0,08	1,22	17,9	0,21	325	2419	497	25,5	69,3	1,56	4,45	9,56	1,15	16,6
Л-19	270	0,86	5,69	3959	0,09	1,26	20,3	0,18	350	2428	495	26,4	64,5	1,65	4,19	9,75	1,34	17,6
Л-20	468	0,85	10,7	3910	0,06	1,44	6,37	0,45	517	1834	572	35,9	129	1,58	2,38	9,35	1,67	16,5
Л-21	553	1,23	10,8	6613	0,09	1,94	22,5	0,44	632	2466	646	34,2	87,2	1,73	4,31	12,0	2,05	22,3
Л-22	653	1,18	13,7	9138	0,09	2,39	28,8	0,52	864	2687	816	44,4	108	2,39	5,18	15,3	2,71	23,6
Л-23	559	0,91	12,2	8413	0,12	2,34	35,34	0,42	786	2887	791	47,8	129	2,17	6,32	14,2	2,35	26,9
Л-24	882	0,86	12,8	4873	0,09	3,55	8,79	0,6	1121	2484	825	49,7	73,7	2,64	5,77	11,8	4,13	22,3
Л-25	368	0,64	13,7	2496	0,08	1,47	9,78	0,31	404	2219	594	90,8	80,8	1,88	3,25	7,73	1,28	19,5
Л-26	372	0,84	10,9	2279	0,12	1,51	8,06	0,53	392	1696	491	53,7	61,7	1,72	4,09	7,42	1,58	19,3
Л-27	642	0,96	18,4	4455	0,11	2,46	12,4	0,56	781	1699	790	39,6	97,6	2,49	4,54	12,4	2,75	21,1

Проба	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Li	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Л-28	712	0,97	7,58	5236	0,12	4,18	8,04	0,96	745	2477	655	90,4	88,8	5,72	7,98	9,92	2,79	23,8
Л-29	548	0,70	8,11	5971	0,09	2,92	5,77	0,63	520	2147	540	57,5	59,1	4,03	5,96	12,2	1,98	20,9
Л-30	687	0,54	5,28	5169	0,06	4,19	5,16	0,91	646	1384	577	37,2	89,2	4,63	4,7	9,42	2,46	15,3
Л-31	271	0,36	10,1	7836	0,13	1,39	6,22	0,23	316	2157	433	23,5	102	2,52	4,17	16,4	1,02	38,6
Л-32	317	0,78	20,5	9882	0,11	1,93	3,44	0,32	333	2495	812	106	87,7	3,21	3,77	21,3	1,09	21,2
Л-33	261	0,88	14,4	13600	0,18	1,60	3,61	0,22	264	2701	613	84,9	67,5	3,02	4,64	28,9	0,78	27,5
Л-34	305	0,94	15,1	5275	0,14	1,54	4,19	0,29	288	2610	749	61,5	50,7	2,63	2,97	11,7	0,96	23,3
Л-35	314	0,91	8,08	5711	0,14	1,91	3,51	0,29	329	3106	563	54,5	51,6	3,33	4,70	9,24	1,11	23,1
Л-36	325	0,68	29,7	20367	0,16	1,53	3,82	0,34	309	2864	998	143	89,8	2,72	4,14	19,5	0,89	21,7
Л-37	562	0,72	11,1	6144	0,09	2,47	7,15	0,49	637	2470	778	55,9	58,9	3,33	4,11	14,1	2,43	22,8
Л-38	183	0,25	3,83	1346	0,07	0,98	2,78	0,17	189	1545	277	13,6	41,2	1,51	1,19	2,91	0,58	19,8
Л-39	1121	0,87	22,2	5439	0,12	4,17	9,19	0,71	1445	2548	1272	65,2	65,1	3,48	3,73	12,1	4,45	18,4
Л-40	443	0,92	15,2	3639	0,08	1,35	6,06	0,35	471	2469	817	69,5	66,1	1,63	2,96	9,07	1,43	17,6
Л-41	1610	1,05	23,4	3695	0,13	3,79	6,87	1,09	1533	2199	818	145	95,9	3,45	4,75	10,9	4,64	17,5
Л-42	911	0,81	25,8	6713	0,12	3,57	7,53	0,67	1048	1986	916	137	50,4	5,11	6,32	36,4	4,78	19,3
Л-43	885	1,20	15,3	6293	0,21	3,98	26,4	0,61	1326	3655	806	88,2	80,8	3,89	8,67	14,2	5,05	33,6
Л-44	583	1,17	7,53	4683	0,08	2,37	24,5	0,31	905	2633	561	45,5	81,8	1,84	6,93	6,17	3,24	20,7
Л-45	875	0,65	12,7	4431	0,09	3,19	11,8	0,76	1027	2099	773	36,2	75,8	2,44	3,69	9,09	3,78	21,3
Л-46	434	0,96	26,8	6040	0,12	1,85	5,06	0,38	490	2298	708	54,1	104	2,21	3,68	11,4	1,86	18,6
Л-47	1328	1,17	14,1	16070	0,26	3,81	6,31	0,97	1544	2436	753	36,4	201	4,62	7,96	18,1	4,19	28,1
Л-48	1102	1,09	24,5	7293	0,16	4,03	6,99	1,11	1161	2458	1029	39,6	70,1	3,10	5,61	16,2	4,87	20,9
Л-49	313	0,75	23,1	6071	0,15	1,45	5,47	0,26	299	2479	793	74,3	51,2	1,78	4,05	12,1	1,01	16,6
Л-50	315	1,30	19,2	4281	0,09	1,44	5,29	0,27	307	2323	642	46,4	52,1	1,81	2,39	8,97	1,21	17,7

Табела 15. Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на лишаи
(вредностите за содржините се дадени во mg kg^{-1})

Елемент	n	Dis.	X_a	X_g	Md	min	max	P_{10}	P_{90}	s	CV	A	E
Al	50	log	580	481	438	153	2544	260	1006	421	72,6	-0,03	-0,29
As	50	log	0,89	0,74	0,87	0,10	3,77	0,29	1,26	0,54	60,9	-1,25	2,42
Ba	50	log	14,3	13,0	13,9	3,83	29,7	7,55	23,2	5,97	41,9	-0,49	0,15
Ca	50	log	6474	5618	5722	1346	20367	2952	10922	3749	57,9	0,02	0,34
Cd	50	log	0,12	0,11	0,10	0,05	0,38	0,07	0,16	0,05	46,2	0,73	1,98
Cr	50	log	2,31	2,09	1,92	1,00	6,85	1,28	4,00	1,15	49,7	0,53	-0,31
Cu	50	log	12,1	7,85	6,84	1,50	134	3,55	23,5	19,2	158	0,99	1,95
Li	50	log	0,48	0,42	0,37	0,17	1,11	0,21	0,94	0,26	55,2	0,23	-1,04
Fe	50	log	711	563	518	188	4521	284	1243	659	92,8	0,67	0,78
K	50	log	2354	2307	2452	1236	3655	1708	2863	456	19,4	-0,82	1,21
Mg	50	log	739	712	745	277	1609	518	944	210	28,5	-0,30	2,82
Mn	50	log	56,8	50,6	48,8	13,6	144	28,5	90,6	29,4	51,8	0,09	0,45
Na	50	log	71,4	56,6	65,6	15,7	245	15,8	127	46,7	65,4	-0,59	-0,34
Ni	50	N	2,82	2,57	2,46	1,51	10,2	1,63	4,56	1,49	52,8	0,97	1,09
Pb	50	log	6,74	4,28	4,20	0,61	124	2,68	6,81	17,1	253	2,10	14,5
Sr	50	log	14,2	12,6	11,9	2,91	37,2	7,59	25,9	7,80	54,8	0,19	1,06
V	50	log	2,28	1,83	1,71	0,58	10,5	0,84	4,54	1,73	76,1	0,33	-0,31
Zn	50	log	21,1	20,5	19,8	10,1	38,6	16,6	27,8	5,42	25,7	0,39	2,05

n – број на мерења; Dis. - дистрибуција (log-lognormal; N-normal); X_a – аритметичка средина; X_g – геометриска средина; Md - медијана; min - минимум; max - максимум; P_{10} - 10 перцентили; P_{90} - 90 перцентили; s – стандарна девијација; CV - коефициент на варијанца; A - skewness; E – kurtosis.

Табела 16. Матрица на коефициенти на корелација

Al	1,00																		
As	0,69	1,00																	
Ba	0,32	0,15	1,00																
Ca	0,21	0,28	0,33	1,00															
Cd	0,57	0,54	0,29	0,68	1,00														
Cr	0,90	0,56	0,21	0,22	0,51	1,00													
Cu	0,65	0,76	0,07	0,31	0,67	0,57	1,00												
Li	0,85	0,44	0,25	0,06	0,27	0,86	0,30	1,00											
Fe	0,95	0,77	0,26	0,28	0,68	0,86	0,83	0,70	1,00										
K	0,02	0,24	0,14	0,52	0,45	0,05	0,19	-0,15	0,09	1,00									
Mg	0,67	0,48	0,60	0,43	0,52	0,65	0,55	0,48	0,72	0,21	1,00								
Mn	0,24	0,01	0,61	0,26	0,24	0,24	-0,01	0,22	0,16	0,22	0,33	1,00							
Na	0,61	0,50	0,15	0,28	0,47	0,49	0,54	0,46	0,60	-0,04	0,31	0,05	1,00						
Ni	0,21	-0,09	0,22	0,20	0,32	0,37	0,05	0,27	0,19	0,01	0,27	0,27	0,14	1,00					
Pb	0,70	0,78	0,15	0,36	0,74	0,61	0,93	0,36	0,86	0,11	0,60	0,07	0,55	0,16	1,00				
Sr	0,21	0,11	0,42	0,49	0,55	0,22	0,31	0,01	0,30	0,14	0,48	0,35	0,20	0,61	0,43	1,00			
V	0,96	0,69	0,31	0,19	0,57	0,92	0,71	0,79	0,96	0,08	0,68	0,21	0,55	0,22	0,72	0,25	1,00		
Zn	0,39	0,41	0,02	0,51	0,73	0,40	0,54	0,18	0,48	0,50	0,20	0,07	0,41	0,11	0,51	0,25	0,43	1,00	
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Li	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn	

Фактор 1 (Al, As, Cr, Cu, Li, Fe, Mg, Na, Pb, V) претставува антропогена асоцијација на елементите. Високи вредности за оптоварувањето факторот на ($F > 0,70$) имаат сите елементи во оваа асоцијација, единствено Mg и Na се пониски во однос на останатите елементи и покажуваат релативно високи вредности на оптоварување и во останатите три геогени фактори. Ова се должи на фактот што овие елементи не се сметаат за загадувачи, туку елементи кои влегуваат како макроелементи во составот на растителното ткиво и почвата [77, 80]. Овој фактор содржи елементи кои имаат високи вредности за содржините (екстремни вредност), што ја објаснува високата вредност за варијанцата 39 % од вкупната варијабилност на податоците за сите 18 елементи. Бакарот од оваа асоцијација, покажува висока вредност за оптоварување и за фактор 2, што всушност значи дека на вкупната содржина на бакар влијание имаат не само антропогените активности, туку и природните феномени.

Фактор 2 (Ca, Cd, K, Zn) претставува геохемиска асоцијација на елементи кои се јавуваат како биогени и есенцијални микроелементи кај растителното ткиво на лишаите. Единствено Cd се јавува во повисоки содржини во животната средина како резултат на антропогена активност. Ова јасно се согледува од Табела 17, каде кадмиумот е делен за фактор 1 и фактор 2, што се должи на високата вредност за оптоварување и за фактор 1 (0,48). Високи содржини на кадмиум се резултат на негово воведување во животната средината како резултат на антропогени активности [75, 76].

Фактор 3 (Ba и Mn) асоцира елементи кои природно се среќаваат во почвата и лишајот како микроелементи и елементи во траги и претставува најслабо изразен природен фактор, со најниска вредност за варијанцата во однос на останатите фактори (10 % од вкупната варијабилност на податоците). Ова се должи и на релативната уедначеност на податоците без изразени екстремни вредности. Содржината на овие елементи е варијабилна и најчесто не е поврзана со антропогено влијание на нивната содржина во средината. Највисоки содржини на оваа факторна група се наоѓаат во област на протерозоик микашист, неконсолидирани плиоценски седименти и зоната на горноеоценскиот флиш.

Фактор 4 (Ni и Sr) асоцира геохемиска група на елементи кои природно се среќаваат во животната средина. Нивното потекло е главно како резултат на одредени природни феномени и геологијата на теренот. Највисоки содржини за овие елементи се најдени во област на неогени дацити, андезити и пирокластички и во остатоци од протерозоик микашист.

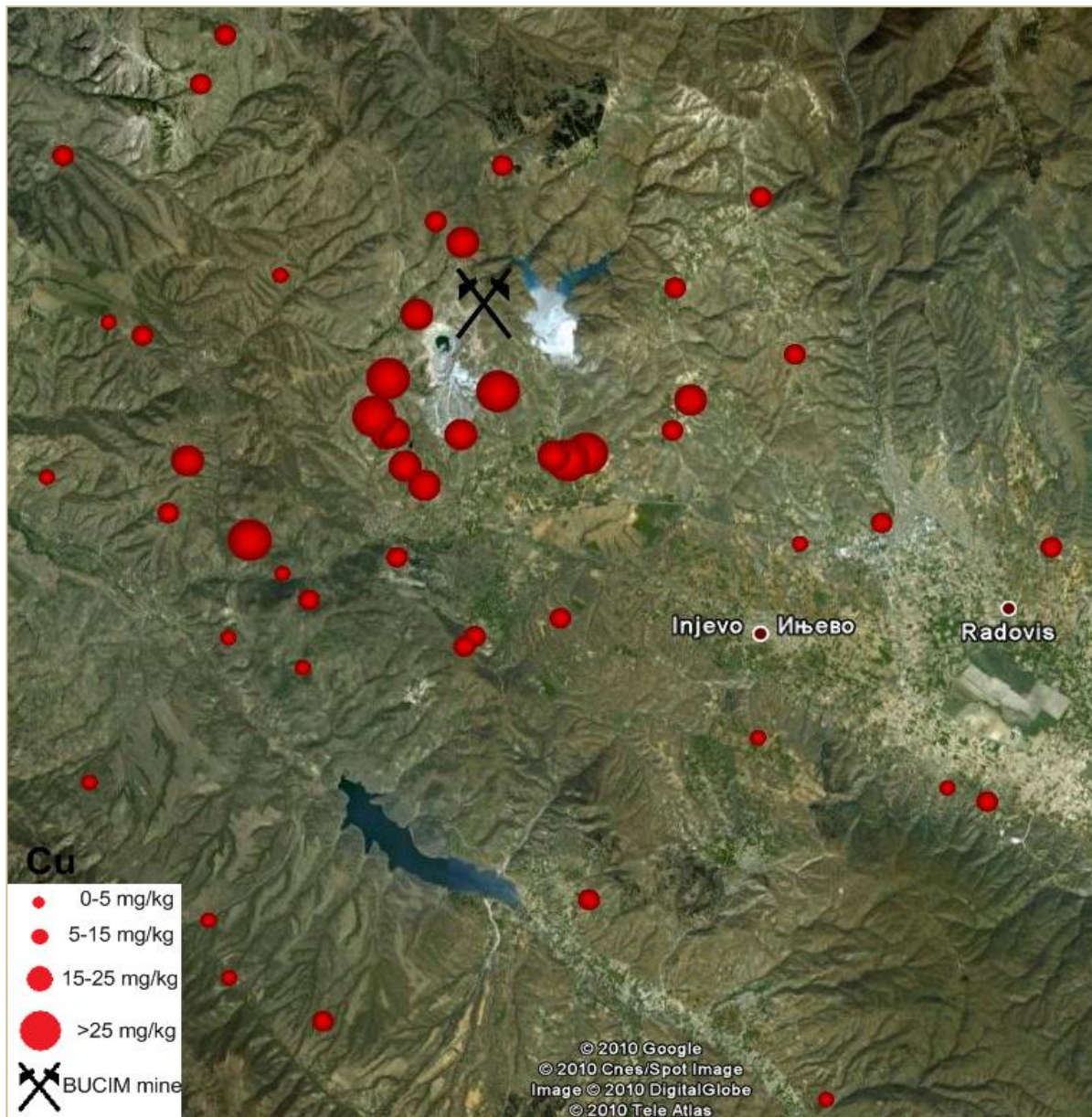
Табела 17. Матрица на оптоварување на доминантните ротирани фактори (F > 0,60)

	F1	F2	F3	F4	Com
Al	0,96	0,07	0,17	0,06	99
As	0,74	0,41	-0,07	-0,21	81
Ba	0,20	0,10	0,81	0,19	79
Ca	0,09	0,74	0,27	0,27	72
Cd	<u>0,48</u>	0,72	0,06	0,34	88
Cr	0,89	0,02	0,16	0,18	96
Cu	0,72	<u>0,50</u>	-0,23	0,07	93
Li	0,83	-0,27	0,24	0,05	93
Fe	0,95	0,24	0,04	0,10	99
K	-0,10	0,78	0,29	-0,17	75
Mg	0,62	0,24	0,46	0,22	88
Mn	0,10	0,10	0,80	0,19	57
Na	0,63	0,19	-0,16	0,17	60
Ni	0,13	-0,06	0,14	0,87	69
Pb	0,75	0,46	-0,18	0,21	96
Sr	0,11	0,35	0,21	0,81	78
V	0,95	0,11	0,14	0,08	98
Zn	0,34	0,72	-0,14	0,09	74
Var	39	23	10	11	83

F1, F2, F3, F4 - Оптоварување на фактори; Var - Варијанца (%); Com - Комуналност (%)

Од спроведениот мониторинг со користење на примероци на лишаи утврдено е дека во непосредната околина на рудникот се појавуваат високи вредности за содржината на бакар и другите антропогено воведени елементи во животната средината (сл. 36). Вредноста на медијаната за бакар не е од загрижувачки аспект, но вредноста на медијаната од примероци на лишаи од блиската околина на рудникот покажува значително повисока вредност и изнесува $24,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (зголемена за фактор од 4 пати). Највисоката вредност за бакар (134 mg kg^{-1}), е добиена од примерок на лишај непосредно до рудникот „Бучим“. За останатите антропогени елементи од фактор 1 се добиени, исто така, високи вредности за содржините од примерок на лишај во непосредната околина на рудникот и корелираат на вредностите за содржините на бакар.

Ова ги потврдува резултатите добиени од мониторингот спроведен со примероци на мов, дека високи содржини на антропогено воведени елементи (As, Cd, Cu, Pb, Zn) во средината се депозирани во блиската околина на рудникот. Од спроведениот биомониторинг со примена на мов и лишај, дистрибуција на овие елементи на подалечни подрачја од рудникот не се утврдени.



Сл. 36. Просторна распределба на бакар во примероци од лишаи

Акумулацијата на катјоните во растителното ткиво на мововите и лишаите најчесто настанува преку хемискиот процес катјонска размена од површинските клетки [44]. Сепак, овие биоиндикатори вршат акумулирање на тешки метали од околината како и од подлогата, односно сè она што им е во достапна форма. Извршеното истражување покажа дека лишаите не се погодни биомонитори за утврдување на атмосферското загадување со тешки метали. Ова се должи на слабата изразеност на содржината на металите и ретенциониот капацитет на истите. Недоволната мобилност на катјоните во ткивото на лишаите и киселата средина на подлогата (особено во близина на флотационата јаловина), ефектот на дождовно промивање, се само неколку фактори кои влијаат на намалување на ретенциониот капацитет на лишаите. Слабата изразеност на факторите и вредностите за оптоварување на истите, потврдуваат дека лишаите не се погодни биоиндикатори за загадување на воздухот со тешки метали како мововите.

Фината прашина која се распространува со ветровите од површинскиот коп на рудникот и одлагалиштата на јаловините, е особено значајна од аспект на атмосферско загадување со тешки метали. Директната изложеност на луѓето на големи количини на прашина со високи содржина на тешки метали е посебно загрижувачки од аспект на нарушување на нивното здравје. Наталожувањето на оваа прашина на биоиндикаторите најчесто може да биде спречено од одредени природни појави, како што е природно промивање со дождовите (*stemflow* и *throughfall*), како и ефектите на филтрирање од крошните на дрвјата [46, 45]. Мониторингот јасно го покажува долгогодишното наталожување на фината прашина, која се создава како резултат на активностите во рудникот (од почетокот на работата на рудникот), како и определување на вкупната количината на прашина која се содржи во воздухот во испитуваното подрачје.

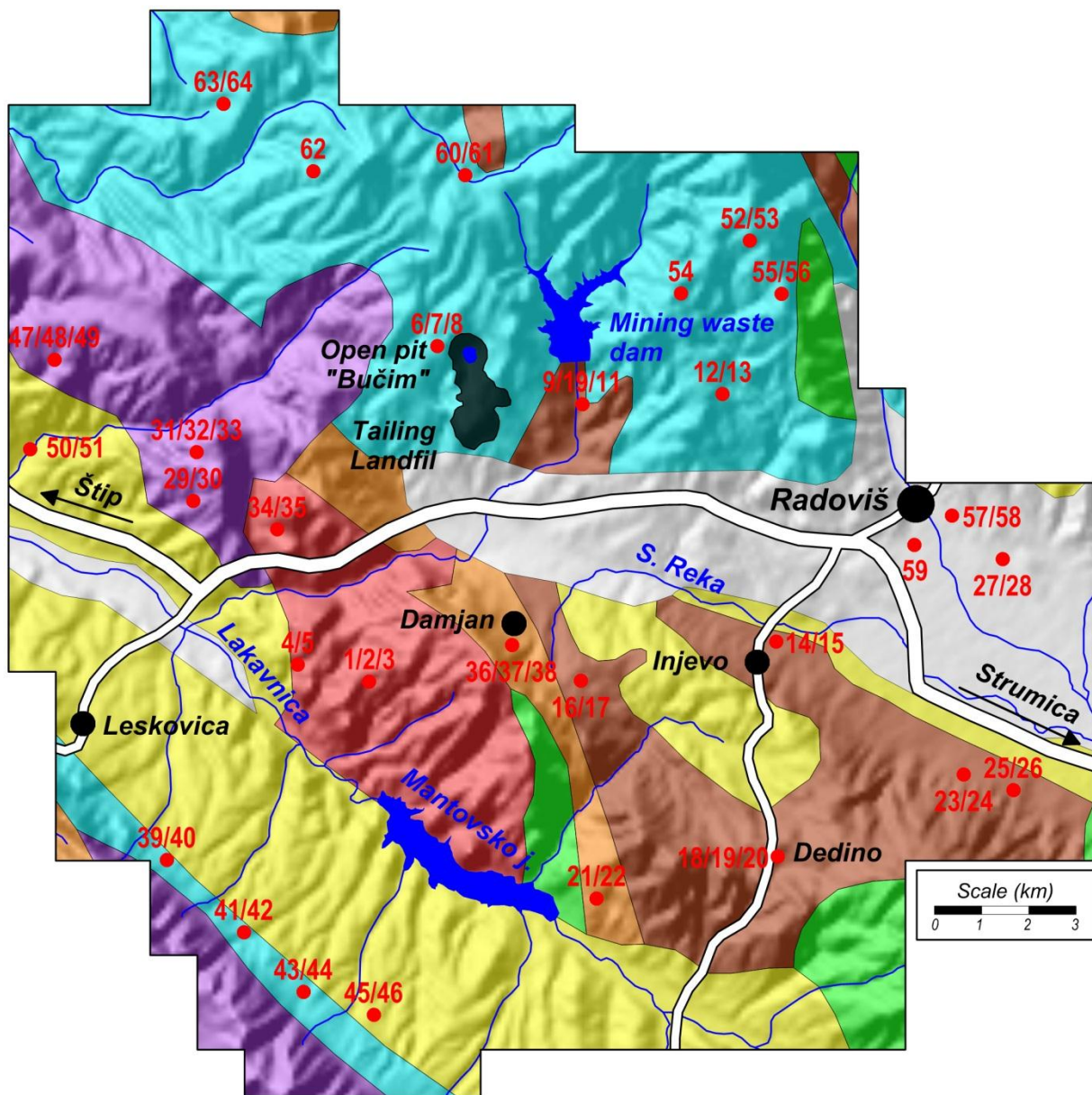
Со цел да се утврди реалното распространување на фината прашина, спроведен е мониторинг во истото подрачје преку користење на примероци на прав од поткровни греди. Во текот на една година вршени се собирања на вкупната количина на седиментна прашина на три места од испитуваното подрачје.









5.3. Мониторинг со примероци на прав од поткровни греди

Биомониторингот со мов овозможува следење на загадувањето на воздухот со тешки метали додека трае вегетациониот период на овој растителен вид. Со цел да се утврди долготрајната состојба беше спроведен мониторинг со примероци на прав од поткровни греди [63, 64]. Вакви примероци беа собрани од 29 локации (населени места) од испитуваното подрачје (сл. 37). На секоја локација примероци на прав беа земани од 2 до 3 куќи и беа собрани вкупно 64 примероци на прав од поткровни греди. Во примероците од прав беше одредена содржината на вкупно 18 елементи: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, и Zn. Вредностите за содржините на испитуваните елементи се претставени во Табела 18. Ваквиот пристап кон мониторинг беше направен со цел да се утврди дали населените места, а со тоа директно и населението е изложено на распространувањето на фината прашина која се создава од активностите кои се изведуваат во рудникот. Примената на ваков тип примероци ќе даде информации за влијанието на рудникот на загадувањето на воздухот за еден подолг период (од почетокот на функционирање на рудникот до денес).

Од вредностите за содржините на елементите извршена е основна дескриптивна и биваријантна анализа а резултатите се претставени во Табелите 19 и 20, соодветно. Нормална распределба на податоците беше утврдена кај вредностите за содржините за Al, Ca, Fe и K. За останатите елементи нормализација беше извршена на нивните логаритамски вредности. Високиот степен на варијабилност на податоците беше утврден за одделните променливи (особено кај Ba, Ca, Li, Fe). Примената на биваријантна статистика за сите елементи покажа високи вредности за коефициентите на корелација .

По нормализација и стандардизацијата на вредностите за содржините на елементите беше направена и факторна анализа (Табела 21). За понатамошна мултиваријантна анализа беа елиминирани неколку елементи (Al, Ba, Na, Fe, K, Zn) поради ниските вредности на оптоварување на факторите и слабата тенденција да формираат независен фактор. Со факторната анализа, дистрибуцијата е намалена на три синтетички променливи (F1 до F3). Од издвоените асоцијации на елементите, две факторни групи претставуваат геогени асоцијации, а една факторна група претставува антропогена асоцијација на елементите.



	Pleistocene sediments		Mesozoic granites and granodiorites
	Pliocene unconsolidate sediments		Paleozoic schist
	Eocene flysh and mollase		Proterozoic micaschist
	Neogene dacites, andesites and pyroclastites		Proterozoic gnaisses

Сл. 37. Локации на земање на примероци на прав од поткровни греди и генерализирана геологија на подрачјето

Табела 18. Вредности добиени за содржината на испитуваните елементи во примероци на прав од поткровни греди (во mg kg⁻¹)

Проба	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
Пр-1	12636	8,07	101	2207	2,71	5,49	33,4	26,0	3,81	16877	8118	116	232	2504	41,5	37,8	60,9	49,8
Пр-2	14785	7,39	152	6145	2,56	5,96	32,2	22,3	3,91	16780	8272	913	253	4239	41,0	37,4	98,2	50,0
Пр-3	14939	6,92	271	6919	2,55	6,20	29,9	23,4	5,89	1710	6458	2124	372	4737	36,7	43,1	141	62,4
Пр-4	12194	0,55	119	3372	2,36	5,72	31,8	30,4	4,46	1442	10035	288	167	3393	26,9	22,5	41,3	56,2
Пр-5	14613	11,8	230	6668	2,71	5,86	32,5	28,2	4,36	16800	9417	466	242	3415	41,3	49,7	99,0	72,9
Пр-6	15172	9,64	105	8543	3,09	6,74	30,2	378	2,24	17664	9589	1038	226	4084	16,7	76,4	36,2	72,6
Пр-7	8597	15,5	51,1	2243	2,39	5,30	29,7	182	1,75	15579	7745	111	188	3358	16,9	55,8	27,7	57,0
Пр-8	11881	32,7	73,7	6964	2,64	6,74	30,0	415	1,42	17013	8095	761	149	3009	15,9	51,4	24,3	56,2
Пр-9	14448	18,2	21,4	1380	2,60	7,66	27,5	170	1,91	1768	11100	94	176	5377	11,5	10,3	13,6	34,9
Пр-10	10260	18,8	7,66	4656	3,01	8,55	36,7	110	1,91	1921	9135	161	143	3397	14,1	25,8	22,8	36,6
Пр-11	10896	14,2	9,08	4409	2,80	8,96	36,3	119	1,61	1932	10877	276	148	4657	12,0	28,6	23,0	36,6
Пр-12	14241	0,56	8,80	438	1,67	3,75	28,6	24,9	2,51	1132	9580	40	174	6249	8,90	8,45	7,26	37,7
Пр-13	9926	2,96	23,5	342	1,47	4,41	28,8	23,2	2,86	9049	9866	25	196	7032	10,6	3,79	10,3	34,3
Пр-14	11394	4,23	134	9905	1,82	5,02	23,8	25,3	3,54	10132	6628	561	171	5302	13,0	43,3	31,0	42,6
Пр-15	10253	10,7	97,7	6276	1,64	5,18	31,1	36,4	2,83	11116	8629	107	169	4102	14,2	46,1	37,6	54,4
Пр-16	10875	6,17	142	6088	1,73	4,77	31,0	37,3	3,18	10623	10465	183	166	6462	17,4	40,2	46,2	51,0
Пр-17	13559	0,57	150	7429	1,76	4,51	33,5	40,1	3,13	11755	9897	213	188	4830	14,9	53,3	53,2	57,5
Пр-18	9416	9,66	25,7	415	1,85	4,97	24,7	23,2	4,24	10058	8498	38	175	4670	14,9	31,1	12,1	80,4
Пр-19	11358	0,55	141	9713	1,39	4,61	23,1	27,5	3,28	9498	8521	373	343	4533	12,7	39,5	32,2	46,5
Пр-20	6407	10,3	24,3	4968	1,33	5,23	24,4	22,0	3,34	10448	9026	783	166	1922	14,7	38,6	15,4	70,7
Пр-21	9037	0,51	63,9	6559	1,69	4,34	24,8	31,2	6,34	12091	11549	1288	164	7501	13,1	12,8	33,9	53,6
Пр-22	7184	5,70	82,3	5237	1,36	4,38	23,2	26,6	2,80	9622	10063	731	144	8146	13,0	19,6	19,9	38,8
Пр-23	7551	11,1	69,5	5592	1,72	4,20	25,2	49,5	4,72	10835	10042	1397	145	5610	13,6	16,4	19,3	48,6
Пр-24	8692	18,2	66,1	3067	2,02	5,37	33,1	40,5	2,35	14653	9941	390	154	7684	28,7	19,8	27,7	43,9
Пр-25	8662	51,5	156	5680	1,83	4,65	27,9	40,5	8,48	12389	9299	1273	146	5160	18,7	121	37,8	43,2
Пр-26	18151	29,9	43,3	2602	1,87	5,78	28,3	38,3	10,2	13478	9870	160	184	8684	17,8	12,7	35,9	38,5
Пр-27	14504	12,8	87,7	4837	1,95	5,33	29,4	37,1	1,91	14906	8508	226	215	5702	30,9	38,4	77,2	41,9
Пр-28	8593	6,64	97,7	9952	1,31	4,29	25,3	68,8	6,77	9907	10926	970	121	15810	15,4	39,5	32,3	50,6
Пр-29	6956	4,97	63,5	3796	1,88	11,2	104	26,0	1,89	13893	7403	1761	172	3381	41,6	3,12	18,6	29,6
Пр-30	11622	6,64	3,95	1021	2,02	10,8	78,0	21,8	2,71	14186	5561	506	188	5980	36,1	12,1	6,63	21,4
Пр-31	11455	0,52	52,3	3123	1,98	5,44	35,5	12,3	2,45	14367	7161	699	184	5833	17,5	6,30	24,1	40,8
Пр-32	17430	9,21	28,0	1361	1,81	4,88	30,2	11,0	2,84	13184	8244	84,3	154	7945	15,4	7,50	22,3	30,1

Проба	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn
Пр-33	10646	0,51	68,2	4545	1,63	5,30	35,2	12,6	2,96	13724	7626	1505	200	5601	18,6	10,5	26,8	45,8
Пр-34	12002	0,54	42,0	2143	1,73	7,08	59,1	15,7	1,50	13340	7616	441	166	5507	31,2	4,69	20,9	29,2
Пр-35	6842	0,52	50,6	2102	2,07	8,64	96,8	17,6	1,20	13765	6450	362	139	2886	35,8	6,77	14,0	27,1
Пр-36	8806	7,57	95,8	7595	1,73	9,56	53,8	24,0	8,46	12585	9038	2331	453	3068	54,6	104	32,3	51,4
Пр-37	5642	17,5	78,7	3122	2,19	11,2	54,4	24,5	6,15	13037	10044	297	385	5495	58,7	104	23,3	50,3
Пр-38	10727	1,29	1143	10058	2,15	5,74	32,1	14,4	6,59	12019	8680	3415	241	2348	21,0	15,3	43,4	44,7
Пр-39	17133	7,33	4144	11287	2,56	6,85	54,1	20,5	11,8	15101	9086	4383	278	11254	37,7	42,1	48,0	56,0
Пр-40	11050	7,39	2131	7756	2,26	6,70	57,2	20,6	5,44	15083	9272	2800	213	2406	41,4	37,2	29,8	49,2
Пр-41	17784	2,13	3928	8544	2,31	7,16	53,5	19,1	8,23	15432	9567	4366	301	4884	38,8	57,3	48,4	52,8
Пр-42	10803	0,51	37035	6314	1,97	7,84	54,2	20,7	6,78	14112	7728	548	201	28122	35,8	26,7	21,7	59,6
Пр-43	10754	0,54	579	11870	1,77	5,52	26,9	15,6	9,29	11351	10868	3555	272	14920	14,4	21,1	57,0	50,7
Пр-44	8289	3,89	658	8840	1,86	5,36	24,0	13,8	6,41	10634	11613	3155	246	3985	13,8	24,8	43,9	43,2
Пр-45	11601	0,55	584	10609	1,88	5,16	27,0	15,5	7,33	12013	11600	3949	301	4563	15,9	24,3	58,3	48,8
Пр-46	12312	9,58	2249	9849	1,97	5,59	23,9	14,1	6,89	11194	11007	3274	285	4710	14,0	29,5	55,0	44,0
Пр-47	12423	0,54	1820	4781	2,22	5,66	35,0	16,4	4,18	14711	7501	1440	204	10042	20,2	14,9	32,0	52,6
Пр-48	11655	0,51	3744	7437	2,10	10,4	81,2	32,5	2,89	14844	8234	2828	234	1148	39,4	16,2	38,9	38,0
Пр-49	7094	10,4	4182	6014	2,07	11,3	110	27,0	1,31	14279	7033	1243	194	4035	45,5	7,55	17,7	28,3
Пр-50	21958	5,37	2494	18833	3,11	9,95	88,0	28,2	8,72	18351	8597	5859	314	3802	37,3	18,7	81,6	44,4
Пр-51	9882	0,54	4341	5912	2,14	10,3	86,9	29,5	2,50	15016	7995	1798	208	1181	42,9	15,3	35,6	34,5
Пр-52	8501	1,48	3462	4852	2,62	6,70	36,9	22,4	1,37	16081	8547	2099	195	3461	16,3	16,6	28,7	49,2
Пр-53	9467	17,8	6764	5988	2,18	6,80	32,5	19,0	8,99	13437	8335	4375	296	4841	13,6	16,9	35,7	48,9
Пр-54	5473	0,50	21121	5739	1,61	4,02	25,4	29,3	4,94	11685	9121	417	118	4460	22,8	12,5	12,4	69,2
Пр-55	3816	19,4	23030	2318	1,39	4,03	23,6	25,4	5,13	10272	8348	45,0	112	4495	9,58	15,5	4,31	42,0
Пр-56	12150	0,53	334	11359	1,98	5,06	26,1	26,0	4,22	13352	8812	2514	203	326	12,2	13,1	38,3	84,3
Пр-57	4574	0,59	2919	518	1,51	2,42	18,6	64,3	1,62	9775	7177	126	116	972	11,1	18,3	3,64	59,5
Пр-58	1787	1,16	8831	4332	1,16	3,80	16,7	52,7	4,47	5986	7068	92,8	124	20395	9,69	4,07	3,73	74,9
Пр-59	5972	12,1	5705	8641	1,09	3,85	20,7	63,1	4,02	8471	7857	478	151	6501	10,4	12,4	10,1	92,9
Пр-60	11844	15,5	38677	4718	2,27	7,09	34,0	51,0	8,17	13290	8543	603	260	23007	25,4	18,8	47,9	58,2
Пр-61	16085	17,8	38105	6352	2,39	7,83	36,3	116	15,9	15079	8101	2461	334	28682	24,8	22,8	87,0	81,1
Пр-62	9574	3,95	36204	6452	1,83	7,36	31,6	252	5,34	14283	7708	527	241	25166	18,9	31,2	31,6	65,1
Пр-63	17697	1,99	38412	12229	2,00	6,25	30,2	32,4	13,1	13272	8521	1671	230	19274	12,2	17,0	45,2	80,5
Пр-64	14553	0,56	1036	14119	2,24	3,97	25,2	32,0	6,74	13434	9913	3413	228	1889	15,1	13,1	44,0	60,5

Табела 19. Дескриптивна статистика за вредностите за содржините на елементите во примероци на прав од поткровни греди
(вредностите за содржините се дадени во mg kg^{-1})

Елемент	n	Dis.	X_a	X_g	Md	min	max	P_{10}	P_{90}	s	CV	A	E
Al	64	N	11040	10292	10886	1787	21957	6407	16085	3797	34,4	0,26	0,39
As	64	log	11,3	8,34	9,58	1,16	51,6	2,13	18,8	9,29	82,2	-0,29	-1,42
Ba	64	log	4635	361	146	3,95	38676	24,2	21121	10533	227	0,43	-0,83
Ca	64	N	6049	4681	5950	342	18833	1380	10609	3624	59,9	0,79	1,30
Cd	64	log	2,02	1,97	1,98	1,09	3,11	1,39	2,64	0,46	22,8	-0,24	-0,07
Co	64	log	6,26	5,95	5,63	2,42	11,3	4,03	9,95	2,10	33,6	0,19	0,05
Cr	64	log	38,7	34,8	31,1	16,7	110	23,8	78,1	21,3	55,2	1,19	0,80
Cu	64	log	52,1	33,4	26,8	10,9	415	15,5	116	75,8	142	1,51	2,18
Li	64	log	4,82	3,98	4,10	1,20	15,9	1,61	8,72	3,09	64,1	-1,31	1,48
Fe	64	N	11966	10525	13228	1131	18350	5986	16080	4120	34,4	0,10	-0,34
K	64	N	8846	8741	8613	5560	11612	7161	10876	1362	15,4	0,02	-0,79
Mg	64	log	1321	642	715	24,6	5859	94,3	3414	1399	106	-0,43	-0,66
Mn	64	log	211	201	195	113	454	143	302	70,4	33,3	0,40	-0,17
Na	64	log	6846	5024	4784	326	28682	2348	15810	6336	92,5	-0,24	1,95
Ni	64	log	23,1	20,2	17,2	8,94	58,7	11,5	41,4	12,5	54,3	0,43	-1,11
Pb	64	log	28,8	21,4	20,4	3,12	121	7,49	53,3	23,9	83,1	-0,20	-0,07
Sr	64	log	36,1	28,4	32,1	3,64	141	10,3	60,9	25,2	69,8	-0,74	0,92
Zn	64	log	50,9	48,7	49,5	21,4	92,9	34,3	72,9	15,1	29,8	-0,20	0,11

n – број на мерења; Dis. - дистрибуција (log-lognormal, N-normal); X_a – аритметичка средина; X_g – геометриска средина; Md - медијана; min - минимум; max - максимум; P_{10} - 10 перцентили; P_{90} - 90 перцентили; s – стандардна девијација; CV - коефициент на варијанца; A - skewness; E – kurtosis.

Табела 20. Матрица на коефициенти на корелација

Al	1,00																		
As	0,34	1,00																	
Ba	0,29	0,75	1,00																
Ca	0,28	-0,03	0,28	1,00															
Cd	0,66	-0,17	0,11	0,18	1,00														
Co	0,67	0,33	0,59	0,32	0,76	1,00													
Cr	0,52	-0,17	0,02	0,33	0,67	0,64	1,00												
Cu	-0,01	-0,06	0,17	0,06	0,26	0,39	-0,11	1,00											
Li	0,70	0,57	0,57	0,44	0,29	0,51	0,31	-0,23	1,00										
Fe	0,67	-0,10	0,13	0,14	0,92	0,77	0,63	0,36	0,22	1,00									
K	0,24	-0,12	-0,44	-0,27	-0,02	-0,14	0,24	-0,41	-0,06	0,07	1,00								
Mg	0,42	-0,20	0,05	0,74	0,45	0,46	0,72	-0,18	0,53	0,31	0,06	1,00							
Mn	0,66	0,35	0,60	0,30	0,59	0,78	0,57	-0,08	0,69	0,49	-0,14	0,57	1,00						
Na	0,12	0,81	0,89	0,09	-0,08	0,43	-0,11	0,13	0,54	-0,09	-0,44	-0,04	0,48	1,00					
Ni	0,36	-0,28	-0,10	0,05	0,74	0,48	0,82	-0,20	0,13	0,69	0,12	0,46	0,48	-0,20	1,00				
Pb	0,03	-0,44	-0,19	0,11	0,30	0,08	0,19	0,18	0,08	0,36	0,09	0,18	-0,12	-0,27	0,23	1,00			
Sr	0,69	0,24	0,46	0,20	0,72	0,70	0,43	-0,06	0,72	0,66	-0,08	0,45	0,83	0,33	0,53	0,19	1,00		
Zn	-0,06	0,38	0,59	0,49	-0,16	0,12	-0,18	0,20	0,34	-0,16	-0,77	0,05	0,20	0,56	-0,23	-0,21	0,12	1,00	
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	

Фактор 1 (Ca, Li, Mg, Mn, Sr) претставува геохемиска асоцијација на елементите односно тој претставува геоген фактор (сл. 38). Нивното потекло е резултат на природните појави, како што е носењето на фината прашина од површинските слоеви на почвата со ветровите. Овие елементи се среќаваат како микроелементи во животната средина. Содржината на овие елементи е променлива и најчесто не е поврзана со антропогено влијание на нивната содржина во околината. Високата вредност за варијанцата (31 %), се должи на нивната варијабилна содржина во околината.

Фактор 2 (Co, Cr, и Ni) асоцира геогени елементи (сл. 39). Оваа факторна група е поврзана со литогенезата. Ниската вредност на варијанцата се должи и на релативната воедначеност на податоците без изразени екстремни вредности. Висока вредност на оптоварување за овој фактор има елементот Cd (0,51) кој е застапен помеѓу фактор 2 и фактор 3. Највисоки содржини на оваа факторна група се наоѓаат во област на неогени дацити, андезити и пирокластити.

Фактор 3 (As, Cu и Pb) асоцира геохемиска група на елементи чие појавување е како резултат на антропогени активности (сл. 40). За оваа факторна група висока вредност на оптоварување има и елементот Cd (0,47), кој исто така се јавува заради присуството на рудникот. Фината прашина од рудничката јаловина и отворениот коп на рудникот, континуирано е носена и распространувана со ветровите, таложена во средината. Ова го потврдуваат и високите вредности за содржините на овие елементи во правта од поткровни греди.

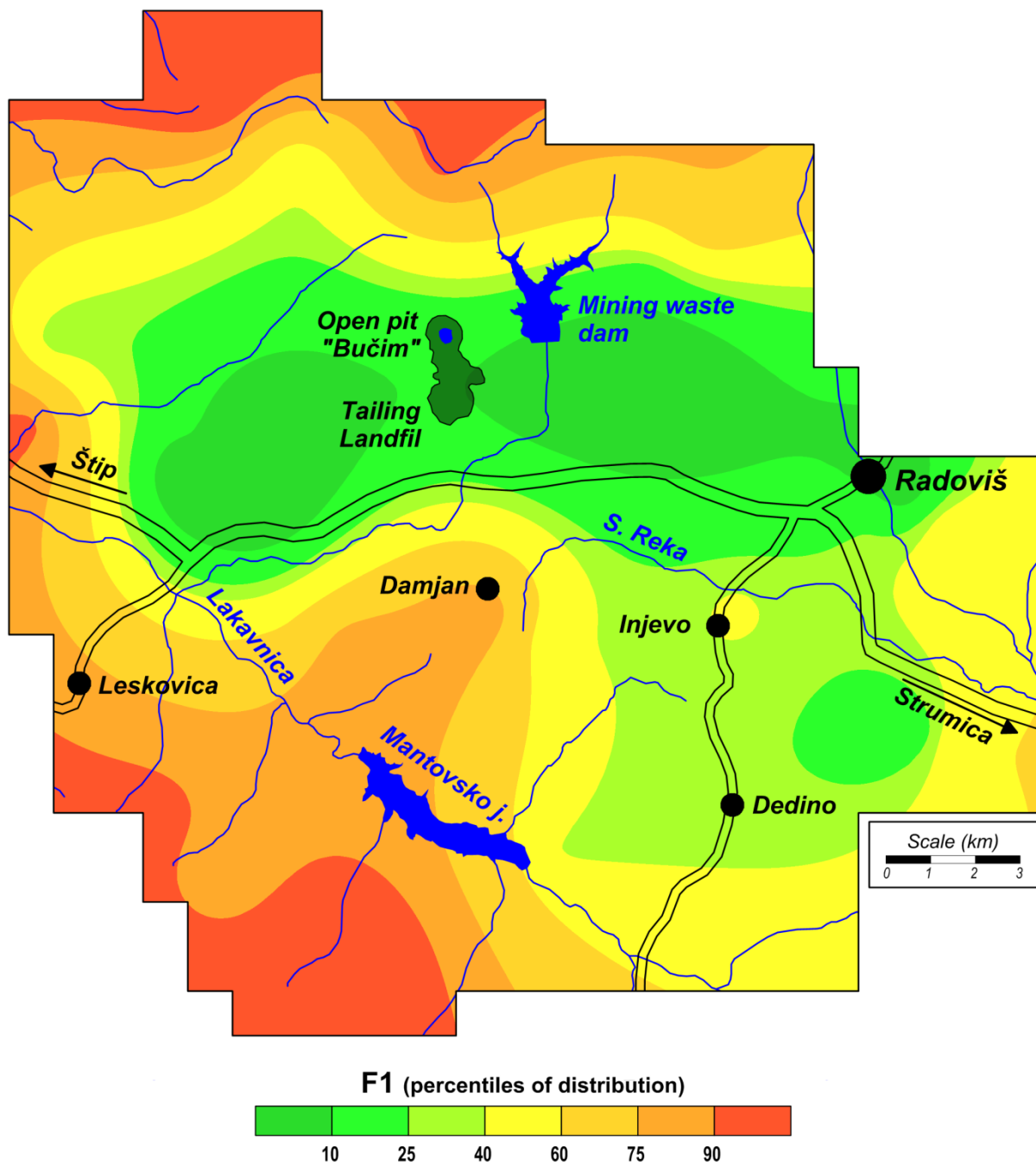
Од спроведениот мониторинг со примероци од прав од поткровни греди, како антропогена група на елементи се асоцираа елементите As, Cu, Pb, Cd. Овие елементи во високи содржини се воведени во животната средината со активностите кои се спроведуваат во рудникот. Максималните вредности за содржината на овие елементи беа добиени од примероци прав од поткровни греди од куќите во селата Бучим и Тополница, кои се наоѓаат во непосредна близина на рудникот. Овие примероци беа издвоени од останатите примероци во испитуваното подрачје. Добиеани беа следниве вредности за медијаните се: As, 21 mg kg⁻¹; Cd, 2,8 mg kg⁻¹; Cu, 180 mg kg⁻¹; Pb, 76 mg kg⁻¹. Овие вредности за медијаните значајно се разликуваат во однос на соодветните вредности за примероците прав од поткровни греди од целото испитувано подрачје (As, 10 mg kg⁻¹; Cd, 2.0 mg kg⁻¹; Cu, 27 mg kg⁻¹; Pb, 20 mg kg⁻¹). Значајна разлика за вредностите за медијаната за Cd нема, но за елементите As Cu и Pb постои разлика со фактор на зголемување 2, 4 и 9 пати, соодветно.

Табела 21. Матрица на оптоварување на доминантните ротирани фактори ($F > 0,60$)

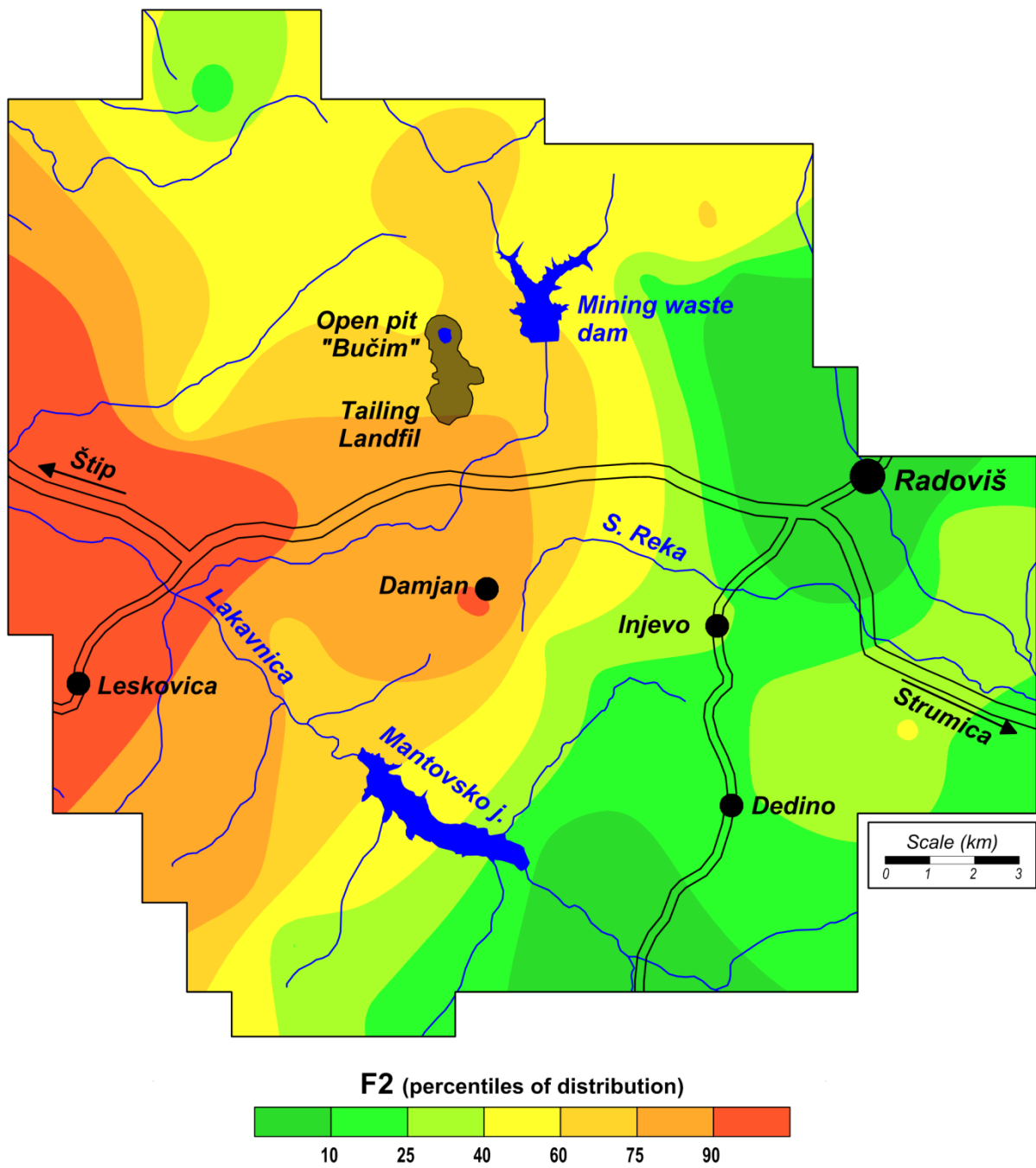
	F1	F2	F3	Com
As	-0,08	-0,06	0,78	62
Ca	0,80	-0,03	-0,09	70
Cd	0,27	<u>0,51</u>	<u>0,47</u>	67
Co	0,04	0,89	0,09	89
Cr	-0,07	0,90	-0,23	89
Cu	-0,18	-0,07	0,70	57
Li	0,81	-0,18	0,04	80
Mg	0,78	0,21	-0,22	79
Mn	0,76	0,34	0,11	80
Ni	0,19	0,85	0,04	65
Pb	0,27	0,09	0,70	81
Sr	0,72	0,11	0,19	66
Var	31,26	19,38	16,33	66,98

F1, F2, F3 - Оптоварување на фактори; Var - Варијанца (%); Com - Комуналност (%)

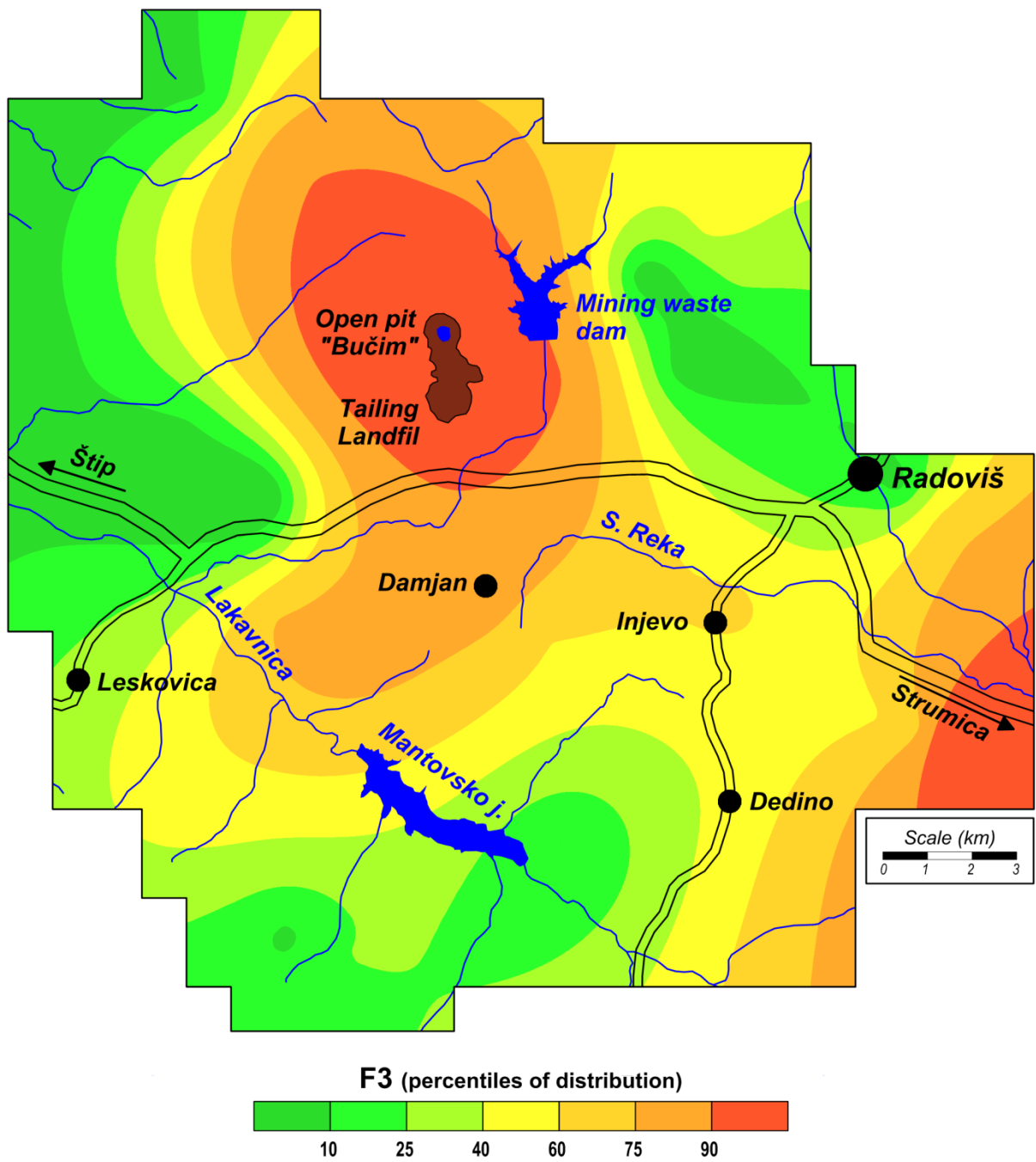
Мониторингот со примероци на прав од поткровни греди овозможува подолготрајно следење на распространувањето на фината прашина и нејзиното наталожување во населени места. На овој начин се следи непосредната изложеност на луѓето на содржините на овие тешки метали за еден подолг период (50-100 години). Просторната распределба потврдува дека дистрибуција на овие тешки метали во високи содржини преку прашина не засегнува подалечни подрачја од рудникот. Високи содржини на овие елементи се утврдени во примероците од прав од поткровните греди во селата Бучим и Тополница. Просторната распределба на трите фактори е претставена на сл. 38, 39 и 40. За подобра прегледност, просторната распределба е направена за сите елементи поединечно, како и за оние кои не се опфатени со факторната анализа (сл. 41-59).



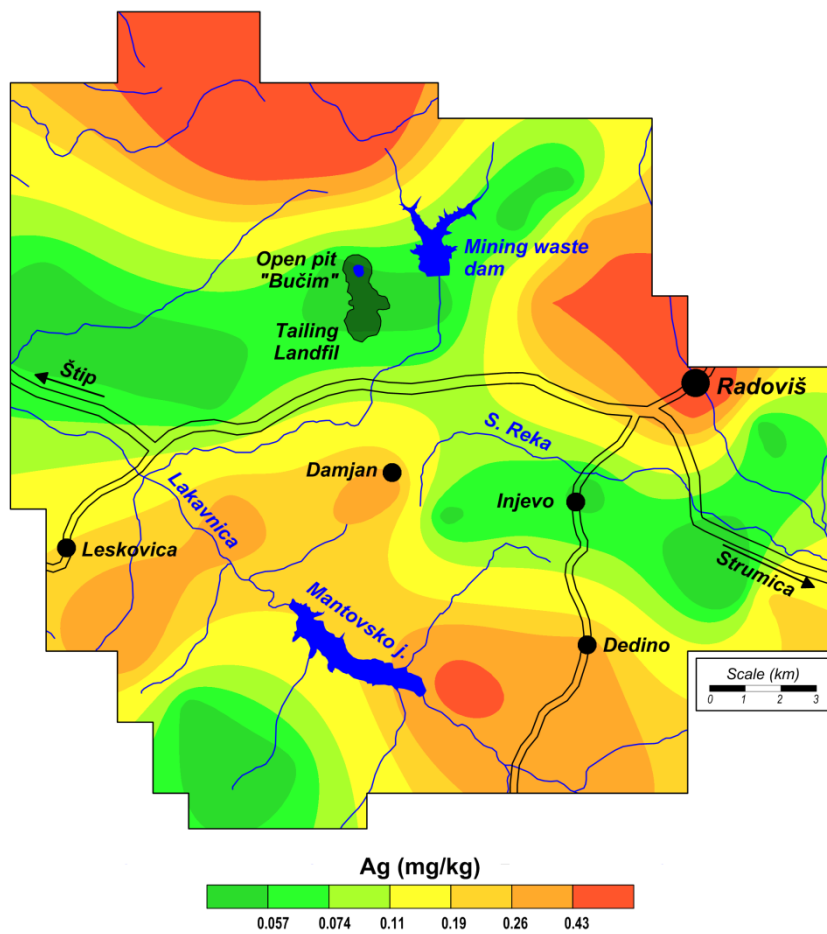
Сл. 38. Просторна распределба на вредностите за фактор 1 (Ca, Li, Na, Mn, Sr)



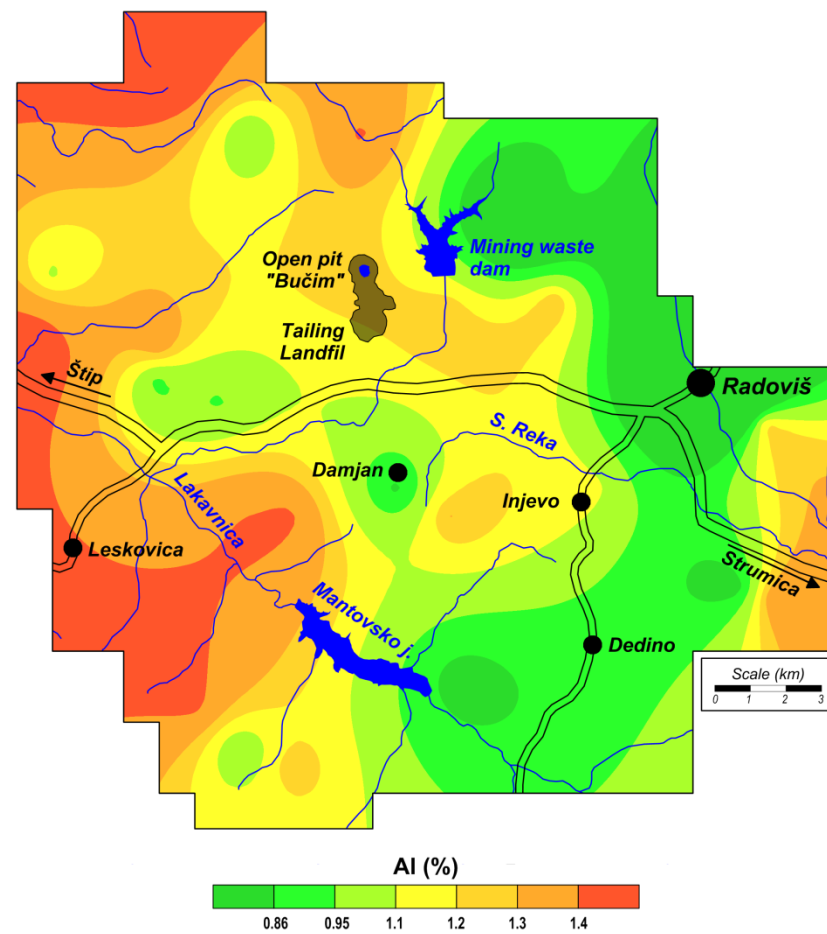
Сл. 39. Просторна распределба на вредностите за фактор 2 (Co, Cr, Ni)



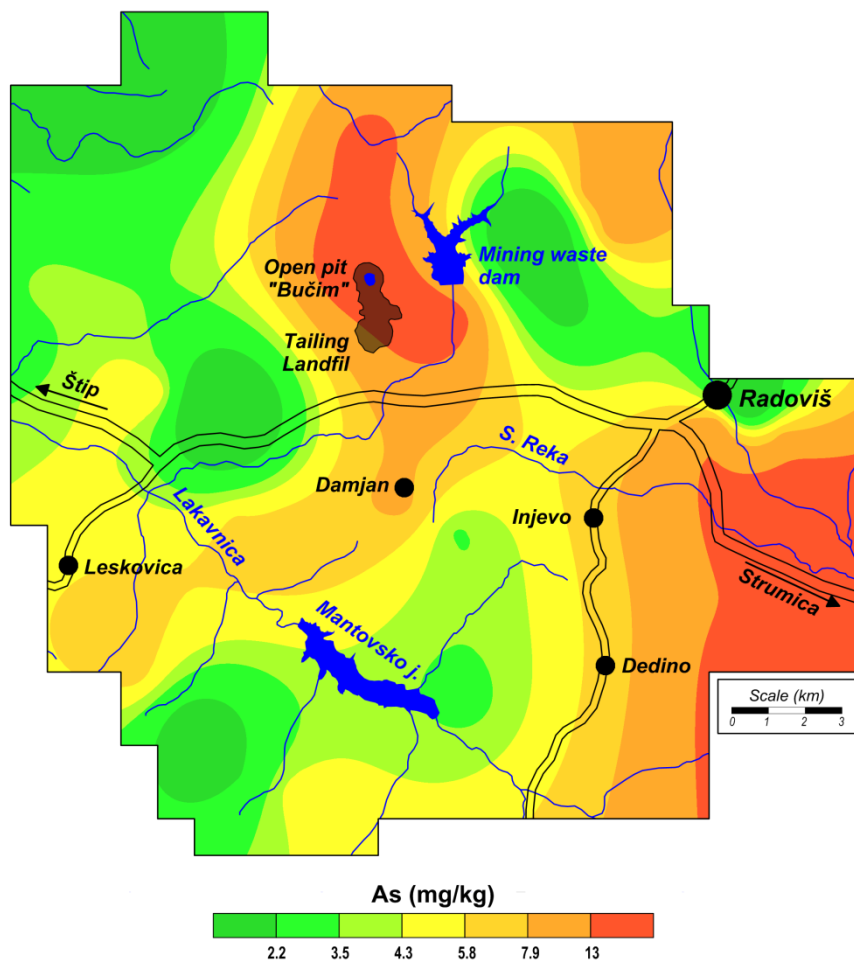
Сл. 40. Просторна распределба на вредностите за фактор 3 (As, Cu, Pb)



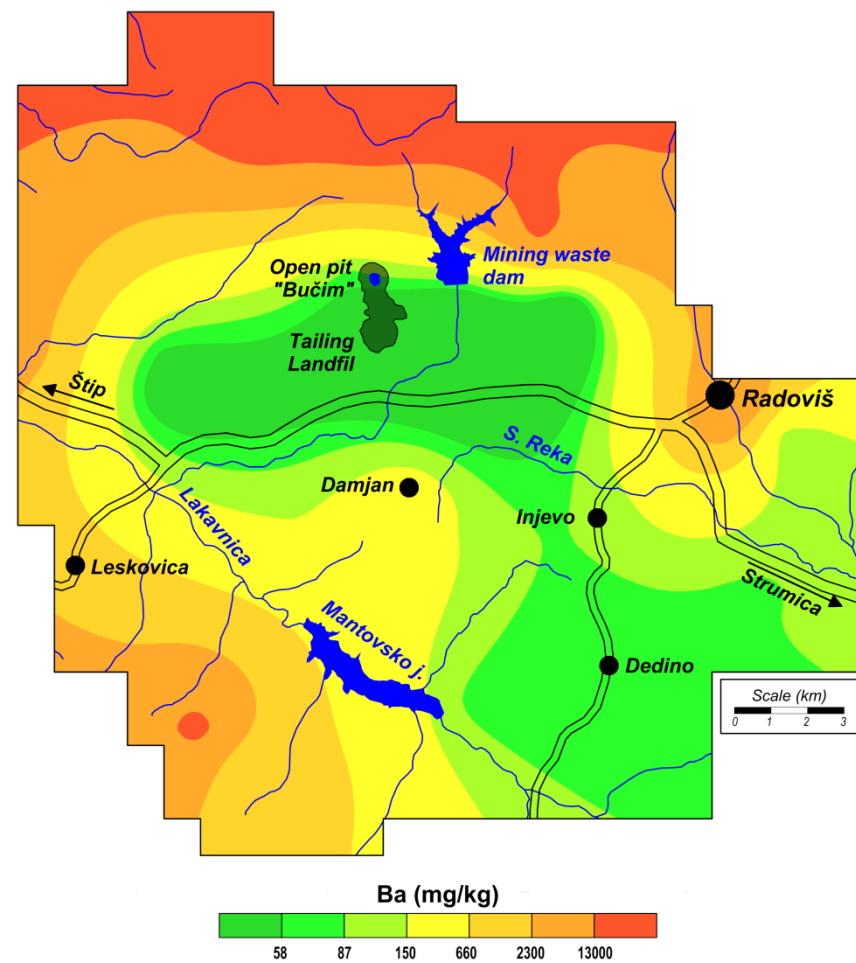
Сл. 41. Просторна распределба на сребро во прав од поткровни греди



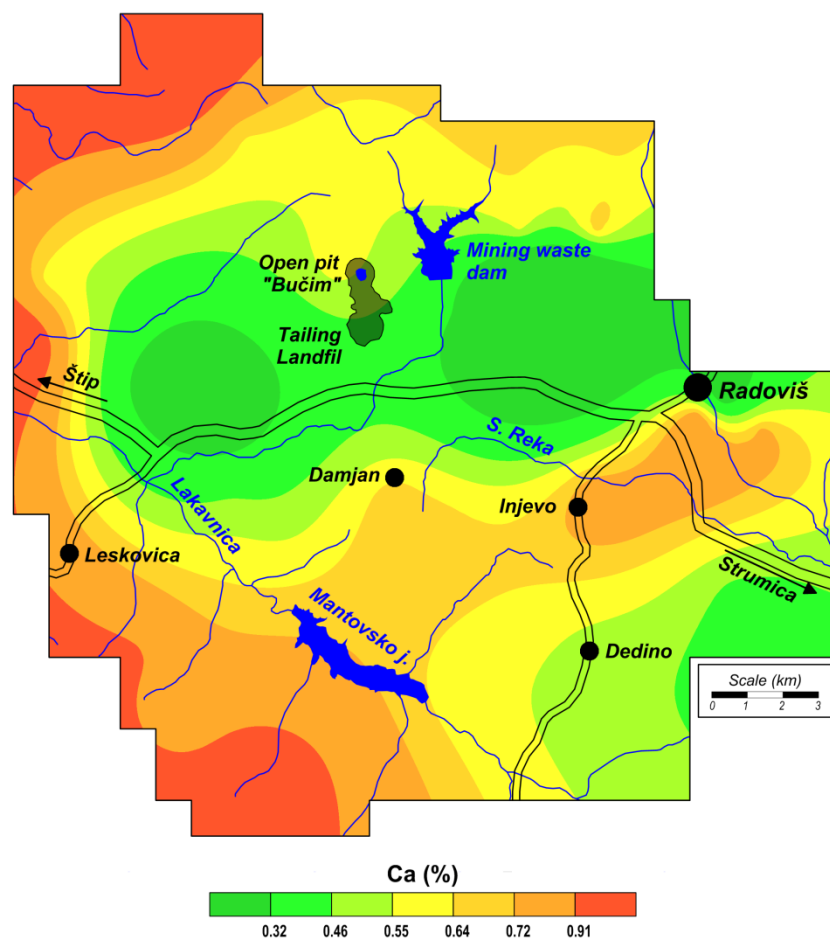
Сл. 42. Просторна распределба на алуминиум во прав од поткровни греди



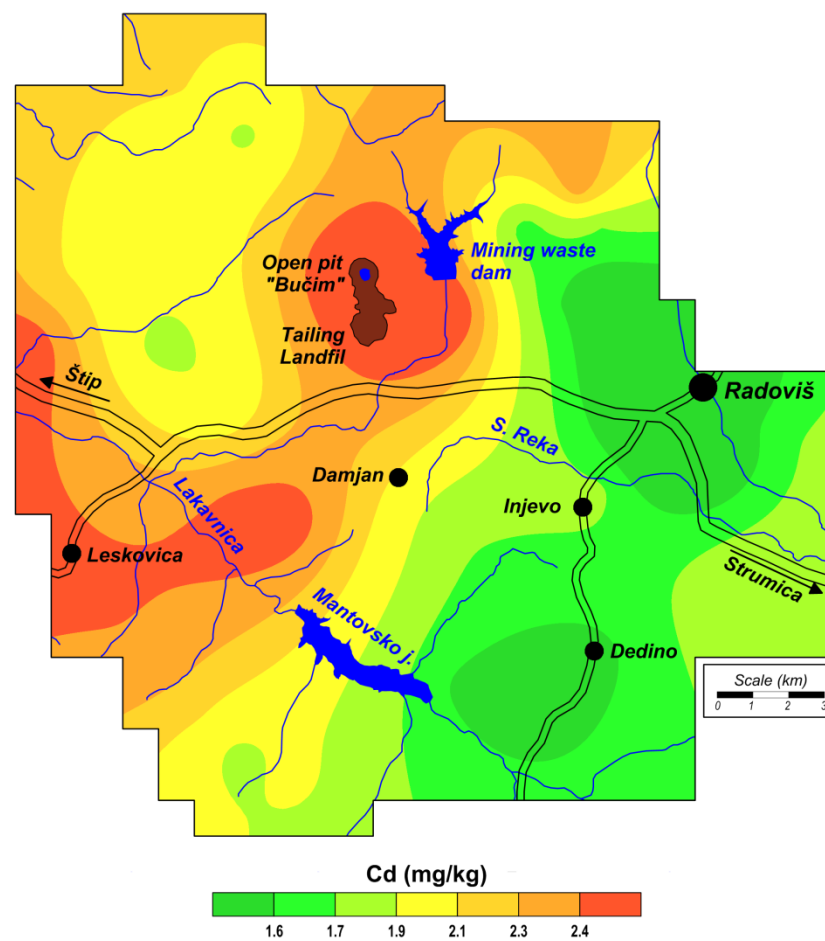
Сл. 43. Просторна распределба на арсен во прав од поткровни греди



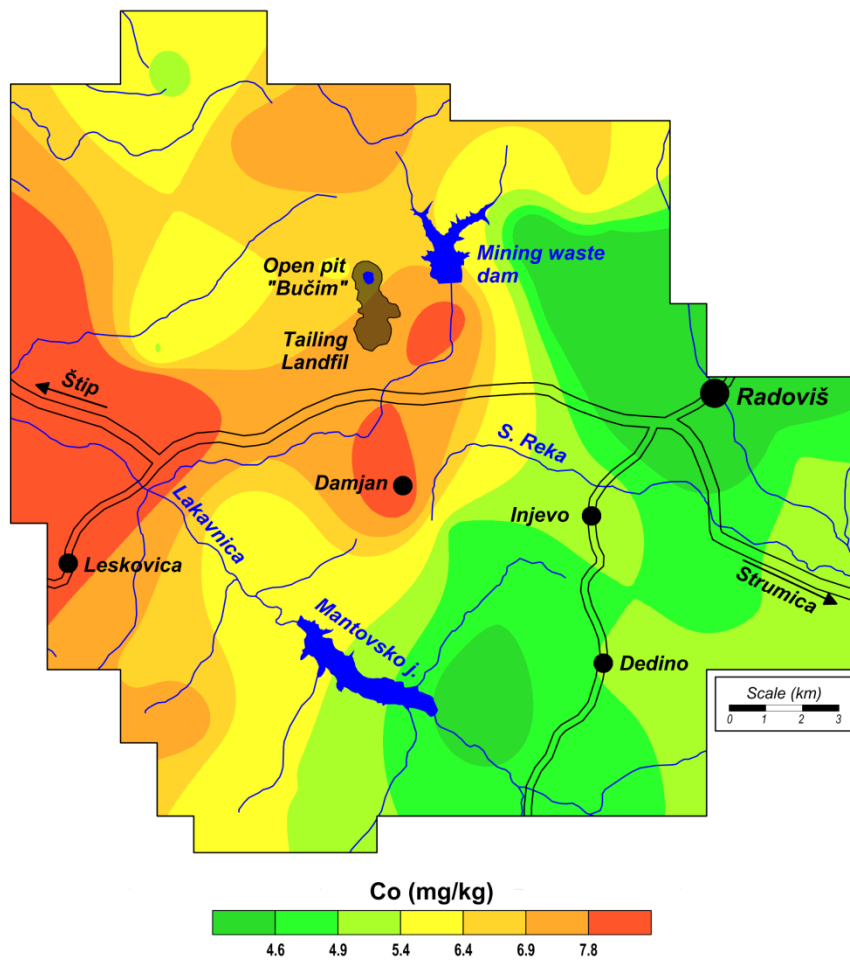
Сл. 44. Просторна распределба на бариум во прав од поткровни греди



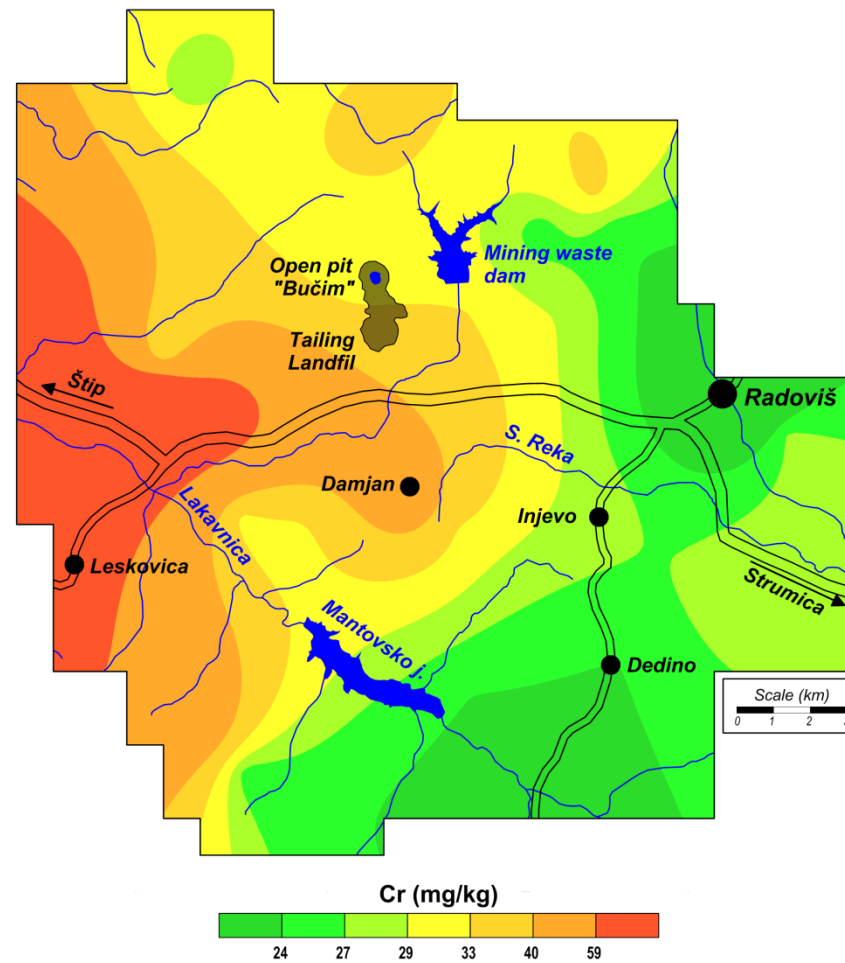
Сл. 45. Просторна распределба на калциум во прав од поткровни греди



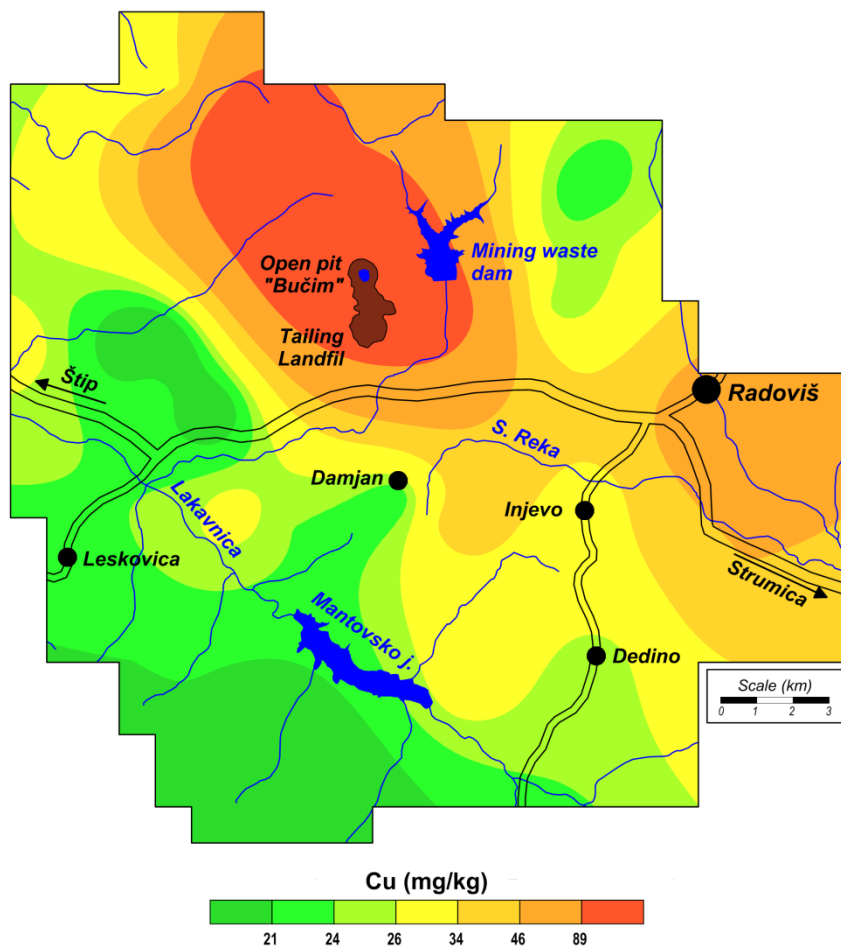
Сл. 46. Просторна распределба на кадмиум во прав од поткровни греди



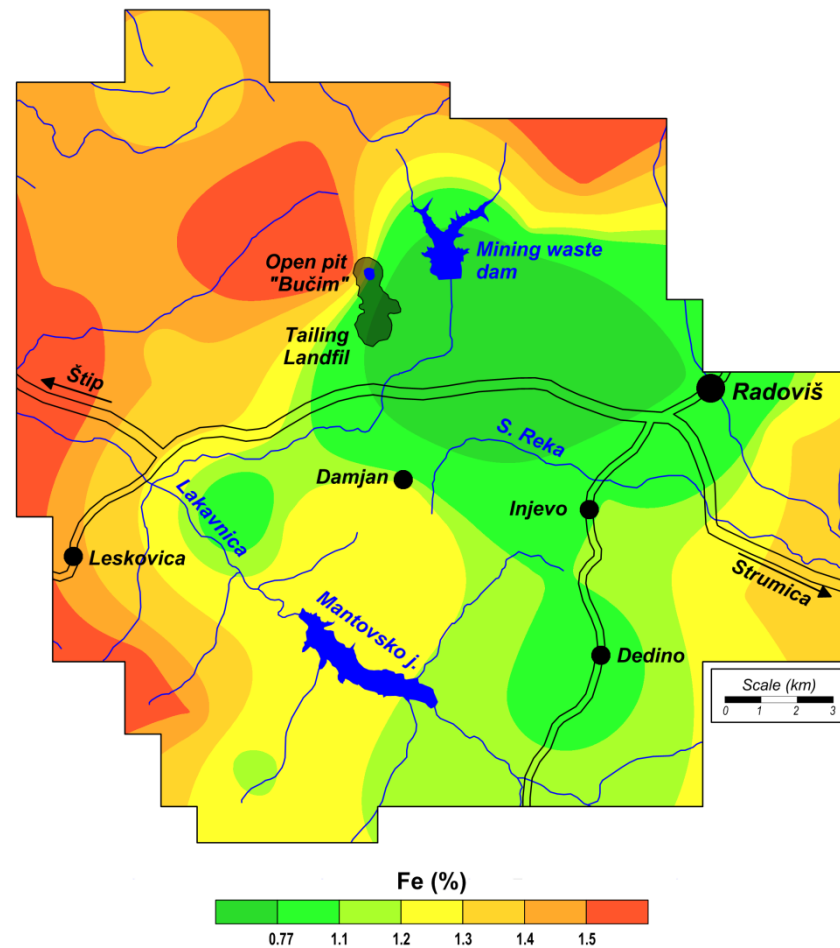
Сл. 47. Просторна распределба на кобалт во прав од поткровни греди



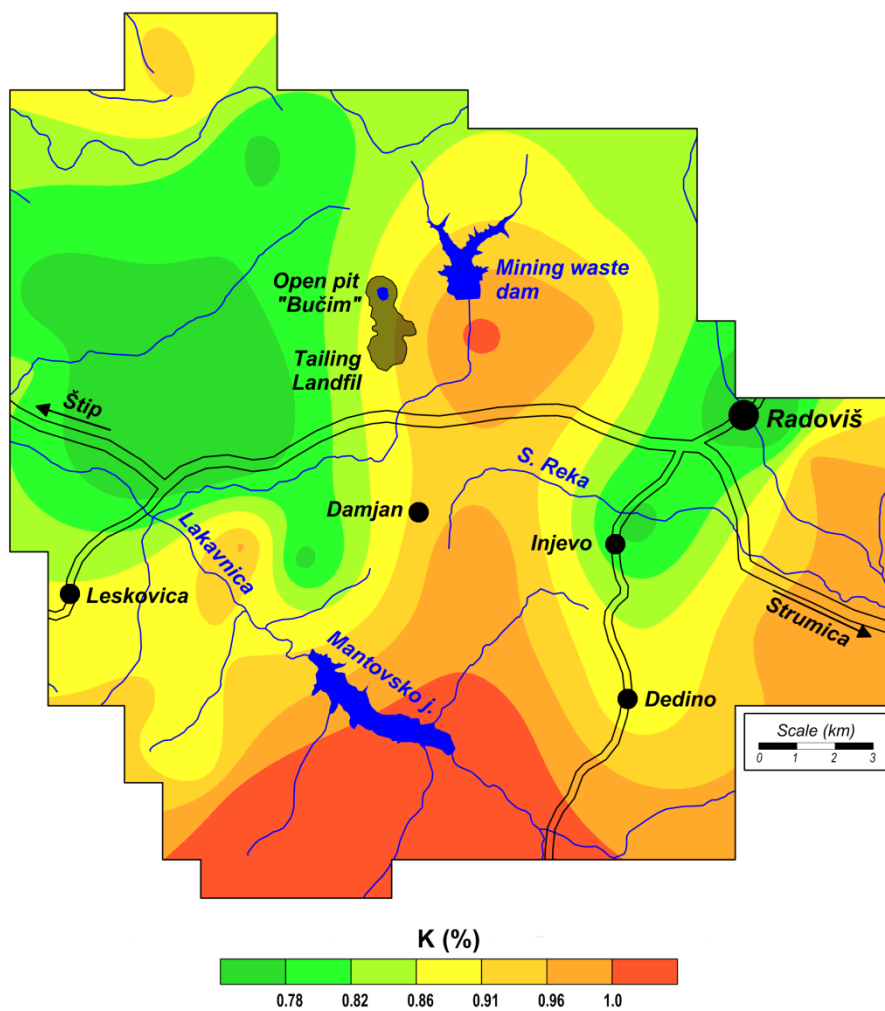
Сл. 48. Просторна распределба на хром во прав од поткровни греди



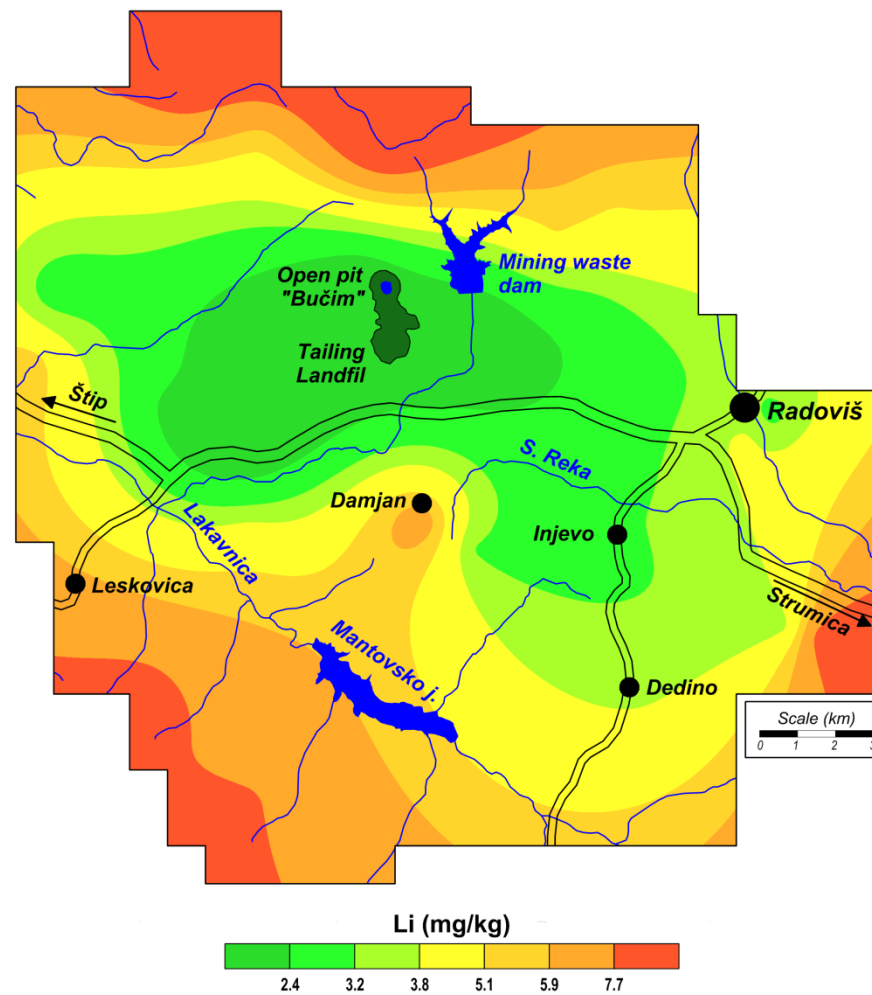
Сл. 49. Просторна распределба на бакар во прав од поткровни греди



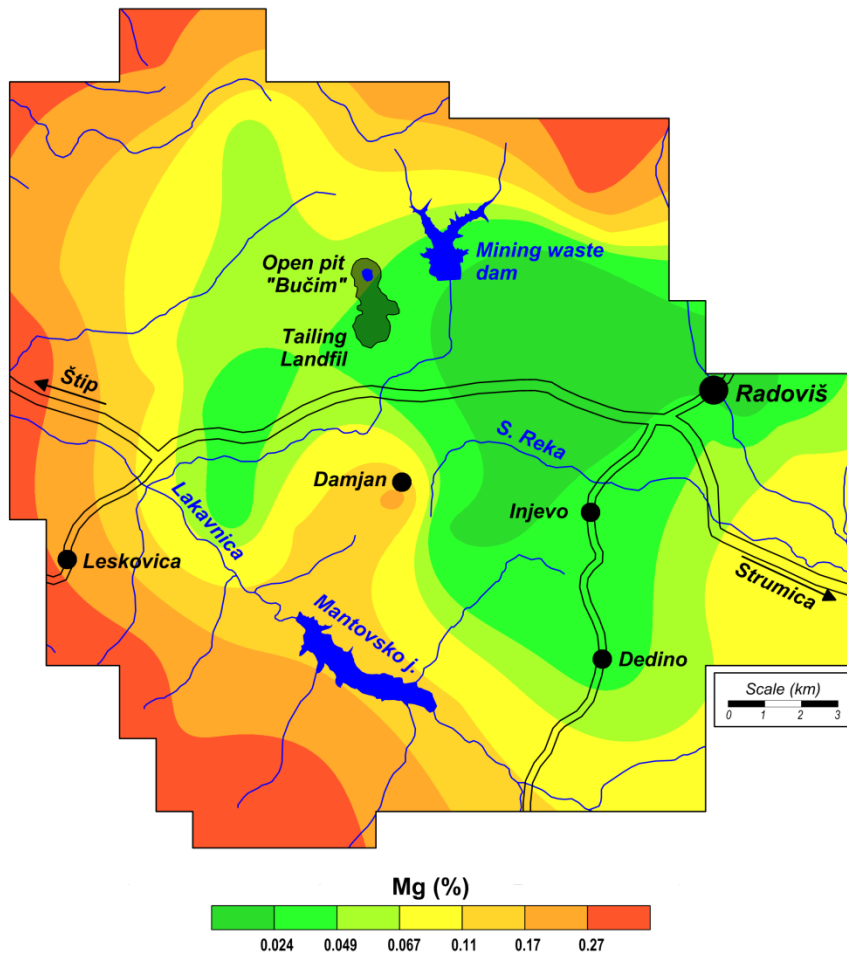
Сл. 50. Просторна распределба на железо во прав од поткровни греди



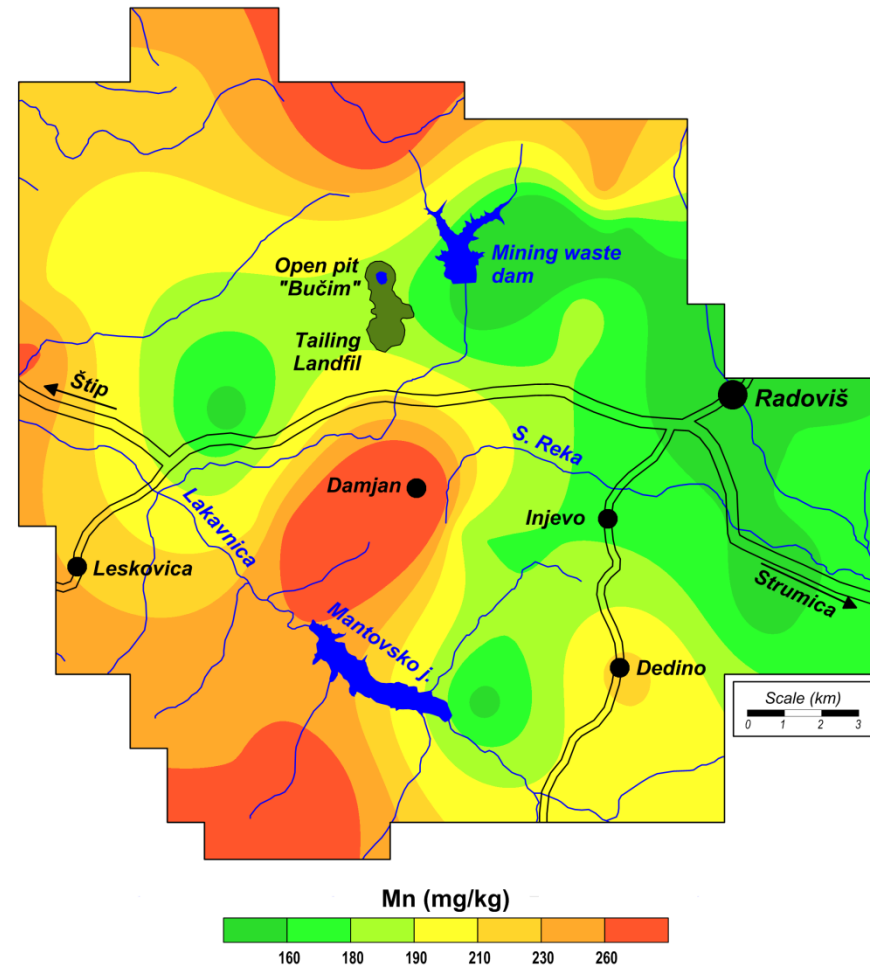
Сл. 51. Просторна распределба на калиум во прав од поткровни греди



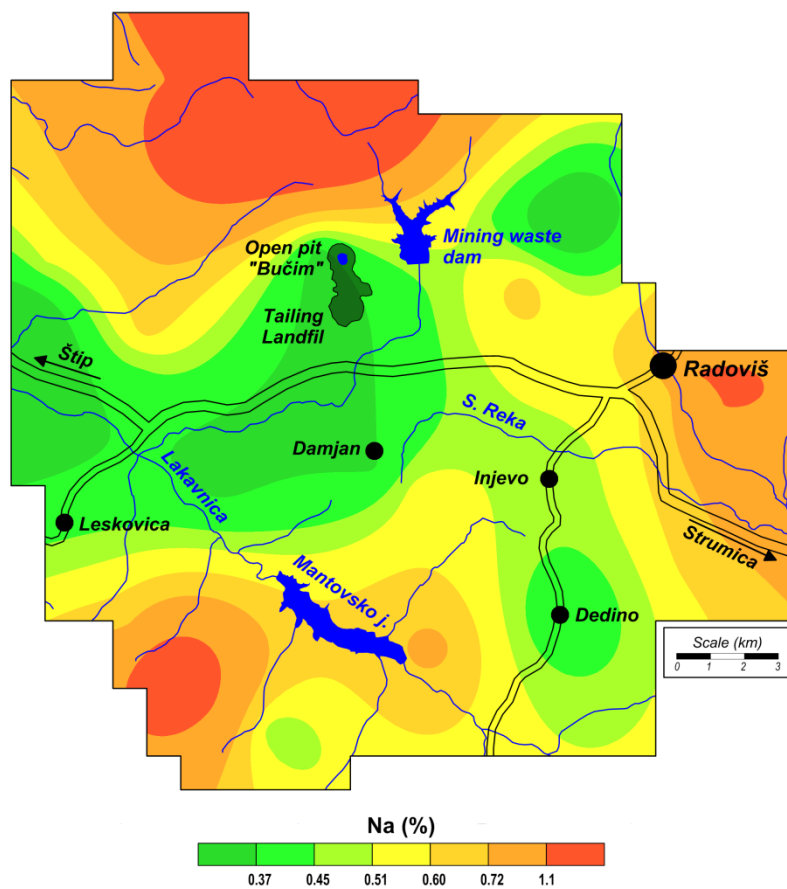
Сл. 52. Просторна распределба на литиум во прав од поткровни греди



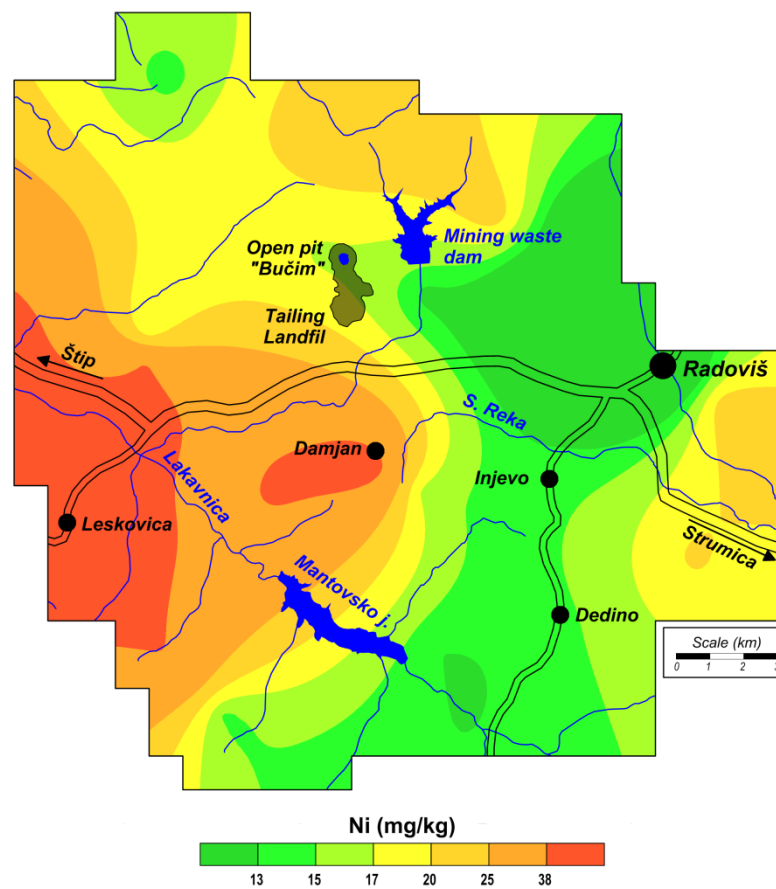
Сл. 53. Просторна распределба на магнезиум во прав од поткровни греди



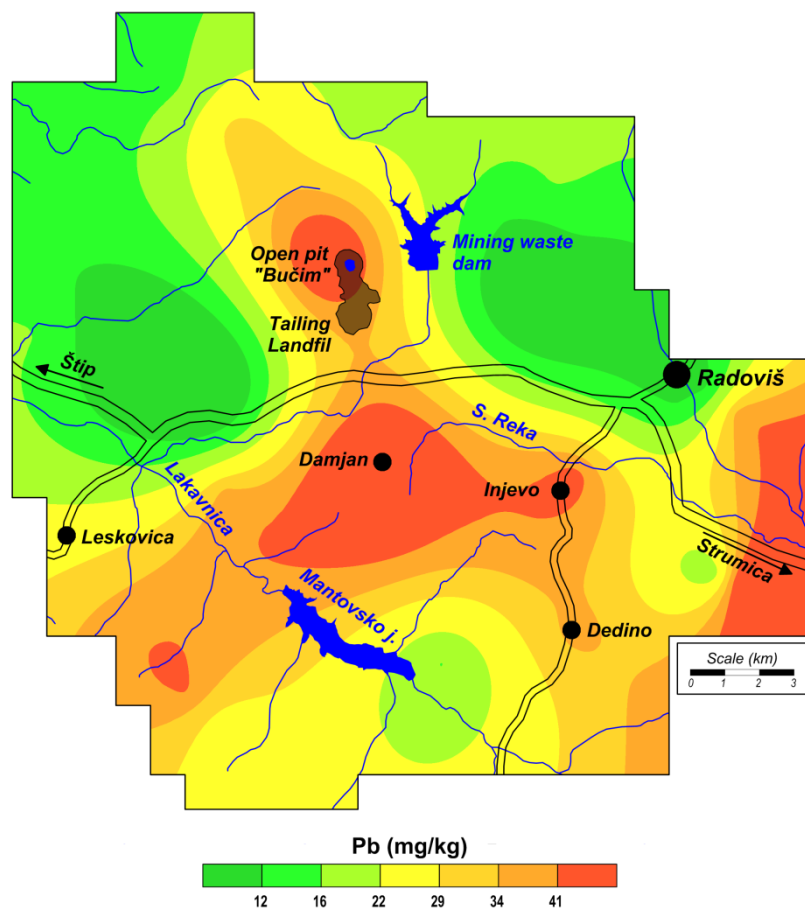
Сл. 54. Просторна распределба на манган во прав од поткровни греди



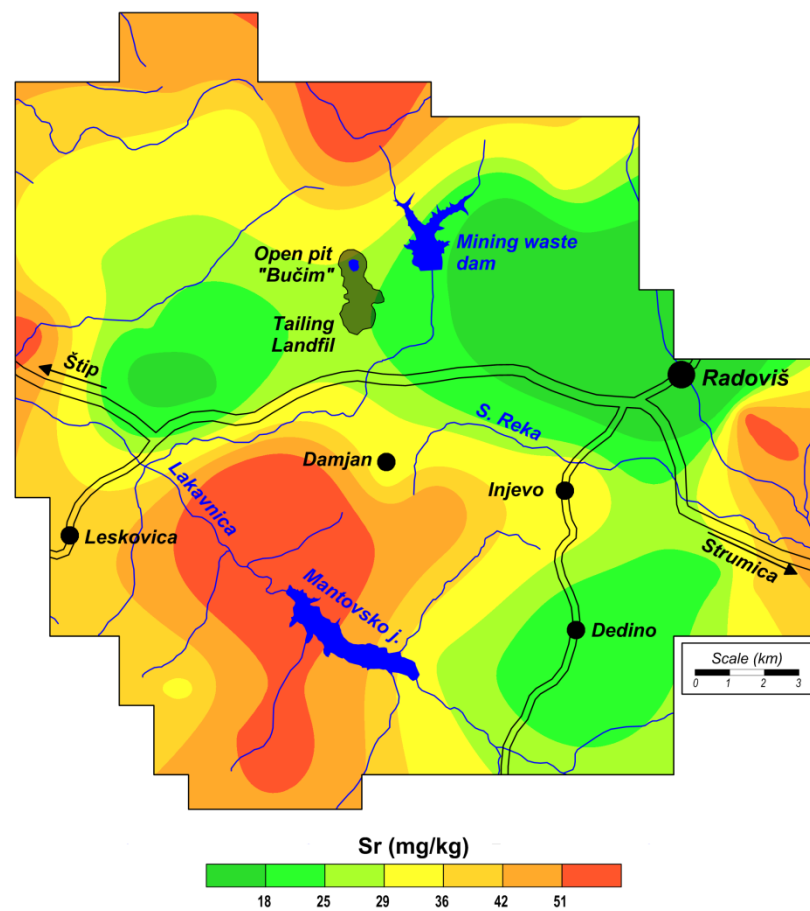
Сл. 55. Просторна распределба на натриум во прав од поткровни греди



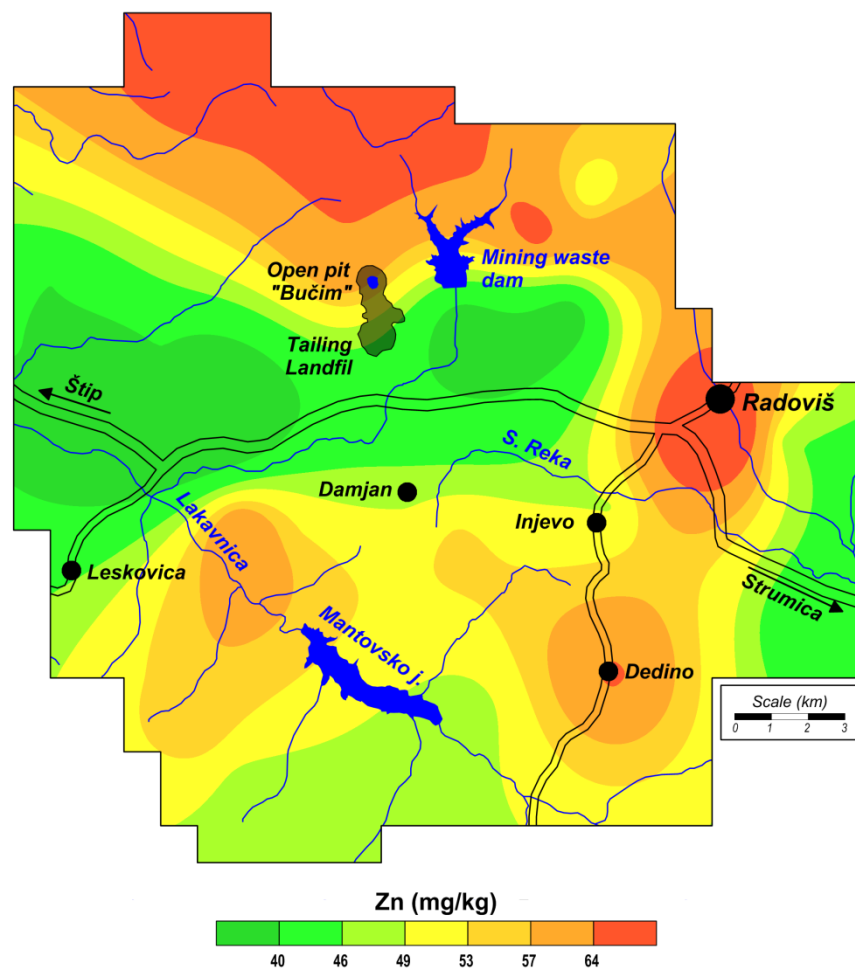
Сл. 56. Просторна распределба на никел во прав од поткровни греди



Сл. 57. Просторна распределба на олово во прав од поткровни греди



Сл. 58. Просторна распределба на стронциум во прав од поткровни греди



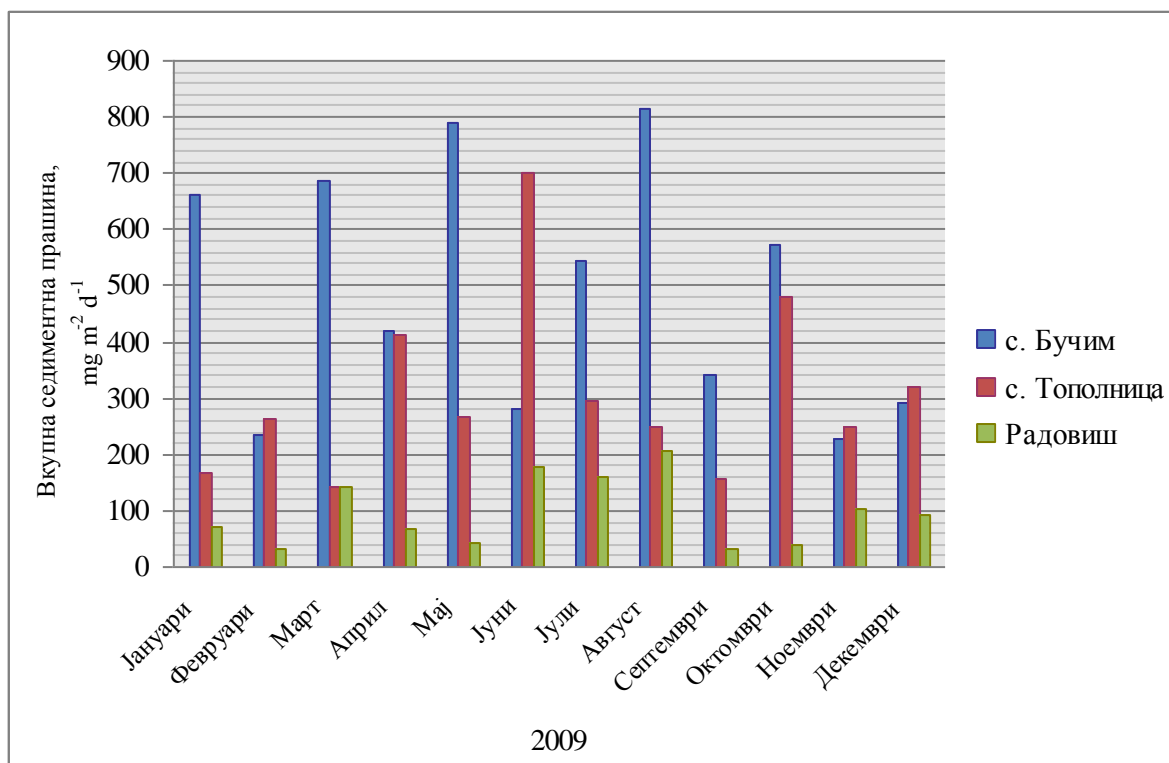
Сл. 59. Просторна распределба на цинк во прав од поткровни греди

5.4. Мониторинг со примероци на седиментна прашина

Вкупната депозиција на седиментна прашина е многу корисен механизам за следење на судбината на антропогено воведените елементи во атмосферата [65, 66]. Цврстите и течните честички од атмосферата, се таложат во животната средина и доведуваат до нејзино загадување. Фина прашина со висока содржина на тешки метали се создава како резултат на изложеноста на површинскиот коп, рудничката и флотационата јаловина на воздух и ветровите се дистрибуира низ просторот.

Со цел да се утврди дневната количина на фината прашина која се содржи во воздухот, собирани се примероци на седиментна прашина. На три локации во испитуваното подрачје беа поставени седиментатори за собирање на седиментна прашина (сл. 15). На крајот на секој месец, во текот на една година се следеше вкупната количина на седиментна прашина што се содржи во воздухот. Во сите месечни примероци на седиментна прашина беше одредена содржината на 23 елементи. Добиените вредности за сите елементи се дадени во Табелите 22-24 за сите три места с. Бучим, с. Тополница и Радовиш, соодветно.

Вкупната количина на седиментна прашина која дневно се распространува во воздухот е претставена на сл. 15. Од добиените резултати јасно е видно дека голема количина на седиментна прашина дневно се распространува во околината на с. Бучим, над максимално дозволената количина на седиментна прашина ($300 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Во месеците февруари, јуни, ноември и декември се распространуваат помали количини на прашина. На почетокот на годината (периодот од јануари до февруари) рудничките активности беа поставени во мирување заради падот на цената на бакарот. Ваквото запирање на рударските активности за еден краток период укажуваат на влијанието на рударските активности на количината на фината прашина која се распространува во воздухот. Максимална вредност од $815 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ е утврдена за месец август за с. Бучим тоа е највисока вредност за количината на седиментна прашина во однос на останатите две места. Годишната просечна вредност за вкупната содржина на седиментна прашина во воздухот во околината на с. Бучим изнесува $489 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, за с. Тополница таа е $309 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ а за Радовиш изнесува $97 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Овие вредности укажуваат дека околината на с. Бучим и населението кое се наоѓа во непосредна близина на рудникот е изложено на високи количини на прашина во воздухот. Пониска вредност е добиена за количина на седиментна прашина во воздухот за с. Тополница, додека за Радовиш е добиена многу пониска вредност во однос на претходните две (сл. 60).



Сл. 60. Вкупна содржина на седиментна прашина

Табела 22. Вкупна количина на седиментна прашина од с. Бучим (во mg kg^{-1})

Вкупна прашина, $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Јануари	Февруари	Март	Април	Мај	Јуни	Јули	Август	Септември	Октомври	Ноември	Декември
	662	236	688	418	790	281	544	815	343	574	226	293
As	5,40	9,99	5,46	13,3	5,01	10,4	4,12	5,30	3,79	5,63	3,48	5,88
Al	1797	1871	954	1357	243	1159	792	1547	742	1426	1185	1472
B	258	289	41,7	67,6	8,91	564	68,1	115	220	187	1427	947
Ca	99493	219307	115852	161692	17420	82867	36812	32125	55428	41074	126564	146449
Cd	1,62	2,10	1,82	1,46	0,23	0,75	0,81	0,83	1,31	1,31	1,27	1,52
Co	3,62	5,12	2,52	3,37	0,71	3,33	1,87	3,73	1,23	3,31	2,13	3,16
Cr	4,19	7,78	3,24	3,99	0,96	4,27	3,17	5,91	2,32	5,45	5,47	4,28
Cu	134,2	317	248	275	119	159	85,3	133	111	159	107	155
Fe	2372	3397	1861	2479	504	2288	1429	3150	1360	2856	1126	2810
K	2782	4535	1184	4220	12490	41071	7974	7387	15307	9940	47122	6107
Li	1,85	2,01	1,07	2,12	0,27	1,28	1,17	1,19	0,75	0,87	1,15	1,20
Mg	4499	6252	4132	4559	1520	6437	3377	3132	3615	3144	8459	5146
Mn	119	178	122	133	50,8	147	129	153	101	459	73,3	128
Mo	2,73	4,38	2,78	0,88	1,31	6,91	1,36	4,29	0,95	4,98	5,31	4,36
Na	3922	3883	1123	2047	1160	3420	715	619	1332	845	9218	3651
Ni	8,85	12,3	7,08	6,22	2,81	9,86	6,81	7,35	4,0	6,38	5,39	14,2
Pb	37,6	56,7	31,7	37,8	12,2	27,5	14,9	23,9	13,8	21,0	19,8	28,6
Sr	729	888	678	549	71	179	95	101	187	150	419	457
V	6,17	6,94	3,18	5,60	2,31	6,65	4,51	8,24	2,81	7,43	5,39	5,24
Zn	994	1045	1043	640	92,5	250	137	146	138	185	178,6	367,9

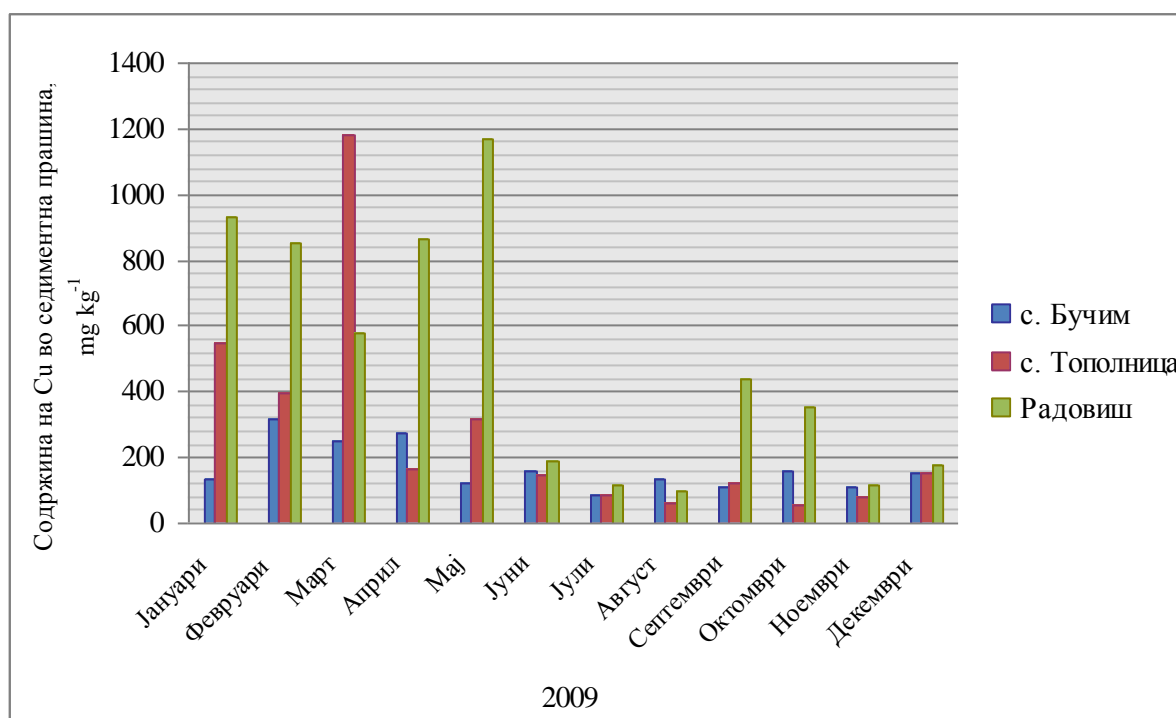
Табела 23. Вкупна количина на седиментна прашина од с. Тополница (во mg kg⁻¹)

Вкупна прашина, mg m ⁻² d ⁻¹	Јануари	Февруари	Март	Април	Мај	Јуни	Јули	Август	Септември	Октомври	Ноември	Декември
	167	262	143	411	268	699	296	250	155	481	247	320
As	5,98	4,92	11,1	3,06	3,99	5,02	2,33	2,82	2,57	2,06	1,69	4,64
Al	2370	2216	5776	1151	1785	3377	1155	702	1037	935	727	2126
B	229	78,2	62,4	38,3	37,0	34,7	120	109	223	71,1	305	135
Ca	47420	14970	35395	13705	20412	8908	10164	12782	12504	5292	16525	9788
Cd	1,56	0,50	1,41	0,70	0,65	0,44	0,45	0,60	1,02	0,43	0,70	0,98
Co	2,88	3,76	9,31	2,10	4,35	6,94	1,62	1,75	0,92	1,52	1,35	4,75
Cr	8,70	7,47	20,1	4,49	6,95	12,8	4,60	3,70	5,70	3,30	1,74	9,61
Cu	550	399	1183	164	317	149	84,1	62,2	122	52,6	78,1	151
Fe	3784	4000	10002	1711	3327	7153	2077	1029	1925	1898	1441	5542
K	6429	2843	6100	8507	8849	7057	15117	18506	21995	7044	62157	9435
Li	3,47	2,10	5,16	1,23	1,82	3,06	1,28	2,03	2,70	1,20	2,53	2,17
Mg	6182	3246	7369	2440	3414	3407	2940	3451	5000	2141	8453	4028
Mn	205	164	411	127	215	253	133	104	95,7	69,8	124	226
Mo	0,54	1,84	12,33	1,74	6,19	7,46	5,76	0,52	2,67	2,29	0,53	7,16
Na	7856	3936	8712	2129	3035	1240	2681	2236	3110	855	8302	3299
Ni	25,1	27,8	25,8	11,9	13,5	11,9	7,11	10,4	17,1	6,49	14,4	13,5
Pb	49,3	77,5	183	27,4	30,4	26,2	7,20	18,3	28,8	14,7	14,7	21,2
Sr	269	67,8	151	56,2	81,1	30,5	25,9	34,6	39,7	17,0	53,0	35,1
V	14,14	9,02	27,10	6,85	11,1	19,7	8,11	5,15	4,34	5,50	7,05	13,1
Zn	240	94,3	214,2	72,7	191	86,1	75,8	57,2	72,8	38,9	91,9	92,1

Табела 24. Вкупна количина на седиментна прашина од Радовиш (во mg kg⁻¹)

Вкупна прашина, mg m ⁻² d ⁻¹	Јануари	Февруари	Март	Април	Мај	Јуни	Јули	Август	Септември	Октомври	Ноември	Декември
		71,3	32,9	141	68,4	42,3	176	161,3	208	30,7	38,2	102
As	5,19	15,2	2,46	3,47	4,65	3,05	3,19	2,57	5,40	5,92	3,09	6,56
Al	3704	5644	4490	1882	2766	2499	1906	1647	1924	2442	1588	3621
B	787	3085	310	121	333	190	104	101	575	1308	1694	1731
Ca	87607	209271	44399	67658	112399	37885	22310	15616	81123	92483	77369	42336
Cd	1,58	4,46	1,53	1,18	2,40	1,08	2,01	1,54	4,11	3,88	2,79	4,39
Co	3,62	4,45	6,53	2,71	3,83	3,27	2,85	2,13	8,79	4,63	2,17	4,51
Cr	12,6	41,2	12,8	7,66	12,7	6,42	10,6	7,27	19,1	12,7	8,67	17,9
Cu	931	855	578	862	1172	187	115	94,9	438	355	117	177
Fe	4281	3826	7745	1868	2635	4406	3820	3422	2250	2738	1394	6655
K	8785	21279	5185	8510	14891	5203	2824	2314	6097	7156	11731	6822
Li	2,62	60,35	3,94	0,95	2,11	2,24	2,27	1,70	2,96	3,09	3,84	3,62
Mg	5034	13653	4363	4630	8098	3379	2613	1992	5519	7649	7043	4485
Mn	283	237	362	142	243	189	180	150	197	198	98,4	419
Mo	5,56	0,51	5,21	0,53	0,56	12,3	3,08	2,82	15,7	4,26	4,10	9,58
Na	6010	24182	2396	5458	10653	2917	5036	3684	10090	12104	14105	9393
Ni	32,2	96,2	21,7	73,5	148,9	12,5	18,5	16,1	35,3	1,79	13,8	35,2
Pb	33,1	189	82,7	20,1	148,4	43,2	56,3	26,0	118	122	25,5	86,3
Sr	230	572	123	205	347	85,0	57,3	34,0	142	198	200	110
V	13,8	14,2	16,8	10,0	18,5	12,3	6,79	5,45	14,3	8,64	5,23	14,9
Zn	245	460	209	292	666	108	124	86,6	153	118	122	200

Вредностите за содржината на бакар во собраната месечна проба од седиментна прашина се претставени на сл. 61. На сликата се претставени вредностите за содржината на бакар во седиментна прашина за трите мерни локации. На овој начин може да се следат годишните флукутации на содржината на бакар во прашина која се содржи во воздухот. Вредностите за содржините на бакар за с. Бучим, во текот на годината не покажуваат некои забележителни промени. Но за с. Тополница и за Радовиш се покажаа сигнификантни промени во содржината на бакар во седиментната проба. Високи вредности за содржините на бакар се јавуваат во првите три до пет месеци и за двете мерни локации, со нагло намалување на вредностите после месец мај. Максималната вредност за содржината на бакар за с. Тополница е добиена за месец март (1183 mg kg^{-1}), додека за Радовиш максимална вредност за бакар е добиена за месец мај (1172 mg kg^{-1}). Потоа има нагло опаѓање во вредноста за содржината на бакар.



Сл.61. Содржина на бакар во седиментна прашина (во mg kg^{-1})

Мониторингот со следење на вкупната депонирана седиментна прашина покажува дека во текот на една година (2009 г.) во воздухот се содржат големи количини на прашина кои се распространуваат во непосредната околина на рудникот „Бучим“, каде и се очекува тоа. Вкупната количина на седиментна прашина која се таложи во околината на Радовиш е помала од онаа што се таложи кај с. Бучим и с. Тополница. Високи содржини на бакар и другите антропогено воведени елементи во атмосферата не се добиени за седиментната прашина од локацијата с. Бучим. Испитувањата покажаа дека во текот на годината нема поголеми флуктуации на содржината на бакар и останатите антропогени елементи.

Испитувањето на седиментната прашина собирана од с. Тополница, кое се наоѓа веднаш под браната на хидројаловиштето на рудникот, покажа голема количина на седиментна прашина која се таложи во околината на ова населено место. Од друга страна и содржината на бакар и другите тешки метали е повисока во однос на содржините во седиментната прашина собрана од с. Бучим.

Во тек на еден ден градот Радовиш не е изложен на големи количини на прашина, но во неа се утвдени високи содржини на бакар. Ова укажува на влијанието на рудникот на загадувањето на воздухот и средината со тешки метали кои се воведени како резултат на активностите спроведени во рудникот.

Од спроведениот мониторингот со примероци на мов и прав од поткровни греди може да се заклучи дека депозиција на високи содржини на бакар и други тешки метали има само во непосредната околина на рудникот. Мониторинг, пак со примероци на седиментна прашина покажа дека фините честички сепак се дистрибуираат има и на поголеми растојанија опфаќајќи и големи градски подрачја.

6. ЗАКЛУЧОК

Во рамките на изработката на оваа магистерска работа утврдена е содржината на 21 елементи (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V и Zn) во четири различни видови на примероци од животната средина (мов, лишај, прав од поткровни греди, седиментна прашина). Една од поставените цели, беше утврдување на степенот на загадување на воздухот со тешки метали и нивна дистрибуцијата во околината. Се испитуваше и погодноста на избраните мониторините и нивната погодност за успешен мониторинг. Врз основа на добиените резултати може да се дадат следните заклучоци:

1. Примероците од мов се покажаа како погодни и стабилни биоиндикатори за успешно следење на загадувањето на атмосферата со тешки метали. Нормализацијата на вредностите за содржините за сите елементи беше направена на нивните логаритамски вредности. Добиената вредност на медијаната за бакар (10 mg kg^{-1}) се покажа пониска споредена со истата вредност во мововите собрани од цела територија на Р. Македонија (22 mg kg^{-1}). Вредноста на медијаната за бакар од примероци на мов од непосредната околина рудникот покажа фактор на зголемување за 9 пати во однос на целото испитувано подрачје и за 4 пати во однос на цела територија на Р. Македонија (91 mg kg^{-1}). Со примена на мултиваријантната факторна анализа се издвои една геохемиска асоцијација на елементи кои во животната средина се внесуваат како резултат на антропогени активности (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn). Високи содржини на овие елементи се карактеристични за области на рударски активности. Таков е и случајот со испитуваното подрачје каде се покажа дека депозицијата на високи содржини особено на Cu, As, Cd и Pb е карактеристична за блиската околина на рудникот. Дистрибуција на овие елементи на подалечни подрачја не е утврдена преку овој биомониторинг. Спроведениот мониторинг покажа дека лишаите не претставуваат погодни биоиндикатори за следење на атмосферското загадување со тешки метали.

2. Правта од поткровни греди се покажа како стабилен и погоден монитор за спроведување на мониторинг за аерозагадувањето со тешки метали. Ваквиот тип на мониторинг овозможува утврдување на состојбата на аерозагадувањето за многу подолг период (во зависност од староста на куќите, 50-100 години). Дескриптивната статистика покажа дека вредноста за медијаната на бакар е релативно ниска, што не беше очекувано за испитуваното подрачје (27 mg kg^{-1}). Рангот на вредности сепак покажа дека во блиската околина на рудникот се добиени високи вредности за

содржината на бакар ($11 - 145 \text{ mg kg}^{-1}$). Со примена на факторна анализа се издвои антропогена група на елементи As, Cd, Cu и Pb. Максимални вредности за овие елементи се добиени од примероците прав од поткровни греди од куќи од селата Бучим и Тополница.

3. Мониторингот со користење на примероци од вкупна депозирана седиментна прашина покажа дека дистрибуција на високи содржини на бакар има и на поголеми растојани од рудникот. Голема количина седиментна прашина, над максимално дозволените концентрации ($300 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), има во околината на селата Бучим и Тополница. Пониски вредности за вкупната количина на седиментна прашина се добиени за околина на Радовиш. Вкупната содржина на бакар во примероците на седиментна прашина покажа високи вредности за с. Тополница и Радовиш. Максималната вредност за содржината на бакар за с. Тополница е добиена за месец март (1183 mg kg^{-1}), додека за Радовиш максимална вредност за бакар е добиена за месец мај (1172 mg kg^{-1}), а потоа се забележува нагло опаѓање во вредноста за содржината на бакар. Слично се однесуваат и останатите антропогени елементи.

Ова укажува на тоа дека високите содржини на тешките метали кои се внесуваат во атмосферата како резултат на рудничките активности, се дистрибуираат и на подалечни растојанија од рудникот.

7. ЛІТЕРАТУРА

1. J.W. Chittum, Van Nostrand's International Encyclopaedia of Chemical Science, *Journal of Chemical Education*, **41**, 517 (1964).
2. A.D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology, IUPAC recommendations*, 2nd ed., Blackwell science press, Oxford, 1997.
3. J.H. Duffus, "Heavy metals" a meaningless term?, IUPAC technical report, *Pure and Applied Chemistry*, **74**, 793-807 (2002).
4. K. Graeme, Heavy metal toxicity, Part I: Arsenic and mercury, *Journal of Emergency Medicine*, **16**, 45-56 (1998).
5. G.W. VanLoon, S.J. Duffy, *Environmental Chemistry: A global perspective*, Oxford University press, New York, 2000.
6. L. Järup, Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, **68**, 167-182 (2003).
7. B.J. Alloway, D.C. Ayres, Chemical principles of environmental pollution, *Water, Air and Soil Pollution*, **102**, (2004).
8. M.K. Tolba, O.A. El-Kholy, E. Hinnawi, M.W. Holdgate, D.F. McMichael, R.E. Munn, *The world environment 1972-1992: two decades of challenge*, Chapman & Hall, London, 1992.
9. A.G. Clarke, *Industrial air pollution monitoring*, Chapman & Hall press, London, 1998.
10. M. Athar, S. Vohora, *Heavy metals and environment*, New Age International publishers, New Delhi, 1995.
11. M. Sengupta, *Environmental impacts of mining: Monitoring, restoration and control*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1993.
12. E.A., Repley, R.E. Redmann, A.A. Crowder, *Environmental effects of mining*, St. Lucie Press, Delray Beach FL, 1996.
13. N. Cortes-Maramba, J.P. Reyes, A.T. Francisco-Rivera, H. Akagi, R. Sunio, L.C. Pangniban, Health and environmental assessment of mercury exposure in a gold mining community in western Mindanao, Philippines, *Journal of Environmental Menagement*, **81**, 126-134 (2006).
14. S. Dudka, C.D. Adriano, Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review, *Journal of Environmental Quality*, **26**, 590-602 (1997).
15. W. Salomons, Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, preventions, *Journal of Geochemical Exploration*, **44**, 5-23 (1995).

16. I. Thothon, Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues, *Applied Geochemistry*, **11**, 355-361 (1996).
17. L. Barandovski, M. Cekova, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, T. Stafilov, E. Steinnes, V. Urumov, Air pollution studies in Macedonia using the moss biomonitoring technique, NAA, AAS and GIS Technology, Preprint E18-2006-160, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 2006.
18. L. Barandovski, M. Cekova, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, T. Stafilov, E. Steinnes, V. Urumov, Atmospheric deposition of trace element pollutants in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique, *Environmental Monitoring and Assessment*, **138**, 107-118, (2008).
19. T. Serafimovski, D.H.M. Alderton, B. Mullen, K. Fairall, Pollution associated with metal mining in Macedonia, *32nd International Geological Congress*, Florence, 2004.
20. T. Serafimovski, H.M.D. Alderton, T. Dolenc, G. Tasev, M. Dolenc, Metal pollution around the Bučim mine, *3rd International Workshop on the UNESCO-IGCP Project: Anthropogenic Effects on the human Environment in Tertiary Basins in the Mediterranean*, Štip, 36-56 (2005).
21. P.K. Pandey, R. Sharma M. Pandey, Toxic mine drainage from Asia's biggest copper mine at Malanjkhand, India, *Environmental, Geochemistry and Health*, **29**, 237-248 (2007).
22. P. Little, M.H. Martin, Biological monitoring of heavy metal pollution, *Environmental Pollution*, **6**, 11-19 (1974).
23. J.F. Artiola, I. Pepper, L. Brusseau, *Environmental monitoring and characterization*, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
24. P.G. Fairweather, Statistical power and design requirements for environmental monitoring, *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, **42**, 555 - 567 (1991).
25. B. Market, Definition principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **21**, 77-82 (2007).
26. K.E. Percy, M. Ferretti, Air pollution and forest health: toward new monitoring concepts, *Environmental Pollution*, **130**, 113-126 (2004).
27. M.M. Makhholm, D.J. Mladenoff, Efficacy of a biomonitoring (moss bag) technique for determining element deposition on a mid-range (375) km scale, *Environmental Monitoring and Assessment*, **104**, 1-18 (2005).
28. P.S. Kanaroglou, M. Jerrett, J. Morrison, B. Beckerman M.A. Arain, N.L. Gilbert, J.R. Brook, Establishing an air pollution monitoring network for intra-urban population

- exposure assessment: A location-allocation approach, *Atmospheric Environment*, **39**, 2399-2409 (2005).
29. Å. Rühling G. Tyler, An ecological approach to lead problem, *Botaniska Notiser*, **121**, 321–342 (1968).
 30. Å. Rühling G. Tyler, Regional differences in the heavy metal deposition over Scandinavia, *Journal of Applied Ecology*, **8**, 497–507 (1971).
 31. Å. Rühling, G. Tyler, Heavy metal deposition in Scandinavia, *Water, Air and Soil Pollution*, **2**, 445-455 (1973).
 32. A. Buse D. Norris, H. Harmens P. Buker T. Ashenden, G. Mills, European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2000/2001 Survey, UNECE ICP Vegetation. Centre for Ecology & Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, 2003.
 33. U. Pott, D. Turpin, Changes in atmospheric trace element deposition in Fraser Valley, Canada from 1960-1993: measured by moss monitoring with *Isoetecium Stoloniferum*, *Canadian Journal of Botany*, **74**, 1345-1353 (1996).
 34. S. Chakraborty, S.K. Jha, G.T. Paratkar, V.D. Puranik, Distribution of trace elements in moss biomonitors near Mumbai, *Evansia*, **21**, 180-188 (2004).
 35. S. Chakraborty, S.K. Jha, G.T. Paratkar, V.D. Puranik, Use of mosses and lichens as biomonitors in the study of air pollution near Mumbai, *Evansia*, **23**, 1-8 (2006).
 36. M. Aceto, O. Abollino, R. Conca, M. Malandrino, E. Mentasti, C. Sarzanini, The use of mosses as environmental pollution indicators, *Chemosphere*, **50**, 333-342 (2003).
 37. M.V. Frontasyeva T. Galinskaya, M. Krmar, M. Matavuly, S.S. Pavlov, E.A. Povtoreyko, D. Radnovic, E. Steinnes, Atmospheric deposition of heavy metals in northern Serbia and Bosnia-Herzegovina studied by the moss biomonitors, neutron activation analysis and GIS technology, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **259**, 141-144 (2004).
 38. E.V. Ermakova, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, Air pollution studies in Central Russia (Tula Region) using the moss biomonitors technique, INAA and AAS, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **259**, 51-58 (2004).
 39. O. A. Culicov, R. Mocanu, M. V. Frontasyeva, L. Yurukova, E. Steinnes, Active moss biomonitors applied to an industrial site in Romania: relative accumulation of 36 elements in moss-bags, *Environmental Monitoring and Assessment*, **108**, 229-240 (2005).
 40. M. Coşkun M.V. Frontasyeva E. Steinnes Y. Çotuk S.S. Pavlov, Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Thrace Studied by Analysis of Moss (*Hypnum cupressiforme*), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **74**, 201-209 (2005).

41. M. Aničić, M.V. Frontasyeva, M. Tomašević, A. Popović, Assessment of atmospheric deposition of heavy metals and other elements in Belgrade using the moss biomonitoring technique and neutron activation analysis, *Environmental Monitoring and Assessment*, **129**, 207–219 (2007).
42. H. Harmens, D. Noris, J. Aboal-Viñas, R. Alber, Y. Aleksiyenak, M. Ashmore, L. Barandovski, T. Berg, R. Bermejo, O. Blum, A. Carballeira Ocaña, A. Çayir, Ma. Cokun, Mü. Cokun, M. Dam, H. Dieffenbach-Fries, D. Elustondo, E. Ermakova, A. Fernández Escribano, M. Florek, M. Frolova, M.V. Frontasyeva, B. Godzik, L. González-Miqueo, K. Grodziska, K. Jarvis, Z. Jeran, C. Jordan, P. Kapusta, J. Karhu, M. Krmar, E. Kubin, K. Kvietkus, E. Lasheras, S. Leblond, S. Liiv, A. Lloyd, B. Makovská, S. Marinova, S.H. Magnússon, J. Meresova, O. Nikodemus, T. Olsson, J. Oszlanyi, Y. Pankratova, J. Piispanen, J. Poikolainen, Rausch–de C. Trautenberg, A. Riss, Å. Rühling, J.J.M. Santamaría, L.W. Schröder, Z. Spiric, T. Stafilov, E. Steinnes, Ly. Strelkova, I. Suchara, J. Sucharová, G. Szarek-Ukaszewska, K. Szymon, L. Thöni, De. Temmerman, H. Uggerud, V. Urumov, L. Yurukova, K. Vergel, H. Zechmeister, *Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005)*; H. Harmens and D. Noris, eds., Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation, Centre for Ecology & Hydrology, Natural Environment Research Council: Bangor, 2008.
43. T. Stafilov, R. Bojkovska, M. Hirao, Air pollution monitoring system in the Republic of Macedonia, *Journal of Environment and Protection Ecology*, **4**, 518–524 (2003).
44. K. Szcapaniak, M. Biziuk, Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution, *Environmental Research.*, **93**, 221-230 (2003).
45. G. Tyler, Bryophyte and heavy metals: A literature review, *Botanical Journal of the Linnean Society*, **104**, 231-253 (2008).
46. H.G. Zeichmeister, D. Hohenwallner, A. Riss, A. Hanus-Illnar, Variation in heavy metal concentrations in the moss species *Abietinella Abietina* (Hedw.) Fleisch according to sampling time, within site variability and increase in biomass, *Science of the Total Environment*, **301**, 55-65 (2003b).
47. J.A. Couto, J. Fernandez, J.R. Aboal, A. Carballeira, Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition, *Science of the Total Environment*, **324**, 211-222 (2004).
48. D. Čeburnis, D. Valiulis, Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss, *Science of the Total Environment*, **226**, 247-253 (1999).

49. D. Čeburnis, E. Steinnes, K. Kveitkus, Estimation of metal uptake efficiencies from assessment-A review, *Environmental Pollution*, **114**, 471-492 (1999).
50. M.E. Conti, G. Cecchetti, Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment-a review, *Environmental Pollution*, **114**, 471-492 (2001).
51. O.W. Purvis, P.J. Chimonides, G.C. Jones, I. N. Mikhailova, B. Spiro, D. J. Weiss, B.J. Williamson, Lichen biomonitoring near Karabash smelter town, Ural mountains, Russia, one of the most polluted areas in the world, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **271**, 221-226 (2004).
52. A. Fuga M. Saiki, M.P. Marcelli P.H. Saldiva, Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens, *Environmental Pollution*, **151**, 334-340 (2008).
53. A. Rusu, M.G. Jones, P.D. Chimonides, O.W. Purvis, Biomonitoring using the lichen *Hypogymnia physodes* and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant, *Environmental Pollution*, **143**, 81-88 (2006).
54. P. Kansanen, J. Venetvaara, Comparison of biological collectors of airborne heavy metals near ferrochrome and steel works, *Water, Air and Soil Pollution*, **60**, 337-359 (1991).
55. C.A. Evans, T.C. Hutchinson, Mercury accumulation in transplanted moss and lichens at high elevation sites in Qubec, *Water, Air and Soil Pollution*, **90**, 475-488 (1996).
56. S. Loppi, F. Chiti, A. Corsini, L. Bernardi, Lichen biomonitoring of trace metals in the Pistoia area (central northern Italy), *Environmental Monitoring and Assessment*, **29**, 1-17 (1994).
57. J.V. Cizdziel, V.F. Hodge, 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).
58. D.S. Manta, M. Angelone, A. Bellanca R. Neri, M. Sprovieri, Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy, *Science of the Total Environment*, **300**, 229-243 (2002).
59. M. Gosar R. Šajn, B. Harald, Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia), *Science of the Total Environment*, **369**, 150-162 (2006).
60. A.M. Tye, E.S. Hodgkinson, B.G. Rawlins, Microscopic and chemical studies of metal particulates in tree bark and attic dust: evidence for historical atmospheric smelter emissions, Humberside, UK, *Journal of Environmental Monitoring*, **8**, 904-912 (2006).
61. V. Ilacqua, N.C. Freeman, J.P. Fagliano, J. Lioy, The historical record of air pollution as defined by attic dust, *Atmospheric Environment*, **37**, 2379-2389 (2003).

62. J. Jeffrey, B. Davisa, B.L. Gulson, Ceiling (attic) dust: A “museum” of contamination and potential hazard, *Environmental Research*, **99**, 177-194 (2005).
63. R. Šajin, Using attic dust and soil for the separation of anthropogenic and geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia), *Geochemistry*, **5**, 59-67 (2005).
64. R. Šajin, Factor analysis of soil and attic-dust to separate mining and metallurgy influence, Meza valley, Slovenia, *Mathematical Geology*, **38**, 735-746 (2006).
65. R. Tsitouridou, Ch. Anatolaki, On the wet and dry deposition of ionic species in the vicinity of coal-fired power plants, northwestern Greece, *Atmospheric Research*, **83**, 93-105 (2007).
66. M. Čačkovič N. Kalinič, V.G. Vadjič, Pehnec heavy metals and acidic components in total deposited matter in Šibenik and National park Kornati, Croatia, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **56**, 12–20 (2009).
67. T. Rakićević, N. Dumurdzanov, M. Petkovski, Basic geological map of SFRJ, sheet Štip, M 1:100,000 (map & interpreter), Federal Geological Survey, Beograd, 1968.
68. Basic geological map of SFRJ, sheet Štip, M 1:100,000 (map & interpreter), Federal Geological Survey, Beograd, 1965.
69. I. Rodushkin, T. Ruth, Å. Huhtasaari, Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques, *Analytica Chimica Acta*, **378**, 191-200 (1999).
70. M. Hoenig, Preparation steps in environmental trace element analysis-facts and traps, *Talanta*, **54**, 1021-1038 (2001).
71. C. Reimann, P. Filzmoser, Garrett R.G., Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities, *Applied Geochemistry*, **17**, 185-206 (2002).
72. M.L. González-Miret, A. Terrab, D. Hernanz, M.Á. Fernández-Recamales, F.J. Heredia, Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 2574-2580 (2005).
73. S. Sakata, F. Ashidaand, M. Zako, Structural optimization using Kriging approximation, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **192**, 923-939 (2003).
74. I. Kaymaz, Application of kriging method to structural reliability problems, *Structural Safety*, **27**, 133-151 (2005).
75. B. Wilson, B. Lang, F.B. Pyatt, The dispersion of heavy metals in the vicinity of Britannia mine, British Columbia, *Canada Ecotoxicology and Environmental Safety*, **60**, 269-276 (2005).

76. M.S. Li, Y.P. Luo, Z.Y. Su, Heavy metals in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, south China, *Environmental Pollution*, **147**, 168-175 (2007).
77. E. F. George, M. A. Hall, G.J. De Klerk, *The components of plant tissue culture media: macro- and micro-nutrients, plant propagation by tissue culture*, 3th ed. Springer Netherlands Publisher, 2007.
78. H.Th. Wolterbeek, Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives, *Environmental Pollution*, **120**, 11-12 (2002).
79. H.Th. Wolterbeek, T.G. Verburg, Judging survey quality: local variances, *Environmental Monitoring and Assessment*, **73**, 7-16 (2002).
80. G. Sposito, *The chemistry of soils*, 2nd ed., Oxford University press, New York, 2008.