

Трајче Стафилов, Биљана Балабанова, Роберт Шајн,  
Катерина Бачева, Блажо Боев

# ГЕОХЕМИСКИ АТЛАС НА РАДОВИШ И НЕГОВАТА ОКОЛИНА И ДИСТРИБУЦИЈА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ВОЗДУХОТ



## GEOCHEMICAL ATLAS OF RADOVIŠ AND THE ENVIRONS AND THE DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN THE AIR

Trajče Stafilov, Biljana Balabanova, Robert Šajn,  
Katerina Bačeva, Blažo Boev

Скопје – Скопје, 2010

Трајче Стафилов, Биљана Балабанова, Роберт Шајн, Катерина Бачева, Блажо Боев

ГЕОХЕМИСКИ АТЛАС НА РАДОВИШ И НЕГОВАТА ОКОЛИНА И ДИСТРИБУЦИЈА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ  
ВО ВОЗДУХОТ

Trajče Stafilov, Biljana Balabanova, Robert Šajn, Katerina Bačeva, Blažo Boev

GEOCHEMICAL ATLAS OF RADOVIŠ AND THE ENVIRONS AND THE DISTRIBUTION OF HEAVY METALS  
IN THE AIR



**Faculty of Natural Sciences and Mathematics – Skopje**  
**Faculty of Natural and Technical Sciences – Štip**  
**Faculty of Agriculture – Štip**

Trajče Stafilov, Biljana Balabanova, Robert Šajn,  
Katerina Bačeva, Blažo Boev

**GEOCHEMICAL ATLAS OF RADOVIŠ  
AND THE ENVIRONS AND THE DISTRIBUTION  
OF HEAVY METALS IN THE AIR**

**Skopje, 2010**

**Природно-математички факултет – Скопје**  
**Факултет за природни и технички науки – Штип**  
**Земјоделски факултет – Штип**

Трајче Стафилов, Биљана Балабанова, Роберт Шајн,  
Катерина Бачева, Блажо Боев

**ГЕОХЕМИСКИ АТЛАС НА РАДОВИШ  
И НЕГОВАТА ОКОЛИНА И ДИСТРИБУЦИЈА  
НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ВОЗДУХОТ**

**Скопје, 2010**

Геохемиски атлас на Радовиш и неговата околина и дистрибуција на тешки метали во воздухот  
Geochemical atlas of Radoviš and the environs and the distribution of heavy metals in the air

Автори:

Трајче Стафилов, Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје, Република Македонија  
Биљана Балабанова, Земјоделски факултет, Штип, Република Македонија  
Robert Šajn, Geološki zavod Slovenije, Ljubljana, Slovenia  
Катерина Бачева, Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје, Република Македонија  
Блажо Боев, Факултет за природни и технички науки, Штип, Република Македонија

Authors:

Trajče Stafilov, Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, Republic of Macedonia  
Biljana Balabanova, Faculty of Agriculture, Štip, Republic of Macedonia  
Robert Šajn, Geological Survey of Slovenia, Ljubljana, Slovenia  
Katerina Bačeva, Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, Republic of Macedonia  
Blažo Boev, Faculty of Natural and Technical Sciences, Štip, Republic of Macedonia

Рецензенти:

Катарина Чундева, Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје, Република Македонија  
Душко Мукаетов, Земјоделски институт, Скопје, Република Македонија

Reviewers:

Katarina Čundeva, Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, Republic of Macedonia  
Duško Mukaetov, Institute of Agriculture, Skopje, Republic of Macedonia

**ISBN 978-9989-668-85-2**

**СОДРЖИНА****CONTENT**

СПИСОК НА КАРТИ	6	LIST OF MAPS	6
1. ВОВЕД	7	1. INTRODUCTION	7
2. ГЕОГРАФСКИ ОПИС	12	2. GEOGRAPHIC DESCRIPTION	12
3. ГЕОЛОШКИ ОПИС	15	3. GEOLOGICAL DESCRIPTION	15
4. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ	22	4. MATERIAL AND METHODS	22
4.1. Земање примероци	22	4.1. Sampling	22
4.2. Систем за глобално позиционирање	26	4.2. Global positioning system	26
4.3. Подготовка на примероците	28	4.3. Sample preparation	28
4.4. Инструментација	29	4.4. Instrumentation	29
4.5. Веродостојност на добиените резултати	29	4.5. Reliability of chemical analyses	29
5. ОБРАБОТКА НА ПОДАТОЦИТЕ И ИЗРАБОТКА НА КАРТИТЕ	32	5. DATA PROCESSING AND DRAWING MAPS	32
5.1. Статистичка анализа	32	5.1. Statistical analysis	32
5.2. Мапирање на податоци	33	5.2. Data mapping	33
6. БИОМОНИТОРИНГ СО ПРИМЕРОЦИ НА МОВ	35	6. BIOMONITORING WITH MOSS SAMPLES	35
6.1. Антропогена распределба на хемиски елементи	39	6.1. Anthropogenic distribution of chemical elements	39
6.1.1. Геохемиска асоцијација на Al-As-Cd-Cu-Fe-Pb-Zn	40	6.1.1. Geochemical association Al-As-Cd-Cu-Fe-Pb-Zn	40
6.2. Природна дистрибуција на елементите	40	6.2. Natural distribution of elements	40
6.2.1. Геохемиска асоцијација Cr-Ni-Sr	40	6.2.1. Geochemical association Cr-Ni-Sr	40
6.2.2. Геохемиска асоцијација Ba-K-Na	41	6.2.2. Geochemical association Ba-K-Na	41
7. БИОМОНИТОРИНГ СО ПРИМЕРОЦИ ПРАВ ОД ПОТКРОВНИ ГРЕДИ	45	7. MONITORING WITH ATTIC DUST SAMPLES	45
7.1. Геохемиска асоцијација Ca-Li-Mg-Mn-Sr	48	7.1. Geochemical association Ca-Li-Mg-Mn-Sr	48
7.2. Геохемиска асоцијација Co-Cr-Ni	48	7.2. Geochemical association Co-Cr-Ni	48
7.3. Геохемиска асоцијација As-Cu-Pb	48	7.3. Geochemical association As-Cu-Pb	48
8. МОНИТОРИНГ СО ПРИМЕРОЦИ ПОЧВА	52	8. MONITORING WITH SOIL SAMPLES	52
8.1. Геохемиска асоцијација Al-Ca-Cd-Cr-Fe-Mg-Mo	56	8.1. Geochemical association Al-Ca-Cd-Cr-Fe-Mg-Mo	56
8.2. Геохемиска асоцијација Li-Mn-Na-Ni-Pb	56	8.2. Geochemical association Li-Mn-Na-Ni-Pb	56
8.3. Геохемиска асоцијација Ba-Sr	57	8.3. Geochemical association Ba-Sr	57
10. ЛИТЕРАТУРА	57	10. REFERENCES	57

## ПРИЛОГ

Карти на просторна распределба на елементите во мов, во прав од поткровни греди и во почвата 61

### СПИСОК НА КАРТИ

<b>Карта 1.</b> Локација на испитуваното подрачје	15
<b>Карта 2.</b> Локација според употребата на земјиштето во Радовиш и неговата околина	16
<b>Карта 3.</b> Геолошка карта на Радовиш и неговата околина	21
<b>Карта 4.</b> Локации на земање примероци на мов и генерализирана геологија на испитуваното подрачје	23
<b>Карта 5.</b> Локации на земање примероци прав од поткровни греди и генерализирана геологија на подрачјето	25
<b>Карта 6.</b> Локации на земање примероци почва	26
<b>Карта 7.</b> Просторна распределба на вредностите за фактор 1 во примероците на мов (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn)	42
<b>Карта 8.</b> Просторна распределба на вредностите за фактор 2 во примероците на мов (Cr, Ni, Sr)	43
<b>Карта 9.</b> Просторна распределба на вредностите за фактор 3 во примероците на мов (Ba, K, Na)	44
<b>Карта 10.</b> Просторна распределба на вредностите за фактор 1 во примероците на прав (Ca, Li, Mg, Mn, Sr)	50
<b>Карта 11.</b> Просторна распределба на вредностите за фактор 2 во примероците на прав (Co, Cr, Ni)	51
<b>Карта 12.</b> Просторна распределба на вредностите за фактор 3 во примероците на прав (As, Cu, Pb)	52
<b>Карта 13.</b> Просторна распределба на алуминиум во мов	63
<b>Карта 14.</b> Просторна распределба на арсен во мов	64
<b>Карта 15.</b> Просторна распределба на бариум во мов	64
<b>Карта 16.</b> Просторна распределба на калциум во мов	64

## APENDIX

Maps of spatial distribution of the elements in moss, in attic dust and in soil 61

### LIST OF MAPS

<b>Map 1.</b> Location of the study area	15
<b>Map 2.</b> Landuse map of Radoviš area	16
<b>Map 3.</b> Geologic map of the Radoviš area	21
<b>Map 4.</b> Moss samples locations and generalized geology of study area	23
<b>Map 5.</b> Attic dust samples locations and generalized geology of study area	25
<b>Map 6.</b> Soil samples locations	26
<b>Map 7.</b> Spatial distribution of Factor 1 scores in moss samples (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn)	42
<b>Map 8.</b> Spatial distribution of Factor 2 scores in moss samples (Cr, Ni, Sr)	43
<b>Map 9.</b> Spatial distribution of Factor 3 scores in moss samples (Ba, K, Na)	44
<b>Map 10.</b> Spatial distribution of Factor 1 scores in attic dust samples (Ca, Li, Mg, Mn, Sr)	50
<b>Map 11.</b> Spatial distribution of Factor 2 scores in attic dust samples (Co, Cr, Ni)	51
<b>Map 12.</b> Spatial distribution of Factor 3 scores in attic dust samples (As, Cu, Pb)	52
<b>Map 13.</b> Spatial distribution of aluminum in moss	63
<b>Map 14.</b> Spatial distribution of arsenic in moss	64
<b>Map 15.</b> Spatial distribution of barium in moss	64
<b>Map 16.</b> Spatial distribution of calcium in moss	64

<b>Карта 17.</b> Просторна распределба на кадмиум во мов	65	<b>Map 17.</b> Spatial distribution of cadmium in moss	65
<b>Карта 18.</b> Просторна распределба на кобалт во мов	65	<b>Map 18.</b> Spatial distribution of cobalt in moss	65
<b>Карта 19.</b> Просторна распределба на хром во мов	66	<b>Map 19.</b> Spatial distribution of chromium in moss	66
<b>Карта 20.</b> Просторна распределба на бакар во мов	66	<b>Map 20.</b> Spatial distribution of copper in moss	66
<b>Карта 21.</b> Просторна распределба на железо во мов	67	<b>Map 21.</b> Spatial distribution of potassium in moss	67
<b>Карта 22.</b> Просторна распределба на калиум во мов	67	<b>Map 22.</b> Spatial distribution of kalium in moss	67
<b>Карта 23.</b> Просторна распределба на манган во мовs	68	<b>Map 23.</b> Spatial distribution of manganese in moss	68
<b>Карта 24.</b> Просторна распределба на натриум во мов	68	<b>Map 24.</b> Spatial distribution of sodium in moss	68
<b>Карта 25.</b> Просторна распределба на никел во мов	69	<b>Map 25.</b> Spatial distribution of nickel in moss	69
<b>Карта 26.</b> Просторна распределба на олово во мов	69	<b>Map 26.</b> Spatial distribution of lead in moss	69
<b>Карта 27.</b> Просторна распределба на стронциум во мов	70	<b>Map 27.</b> Spatial distribution of strontium in moss	70
<b>Карта 28.</b> Просторна распределба на цинк во мов	70	<b>Map 28.</b> Spatial distribution of zinc in moss	70
<b>Карта 29.</b> Просторна распределба на алуминиум во прав од поткровни греди	71	<b>Map 29.</b> Spatial distribution of argentum scores in attic dust	71
<b>Карта 30.</b> Просторна распределба на арсен во прав од поткровни греди	71	<b>Map 30.</b> Spatial distribution of aluminum scores in attic dust	71
<b>Карта 31.</b> Просторна распределба на бариум во прав од поткровни греди	72	<b>Map 31.</b> Spatial distribution of arsenic scores in attic dust	72
<b>Карта 32.</b> Просторна распределба на калциум во прав од поткровни греди	72	<b>Map 32.</b> Spatial distribution of barium scores in attic dust	72
<b>Карта 33.</b> Просторна распределба на кадмиум во прав од поткровни греди	73	<b>Map 33.</b> Spatial distribution of calcium scores in attic dust	73
<b>Карта 34.</b> Просторна распределба на кобалт во прав од поткровни греди	73	<b>Map 34.</b> Spatial distribution of cadmium scores in attic dust	73
<b>Карта 35.</b> Просторна распределба на хром во прав од поткровни греди	74	<b>Map 35.</b> Spatial distribution of cobalt scores in attic dust	74
<b>Карта 36.</b> Просторна распределба на бакар во прав од поткровни греди	74	<b>Map 36.</b> Spatial distribution of chromium scores in attic dust	74
<b>Карта 37.</b> Просторна распределба на железо во прав од поткровни греди	75	<b>Map 37.</b> Spatial distribution of copper scores in attic dust	75
<b>Карта 38.</b> Просторна распределба на калиум во прав од поткровни греди	75	<b>Map 38.</b> Spatial distribution of iron scores in attic dust	75
<b>Карта 39.</b> Просторна распределба на литиум во прав од поткровни греди	76	<b>Map 39.</b> Spatial distribution of potassium scores in attic dust	76
<b>Карта 40.</b> Просторна распределба на магнезиум во прав од поткровни греди	76	<b>Map 40.</b> Spatial distribution of litium scores in attic dust	76



<b>Карта 41.</b> Просторна распределба на манган во прав од поткровни греди	77	<b>Map 41.</b> Spatial distribution of magnesium scores in attic dust	77
<b>Карта 42.</b> Просторна распределба на натриум во прав од поткровни греди	77	<b>Map 42.</b> Spatial distribution of manganese scores in attic dust	77
<b>Карта 43.</b> Просторна распределба на никел во прав од поткровни греди	78	<b>Map 43.</b> Spatial distribution of sodium scores in attic dust	78
<b>Карта 44.</b> Просторна распределба на олово во прав од поткровни греди	78	<b>Map 44.</b> Spatial distribution of nickel scores in attic dust	78
<b>Карта 45.</b> Просторна распределба на stronциум во прав од поткровни греди	79	<b>Map 45.</b> Spatial distribution of lead scores in attic dust	79
<b>Карта 46.</b> Просторна распределба на цинк во прав од поткровни греди	79	<b>Map 46.</b> Spatial distribution of strontium scores in attic dust	79
<b>Карта 47.</b> Просторна распределба на алуминиум во почвата	80	<b>Map 47.</b> Spatial distribution of aluminum in soil	80
<b>Карта 48.</b> Просторна распределба на арсен во почвата	80	<b>Map 48.</b> Spatial distribution of arsenic in soil	80
<b>Карта 49.</b> Просторна распределба на бариум во почвата	81	<b>Map 49.</b> Spatial distribution of barium in soil	81
<b>Карта 50.</b> Просторна распределба на калциум во почвата	81	<b>Map 50.</b> Spatial distribution of calcium in soil	81
<b>Карта 51.</b> Просторна распределба на хром во почвата	82	<b>Map 51.</b> Spatial distribution of chromium in soil	82
<b>Карта 52.</b> Просторна распределба на бакар во почвата	82	<b>Map 52.</b> Spatial distribution of copper in soil	82
<b>Карта 53.</b> Просторна распределба на железо во почвата	83	<b>Map 53.</b> Spatial distribution of iron in soil	83
<b>Карта 54.</b> Просторна распределба на галиум во почвата	83	<b>Map 54.</b> Spatial distribution of gallium in soil	83
<b>Карта 55.</b> Просторна распределба на калиум во почвата	84	<b>Map 55.</b> Spatial distribution of potassium in soil	84
<b>Карта 56.</b> Просторна распределба на литиум во почвата	84	<b>Map 56.</b> Spatial distribution of lithium in soil	84
<b>Карта 57.</b> Просторна распределба на магнезиум во почвата	85	<b>Map 57.</b> Spatial distribution of magnesium in soil	85
<b>Карта 58.</b> Просторна распределба на манган во почвата	85	<b>Map 58.</b> Spatial distribution of manganese in soil	85
<b>Карта 59.</b> Просторна распределба на натриум во почвата	86	<b>Map 59.</b> Spatial distribution of sodium in soil	86
<b>Карта 60.</b> Просторна распределба на никел во почвата	86	<b>Map 60.</b> Spatial distribution of nickel in soil	86
<b>Карта 61.</b> Просторна распределба на олово во почвата	87	<b>Map 61.</b> Spatial distribution of lead in soil	87
<b>Карта 62.</b> Просторна распределба на stronциум во почвата	87	<b>Map 62.</b> Spatial distribution of strontium in soil	87
<b>Карта 63.</b> Просторна распределба на ванадиум во почвата	88	<b>Map 63.</b> Spatial distribution of vanadium in soil	88
<b>Карта 64.</b> Просторна распределба на цинк во почвата	88	<b>Map 64.</b> Spatial distribution of zinc in soil	88

## 1. ВОБЕД

Тешките метали кои се среќаваат во траги претставуваат голема група елементи и нивното присуство има значително влијание на околината во смисла на индустриски и биолошки значајни компоненти. Но не секогаш правилно се употребува терминот „тешки метали“. Овој термин најчесто е употребуван од хемиски аспект, односно кога се мисли на голема група елементи со густина поголема од  $6 \text{ g cm}^{-3}$  [1]. За именување на оваа група елементи се користат и други термини, на пример „токсични метали“, поради 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 нарушување 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 кога се мисли на појавата на загадување или токсичност. Овој термин не треба да се користи за група елементи која може да се смета за економски и природно значајна [4–6].

Терминот „загадување“ се однесува на внесување супстанции или енергија од страна на човекот во животната средина, што може да предизвика опасност за човековото здравје и нарушување на живите ресурси и еколошките системи или оштетување на објекти [7]. Според дефиницијата на Holdgate, *загадувањето* ги опфаќа содржините на секоја потенцијално опасна супстанција, без разлика дали доаѓа до видливо штетно дејство врз животната средина [8]. Соодветно на ова, во таква група 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 атмосферскиот прав.

Експозицијата најчесто е дефинира како функција од содржината на загадувач и времето, односно како „појава остварена од директниот контакт помеѓу луѓето и животната средина со одредено количество загадувач за одреден временски интервал“ [9]. Изложеноста на те-

## 1. INTRODUCTION

Heavy metals, or trace metals, is the term applied to a large group of trace elements which are both industrially and biologically important. Although not completely satisfactory from a chemical point of view, 'heavy metals' is the most widely recognized and used term for a large group of elements with an atomic density greater than  $6 \text{ g cm}^{-3}$  [1]. Other names have been used for this group of elements, such as "toxic metals" because they are toxic to living organisms when their content in nature is higher than normal [2, 3]. However, some elements, such as Co, Cr, Cu, Mn, Mo and Zn, are essential elements for plants in small concentrations, but high concentrations of these elements lead to disruption of the natural biochemical balance of the existence of plant and animal organisms. Therefore, these elements in high contents are toxic for living organisms. The term "heavy metals" is often used when speaking about the phenomenon of pollution and toxicity. So this term should not be used as a collective name for a group of elements of considerable economic and environmental importance [4–6].

The term "pollution" refers to the introduction of substances or energy by man into the environment, liable to cause hazards to human health, harm to living resources and ecological systems, damage to structures or amenity, or interference with legitimate uses of the environment [7]. According to Holdgate's definition, the term pollution covers the contents of any potentially harmful substance, whether or not adverse effects on the environment are observed [8]. Accordingly, heavy metals belong to such a group of substances. Emissions of heavy metals into the environment happen through several processes. The emission of heavy metals into the atmosphere is one of the greatest threats to human health. People are directly exposed to the effects of heavy metals through inhalation of airborne microparticles from atmospheric dust.

Exposure is usually defined as a function of the pollutant content and time, i.e., that it is "an appearance achieved by direct contact between humans and the environment with the pollutant content in a given interval of time" [9]. Exposure

шки метали е возможна доколку постои корелација на тешките метали и луѓето.

Загадувањето на воздухот со тешки метали претставува глобален процес што го засега секој дел од Земјината топка. Придонесот на човечкиот фактор за оваа појава е многу широк и комплексен 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 индустријализираните области на местата каде што се врши искористување и обработка на природни ресурси (нафта, руди и сл.), во областите со големи населени места каде што сообраќајот и комуналниот отпад се главните извори на металите итн. [10].

Потенцијални емитери на тешки метали во воздухот се рудничките активности и обработката на рудите, како и отпадот од преработувачките процеси. Од особен интерес се рудничките активности кај површинските копови на руди, поради големиот број непосредни загадувачки фактори кои тешко се контролираат и менаџираат. Посебен акцент се дава на организацијата на површинските копови (патишта за движење на возилата за пренос на рудничката јаловина), управувањето со отпадот (рудничка и флотациона јаловина), како и на фреквенцијата на експлозиите за откопување на рудните минерали [11].

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

Финиот прав кој се создава при експлозиите и ископувањата на рудните минерали се занесува со помош на ветровите. Директната изложеност на луѓето на финиот прав, кој лесно се внесува во организмот преку респираторниот систем, претставува загадувачки фактор од аспект на нивното здравје [13]. Дождовите исто така придонесуваат за ерозивните процеси на земјиштето од површинските копови и од руд-

to heavy metals is possible if there is a coexistence of heavy metals and people.

Air pollution with heavy metals is a global process that affects every part of the globe. The contribution of the human factor to this phenomenon is very broad and complex, which leads to feedback processes.

Although the human impact on the biosphere dates back to the Neolithic period, the problems of degradation of ecosystems due to the pollution became increasingly acute during the last decades of the 20th century.

Air pollution with heavy metals is the main subject of many studies and usually occurs in industrialized areas, in places where exploitation and processing of natural resources (oil, ore, etc.) are performed, in areas with large population centers where traffic and municipal waste are the main sources of metals, etc. [10]

Mining activities, ore processing and processing of waste are potential emitters of heavy metals in air. As more important are mining activities on surface excavation of ore due to the large number of direct polluting factors that are difficult to control and manage. Special emphasis is given to the organization of the pit (road movement of dampers carrying ore waste), waste management (ore and flotation tailings) as well as the frequency of explosions for excavation of mining minerals [11].

Air pollution with heavy metals is most characteristic and an inevitable process for areas with the presence of an open ore pit. The main sources for releasing the pollutants are the extraction, concentration and separation of waste in the open. The level of the environmental pollution will depend on proper control of anthropogenic activities in the mentioned processes [12].

Fine dust generated during blasts and excavation of mining minerals is distributed in air by the winds. Direct human exposure to the fine dust which easily enters the body through the respiratory system is a worrying factor in terms of their health [13]. Rains also contribute to the erosion processes of opencast surfaces and ore tailings. This effect is known as "natural rinsing" [14]. Such erosion processes contribute to the increasing content of metals in ore minerals in air and soil. The increased content of heavy metals in the surface

ничката јаловина. Овој ефект е познат како „природно промивање“ [14]. Ваквите ерозивни процеси ја зголемуваат содржината на металите присутни во рудните минерали во воздухот и почвата. Зголемената содржина на тешките метали во површинските слоеви на почвата придонесува ветровите да ги носат како фин прав во атмосферата [15, 16].

Ваквите антропогени активности за искористување на природните ресурси и нивната преработка преку соодветни технолошки процеси и управувањето со отпадот од нив претставуваат 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 испитувања на загадувањето на воздухот укажуваат 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, 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 седумдесетти години на минатиот век. Ископувањето на рудните минерали се врши со површински коп, а рудничката јаловина се складира на отворено непосредно до рудникот. Ископаната бакарна руда од рудникот се преработува во погонот флотација, при што во процесот на флотирање на минералите на бакар се издвојува флотациона јаловина, која се одводнува и депонира во хидројаловиште лоцирано непосредно до самиот рудник кај селото Тополница [19–21].

Најпогодна техника за ваков тип истражување е примена на соодветен мониторинг кој ќе овозможи подолготрајно и ефикасно утврдување на квалитетот на воздухот во испитуваното подрачје. Како монитори во процесот на мониторингот најчесто се користат одредени растителни видови (разни видови мов), прав од поткровни греди, почва и сл. Програмите за биомониторинг 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 скапа техничка опрема. Аналитичките резултати ја одразуваат сликата за подолг временски период. Биомониторингот

layers of soil are carried by the winds in the atmosphere as fine dust [15, 16].

Such anthropogenic activities of using of natural resources and their processing through appropriate technological processes and waste management are a global problem of environmental pollution. The Republic of Macedonia does not deviate from the global framework of air pollution with heavy metals. The results obtained from previous studies on air pollution, suggest that the situation in the Republic of Macedonia is not favorable in terms of air pollution with heavy metals. The main emission sources appear to be power plants, mines, as well as flotation for lead, zinc, copper and metallurgical plants for the production of nickel, steel, lead, zinc and different ferroalloys [17, 18].

One of the major emission sources of some metals in the eastern part of the R. Macedonia is Bučim copper mine and flotation, near the town of Radoviš. The mine and plant for the preparation of ore are in function from the late seventies of the last century. Ore excavation is from open pit and the ore tailings are stored in the open, in mine vicinity. The produced copper ore from the mine is processed in the flotation plant; after the flotation of copper minerals, the flotation tailings are separated, disposed of and deposited on a dump site in an adjacent valley near the village Topolnica [19–21].

Monitoring of air pollution has proved as a most useful technique for determining deposition of heavy metals and atmospheric pollution with these in different geographical areas. Certain plant species, attic dust and soil are commonly used as monitors for this process. Biomonitoring programs have been performed as part of a large number of analytical studies for a long time, but their application in recent decades has taken a swing. This is due to the fact that monitoring does not require the use of expensive technical equipment. Analytical results reflect the situation for a long period of time. The monitoring allows analysis of large areas and the types of monitors are chosen according to the analyst and the type of analysis [22–24].

овозможува анализа на големи зони, а видот на мониторингите се бира според потребите на аналитичарот и типот на анализа [22–24].

Во рамките на оваа студија е извршено определување на вкупната содржина на 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) во мов, во прав од поткровни греди и во почва, земени од околината на рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“ близу Радовиш. Анализата на содржината на овие елементи е извршена со примена на атомската апсорпциона спектрометрија (пламена и електротермичка) и атомската емисиона спектрометрија со индуктивно спрегнатата плазма.

Добиените резултати за содржината на определуваните 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 меѓусебно, и мултиваријантна факторна анализа, со цел да се прикажат асоцијациите на хемиските елементи.

Од добиените резултати се изготвени карти на дистрибуција за секој елемент посебно. Статистички обработените податоци и картите на дистрибуција на поединечните елементи овозможуваат да се утврдат потесните подрачја со нивна поголема содржина. Со тоа може да се утврди обемот на влијанието на работата на рудникот врз зголемување на содржината на тешките метали во воздухот, како и правецот на нивна дистрибуција во околината на градот Радовиш. Ова е секако значајно поради директната изложеност на населението на овие полутанги и негативните ефекти врз нивното здравје.

## 2. ГЕОГРАФСКИ ОПИС

Радовиш е град во југоисточниот дел од Република Македонија. Општината Радовиш ги зафаќа подножјето на планината Плачковица и северниот дел на Струмичката Котлина, односно горното сливно подрачје на реката Радовишка и зафаќа површина од 374,5 km<sup>2</sup>. Северниот дел припаѓа на планината Плачковица, јужниот дел на планината Смрдешник, на северозапад се наоѓа ридестиот дел на областа Јуруклук, односно Дамјанско Поле, а на југоисток се протега алувијалната рамнина на реката Радовишка. Општината има добри функционални врски со соседните градови Штип и Струмица, од кои

Within this study a total content of 23 elements was determined: Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V, and Zn in moss, attic dust and soil taken from the vicinity of the "Bučim" copper mine and flotation near Radoviš. Analyses were performed by the application of flame and electrothermal atomic absorption spectrometry (FAAS and ETAAS) and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES).

The obtained values for the content of the elements in investigated samples were statistically processed using statistical software for bivariate analysis, which showed the correlation of the content of chemical elements in samples; multivariate statistic method was used to reveal the associations of the chemical elements.

Distribution maps for each element have been prepared separately based on the results. Statistically processed data and distribution maps for individual elements make it possible to identify narrow areas with their higher content. With that we can determine the scope of the impact of the work of this mine on increasing the content of heavy metals in air, and the direction of their distribution in the area around the town of Radoviš. This is important because of direct human exposure to these pollutants and adverse effects on their health.

## 2. GEOGRAPHIC DESCRIPTION

The town of Radoviš is located in south-eastern part of the Republic of Macedonia. The municipality of Radoviš is located in the foothills of Plačkovica Mountain and the northern part of the Strumica valley (upper region of the Radoviš River), and covers an area of 374.5 km<sup>2</sup>. The northern part belongs to Plačkovica Mountain, south of Mount Smrdešnik, located in the north-west part of the hilly area of Jurukluk (Damjansko field), and the alluvial plain of the river Radoviš extends southeast. The municipality has good functional connections with neighboring cities, Štip and

Радовиш е оддалечен само 35 односно 30 km. Градот Радовиш е сместен во централниот дел на општината, на надморска височина од 380 m и претставува општински административен центар со добра местоположба за развој на стопанството. Како административен центар ги опслужува и жителите на општината Конче.

Освен градот Радовиш во општината Радовиш спаѓаат уште 36 населени места. Според последниот попис на населението (2002) градот Радовиш има 16.223 жители, а општината Радовиш 28.244. Густината на населеност во општината е 56 жители на km<sup>2</sup>.

Градот Радовиш првпат се спомнува во 1019 год. во Грамотата на византискиот цар Василие Втори, а така се викала и средновековната жупа, што покажува дека градската функција потекнува од средниот век. Во тоа време Радовиш претставувал значаен регионален трговско-занаемски и рударски центар. Името на градот се поврзува со името на средновековната кнегиња од словенско потекло *Рада*.

Територијата на општината Радовиш е богата со археолошки локалитети, манастири и цркви, кои се дел од богатата ризница на споменици на културата.

Радовиш е оддалечен 120 km од Скопје, 280 km од Охрид, 120 km од Солун, 520 km од Белград, 425 km од Тирана, 350 km од Софија и 800 km од Варна и Бургас.

Во хидрографски поглед општината е интересна со појава на подземни води, извори и површински водотеци, како и со помали вештачки акумулации. Покрај изворите на вода за пиење во општината има и минерални води, но без некоја поголема стопанска искористеност. Хидрографската мрежа на општината е поделена на два речни слива. Преку Радовишка Река водите течат во сливот на Струмица, додека преку реката Крива Лакавица во сливот на Брегалница. Низ градот Радовиш течат Радовишка Река, позната и како Стара Река, и помалите Сушица и Марлада.

Шумските комплекси зафаќаат околу 21.000 хектари. Поголеми шумски комплекси се наоѓаат околу Стара Река и Ораовичка Река, каде се застапени дабова, букова и четинарска шума. Од фитоценозите во шумите најдоминантни се заедниците на дабот горун, заедницата на подгорска бука, буковата шума со учество на брезата на кисели почви и заедницата на горска бука.

Од минералните метални суровини во Радовиш и неговата блиска околина се среќаваат

Strumica, which are only 35 km and 30 km away from Radoviš. The town is located in the central part of the municipality, at an average altitude of 380 m and is the municipal administrative center with a good location for the development of economy. As the administrative center it serves the residents of the municipality of Konče.

The town of Radoviš is within the municipality with 36 more settlements. According to the latest census (2002), the town Radoviš has 16,223 residents, and the municipality of Radoviš has a population of 28,244, with the density of population in the municipality of 56 per km<sup>2</sup>.

The town of Radoviš was mentioned for the first time in 1019 during the reign of the Byzantine King Basil II (which was the name of the town during the Middle Ages). At this time in history, Radoviš was an important center for regional trade, craftsmanship and mining. The name of the town is connected with the legend about the queen Rada, (a princess of Slavic origin).

The territory of Radoviš municipality is rich in archaeological sites, monasteries and churches that are part of the rich heritage of monuments of culture.

Radoviš town is 120 km away from Skopje, 280 km from Ohrid, 120 km from Thessaloniki, 520 km from Belgrade, 425 km from Tirana, 350 km from Sofia, and 800 km from Varna and Burgas.

In view of hydrography, the municipality is interesting because of the emergence of groundwater sources and surface water flows, as well as smaller artificial reservoirs. Beside the sources of drinking water, municipality has sources of mineral waters but without major economical exploitation. The hydrographic network of the municipality is divided into two river basins. Through Radoviš River the waters flow into the basin of Strumica, while through the river Kriva Lakavica into the basin of Bregalnica. The rivers in Radoviš are: Radoviš River, also known as Old River, and smaller rivers Sušica and Marlada.

The forest complexes occupy about 21,000 ha. Larger forest complexes are situated around the Old River and Oraovička River where there are oak, beech and coniferous forest. The communities of oak – Gorun are most dominant species in the forests, as well as communities of Podgorska beech, beech forest with the participation of birch on acidic soils and the beech forest community.

бакарна, железна и цинкова руда, како и појави на злато, сребро, хром, ураниум и др. Од минералните неметални сировини се среќаваат декоративни камења за градба, кварц, глина и др.

Поважните економски сектори во општината Радовиш се: градежништво, индустрија за градежни материјали, дрвна индустрија, метална и машинска индустрија, неметална индустрија, црна и обоена металургија, рударство, козметичко-фармацевтска индустрија, земјоделство, лов и риболов, туризам, текстилна индустрија, прехранбена индустрија, тутунска индустрија, трговија, транспорт, банкарство, јавен сервис и услуги.

Климата во општината Радовиш е средоземно-континентална, со 112 сончеви денови во годината.

Испитуваното подрачје се наоѓа во југоисточниот дел на Р. Македонија со површина од приближно 20 km (W–E) × 20 km (S–N), вкупно 374,5 km<sup>2</sup>, во рамките на следните географски координати N: 41°32' – 41°44' и E: 22°15' – 22°30' (картите 1 и 2). Надморската височина во испитуваното подрачје 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 од околу 1,2 °C. Просечните годишни врнежи изнесуваат 563 mm со големи варирања од година во година. Во однос на годишниот вкупен број сончеви часови, во ова подрачје има околу 6,4 часа дневно. Најчести се ветровите од западен правец со фреквенција од 199 % и брзина 2,7 m s<sup>-1</sup> и ветровите од источен правец со фреквенција од 124 % и брзина 2,0 m s<sup>-1</sup>.

Во северозападниот дел на испитуваното подрачје се наоѓа рудникот и флотацијата за бакар „Бучим“. Рудникот територијално и административно спаѓа во општината Радовиш и е оддалечен 14 km од градот. Во непосредна близина на рудникот се наоѓаат две населени места, селата Бучим и Тополница. Површината која е опфатена од руднички активности изнесува 7 km<sup>2</sup>, од кои 4 km<sup>2</sup> отпаѓаат на одлагалиштето на јаловината, додека преостанатиот дел се локациите каде што се поставени ископите на рудата и постројката за обработка на рудата. Главни компоненти кои се содржани во рудата се: 0,3 % Cu, 0,3 g t<sup>-1</sup> Au, 1 g t<sup>-1</sup> Ag, 13 g t<sup>-1</sup> Mo, 1–4 % пирит. Карактеристични метални минерали се: халкопирит, пирит и борнит, со мали примеси на галенит, сфалерит, магнетит, хематит.

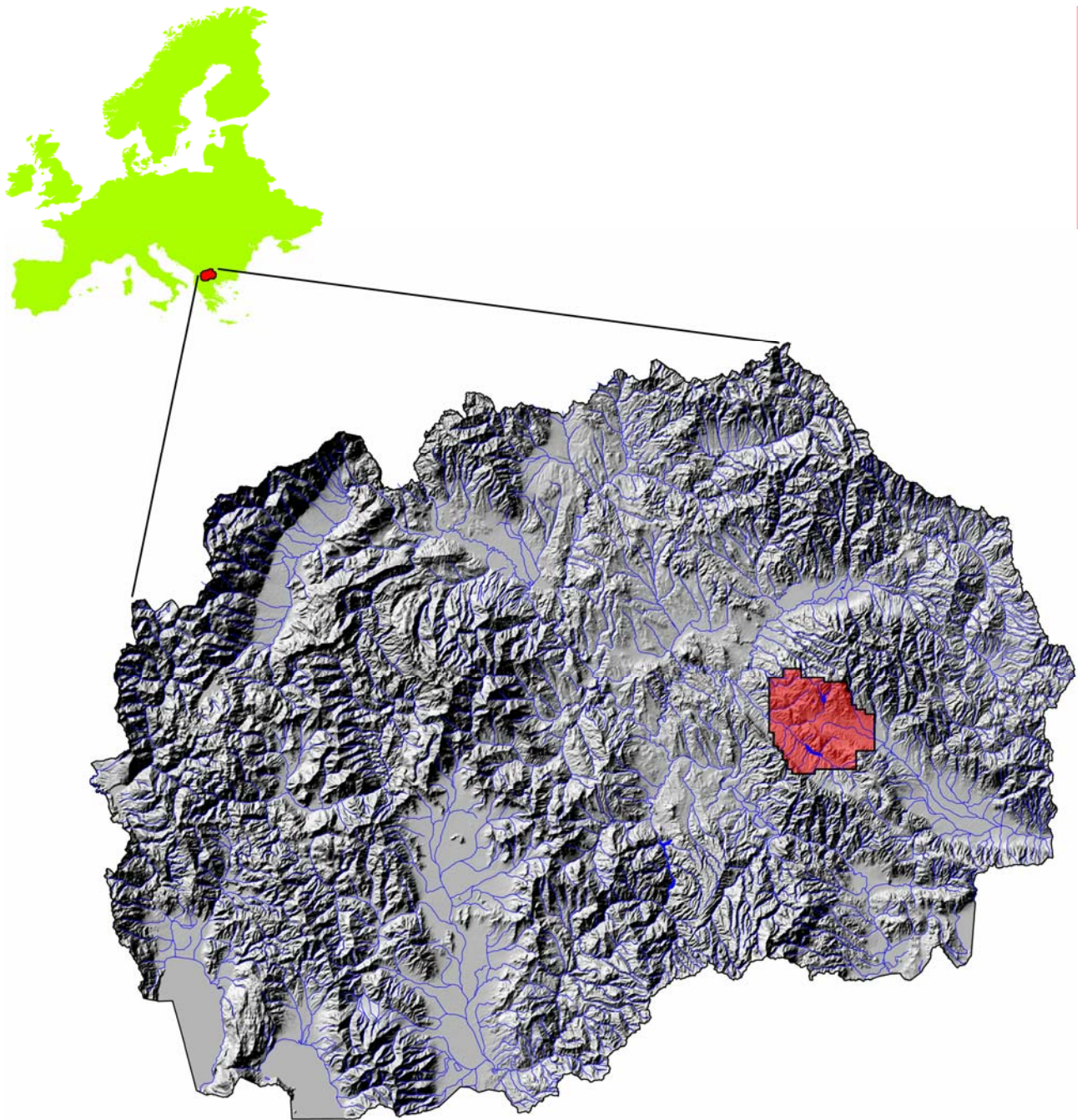
The metallic mineral resources found in Radoviš and its close vicinity are copper, iron and zinc ore, and there is also gold, silver, chromium, uranium and others metals. The non-metallic mineral resources found in this are decorative building stones, quartz, clay and others.

Important economic sectors in Radoviš are: construction, building materials industry, wood processing industry, metal and mechanical Industry, non-metal industries, ferrous and non-ferrous metallurgy, mining, cosmetics, pharmaceutical industry, agriculture, hunting and fishing, tourism, textile industry, food industry, tobacco industry, commerce, transportation, banking, public services.

The climate in Radoviš is continental Mediterranean, with 112 sunny days a year.

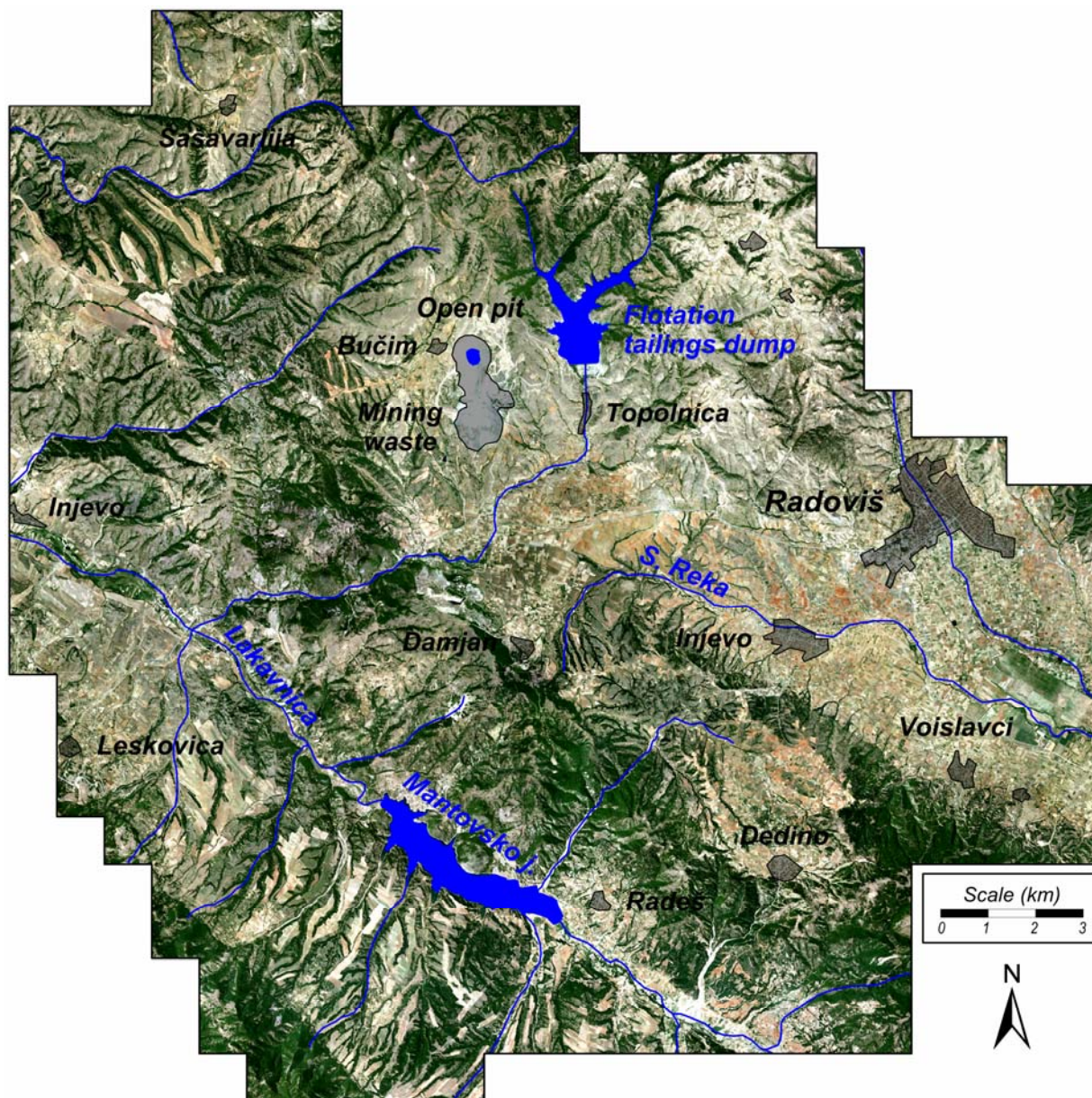
The study area is located in the eastern part of the Republic of Macedonia with surface of ca 20 km (W–E) × 20 km (S–N), total 374.5 km<sup>2</sup>, limited with coordinates N: 41°32' – 41°44' and E: 22°15' – 22°30' (Maps 1 and 2). The region is characterized by moderate continental climate. The altitude varies between 350 and 1000 m. The average annual temperature is around 10°C. The warmest months of the year are July and August with average temperature of 23°C, and the coldest month is January with 1.2°C. The average annual rainfall is amounted to 563 mm with large variations from year to year. In terms of total annual number of sunny hours, this location has approximately 6.4 hours per day. Most frequent winds in the region are those from the west with frequency of 199 % and 2.7 m s<sup>-1</sup> speed, and winds from the east with frequency of 124 % and 2.0 m s<sup>-1</sup> speed.

The copper mine Bučim is located in the north-west part of the studying area. The Bučim mine territorially and administratively belongs to the municipality of Radoviš at a distance of 14 km from the town. In the close vicinity of the mine there are two settlements, villages Bučim and Topolnica. Mine activities cover 7 km<sup>2</sup> of total mine surfaces, 4 km<sup>2</sup> for the placement of ore tailings and the rest of the land belongs to the open ore pit and to the plant for ore processing. The main ore contents are: 0.3 % Cu, 0.3 g t<sup>-1</sup> Au, 1 g t<sup>-1</sup> Ag, 13 g t<sup>-1</sup> Mo, and 1–4 % pyrite; the igneous rocks have been altered to clays and micas. The important metallic minerals are chalcopyrite, pyrite, and bornite, with small amounts of galena, sphalerite, magnetite and hematite.



**Карта 1.** Локација на испитуваното подрачје  
**Map 1.** Location of the study area





**Карта 2.** Карта според употребата на земјиштето во Радовиш и неговата околина  
**Map 2.** Landuse map of the Radoviš area

Во испитуваното подрачје југозападно од рудникот „Бучим“ на оддалеченост 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 ерозивно влијание од атмосферските врнежи (природно промивање) и на распространување на финиот прав со ветровите.

Рудникот „Бучим“ и постројката за обработка на рудата се поставени во функција во 1979 г. и се претпоставува дека рудникот рас-

In this study area there is also an influence from the former iron mine, Damjan at a 4 km distance from Bučim mine; the Damjan mine is out of function from 1990, but the ore tailings are continually exposed to erosive rain impact and wind distribution of surface fine dust.

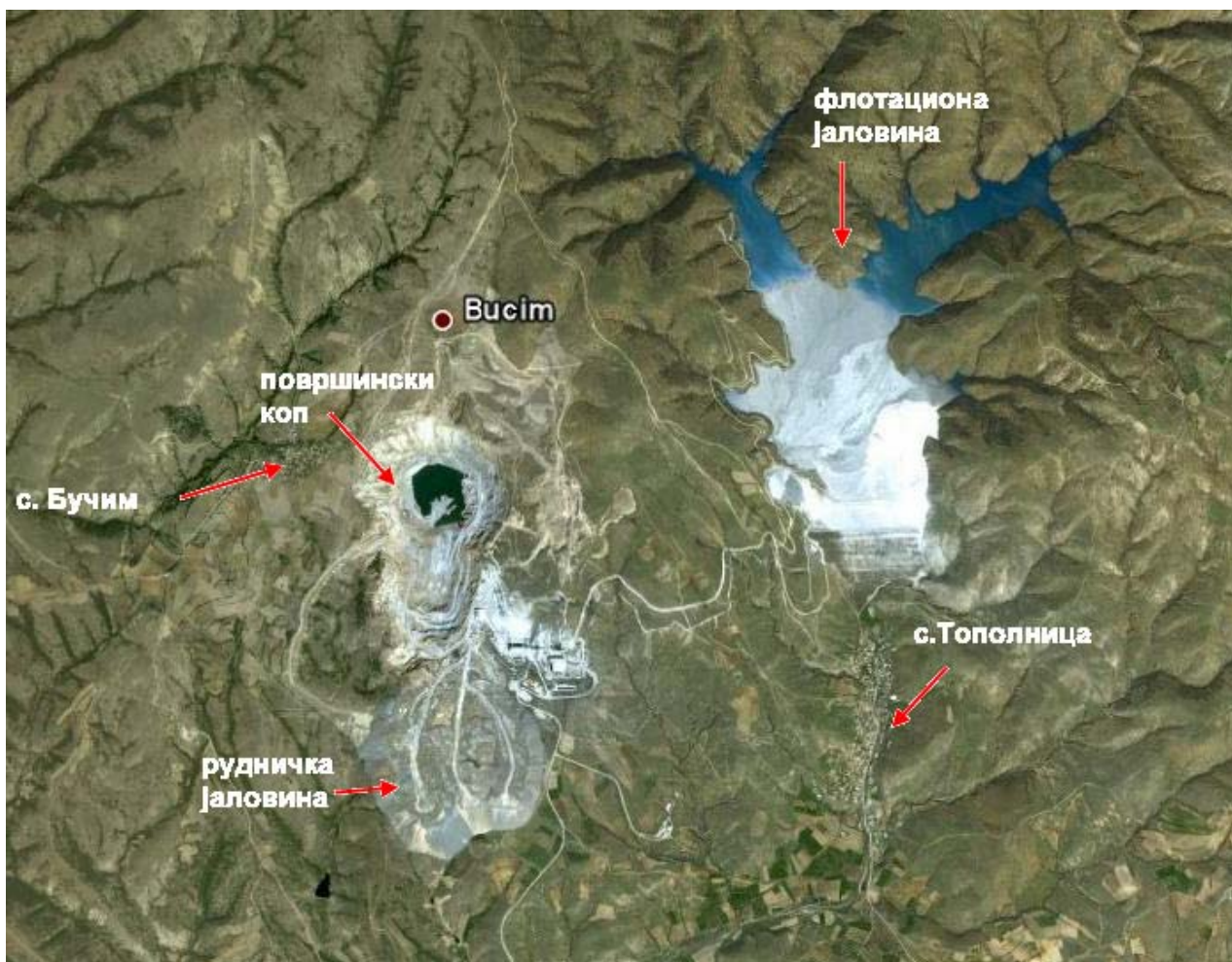
The mine "Bucim" and the ore processing plant are in function from 1979 and it is assumed that the mine has about 40 million tons of ore reserves. Ore tailings are dropped out by the dampers from the open ore pit, at open site near the mine

полага со околу 40.000.000 тони рудни резерви. Јаловиштето од површинскиот коп служи за депонирање на рудничката јаловина која се донесува со дамперите (сл. 2/1 и 2/2). Површината на одлагалиштето на рудната јаловина изнесува 0,80 km<sup>2</sup> и се наоѓа југозападно од површинскиот коп, во непосредна близина на регионалниот пат Штип–Струмица. Јаловиштето има околу 130.000.000 тони рудничка јаловина. Изложеноста на оваа голема маса рудничка јаловина на постојани воздушни струења и ветрови доведува до дистрибуција на финиот прав од јаловината во воздухот.

Просечното годишно производство од 4.000.000 тони бакарна руда се преработува во погонот флотација. Во процесот на флотација на минералите на бакар просечно годишно се издвојуваат околу 3.950.000 тони флотациона јаловина. Оваа јаловина се одводнува и депонира на хидројаловиште, кое се наоѓа на 2,2 km источно од погонот за флотација (сл. 2/3 и 2/4).

(Figs. 2/1 and 2/2). Ore tailings deposit occupies a surface of 0.80 km<sup>2</sup>, located southwest of the open ore pit, near the regional road Štip–Strumica. The ore tailings deposit has about 130 million tons of ore tailings. Exposure of this great mass of ore tailings to constant air flow and winds leads to the distribution of fine dust in the air.

The flotation plant annually produces of 4,000,000 tons of copper ore. In the process of flotation of copper minerals the average annual amount is about 3.95 million tons of flotation tailings. These tailings are drained and disposed onto a dump near the mine. The location of this dump is east of the flotation plant 2.2 km to the dam (Figs. 2/2 and 2/3).



Сл. 1. Локација на рудникот Бучим  
Fig. 1. Location of the Bučim mine



1



2



3



4

Сл. 2. Површински коп на рудникот Бучим (1), постројка за обработка на рудата (2), рудничка јаловина (3 и 4)  
**Fig. 2.** Bučim open ore pit (1), ore processing plant (2), ore tailings dump (3 and 4)

### 3. ГЕОЛОШКИ ОПИС

Истражуваната област претставува дел од Вардарската структурна зона, која е одвоена од структурни зони во текот на каледонската орогенеза и подложена на силни тектонски процеси за време на херцинската орогенеза. Структурните релации дополнително биле усложнети со алпската орогенеза [25, 26].

Во проучуваната област биле идентификувани следниве главни геотектонски структурни единици (карта 3): (1) слив на Крива Лаковица, (2) синклинала Смрдеш-Габреш, (3) радовишки басен, (4) антиклинала на Радовиш, поделена на (4а) штипски блок и (4б) бучимски блок (карта 3). Антиклиналата на Радовиш претставува источна граница на вардарската зона кон српско-македонскиот масив. Овие две големи структурни единици се одделени со длабоки, NW-SE прекинувања [25, 26].

### 3. GEOLOGICAL DESCRIPTION

The investigated area represents a part of the Vardar structural zone, separated from the other structural zones during the Caledonian, and subjected to strong tectonic processes, during the Hercynian orogenesis. The structural relations were further complicated by the Alpine orogenesis [25, 26].

At the study area the following main geotectonic structural units have been identified (Map 3): (1) the Kriva Lakavica basin, (2) the Smrdesh-Gabresh syncline, (3) the Radoviš basin, (4) the Radoviš anticline divided to (4a) the Štip Block and (4b) the Bučim Block (Map. 3). The Radoviš anticline represents the eastern boundary of Vardar zone towards the Serbian-Macedonian mass. These two large structural units are separated by a deep NW-SE fault [25, 26].

Според Rakićević et al. [25] и Hristov et al. [26], најстарите формации во северниот дел од испитуваната област се развиени на бучимскиот блок. Претставени се со предкамбриски гнајсеви и микашисти и бели мермерни кристали. Долниот палеозоик се состои од секвенци составени од амфиболски шкрилци, мермери, шкрилести карбонатни карпи (синклинала Смрдеш–Габреш). Поретки се јавуваат серпентините како ксенолитски гранити (штипски Блок). Во многу мал дел од испитуваната област, во подрачјето на синклиналата Смрдеш–Габреш, на површина излегуваат мезозојски карпи. Гореспоменатите карпи се покриени од страна со тесен појас на терцијарни депозити претставени од горно еоценски седименти кои навлегле од неогенските андезити, и нивните пирокластити. Плиоценската лимнолошка песочна серија е развиена во широкото подрачје на басенот на Крива Лакавица и радовишкиот басен. Пред сè, во радовишкиот басен се развиени холоценски наслојки (речните тераси и алувијални седименти).

Од вкупно 394 km<sup>2</sup> површина на испитувана област, 76,4 km<sup>2</sup> (19,4 %) отпаѓа на холоценски речни тераси и алувијални депозити, 100,3 km<sup>2</sup> (25,5 %) на плеистоценски лимнолошки, чакал и песочни депозити, 24,4 km<sup>2</sup> (6,2 %) на еоценски андезити и пирокластити, 9,0 km<sup>2</sup> (2,3 %) на еоценска серија на флиш, 6,5 km<sup>2</sup> (1,6 %) на кредни песочници, лапорец, шкрилци и варовник, 29,6 km<sup>2</sup> (7,5 %) на јура гранити, 1,4 km<sup>2</sup> (0,4 %) на палеозојски серпентини, 20,6 km<sup>2</sup> (5,2 %) на прекумбриски и палеозојски шкрилци, 50,6 km<sup>2</sup> (12,8 %) на прекумбриски микашист, 73,1 km<sup>2</sup> (18,6 %) прекумбриски гнајсеви, 2,1 km<sup>2</sup> (0,5 %) на контактни метаморфни карпи.

Малата металогена област во подрачјето Бучим–Дамјан–Боров Дол (с. 150 km<sup>2</sup>) се карактеризира со депозити и минерализации на железо, бакар, злато и основни метали. Областа Бучим–Дамјан–Боров Дол е поделена во два тектонски блокови. Тектонскиот блок Бучим и јужно тектонски блок Дамјан се дел од Вардарската зона. Блоковите се поделени со прекин од прв ред во SE насока. И покрај поделбата во два различни тектонски блокови, металогената област е обединета врз основа на сличностите на терцијарниот магматизам и аналогните рудни минерализации. Во северниот блок се појавува Бучимскиот депозит на бакар со дополнителна минерализација на злато [27].

According to Rakićević et al. [25] and Hristov et al. [26], the oldest formations on the northern part of the investigated area are developed on the Bučim block represented by the Precambrian gneisses and micashists, white marble lenses. Lower Paleozoic consists of sequences composed of amphibolite schists, marbles, schistose carbonate rocks (the Smrdeš-Gabreš syncline). Except for the minor intrusions the serpentines also occur as the xenoliths in granites (the Štip Block). In the area of Smrdeš-Gabreš syncline Mesozoic rocks outcrop in a very small part of the study area. The aforementioned rocks are covered by the narrow belt of Tertiary deposits represented by the Upper Eocene sediments which have been intruded by Neogene andesites, and their pyroclastites. The Pliocene lacustrine sandy series is developed in a wide area of Kriva Lakavica basin and Radoviš basin. Firstly Holocene deposits (river terraces and alluvial sediments) were developed on the Radoviš basin.

Of the total 394 km<sup>2</sup> of the study area, the Holocene river terraces and alluvial deposit are found on 76.4 km<sup>2</sup> (19.4 %), Pleistocene lacustrine, gravel and sand deposits on 100.3 km<sup>2</sup> (25.5 %), Eocene andesites and their pyroclastites on 24.4 km<sup>2</sup> (6.2 %), Eocene flysch series on 9.0 km<sup>2</sup> (2.3 %), Cretaceous sandstone, marl, shale and limestone on 6.5 km<sup>2</sup> (1.6 %), Jurassic granites 29.6 km<sup>2</sup> (7.5 %), Paleozoic serpentinite on 1.4 km<sup>2</sup> (0.4 %), Precambrian and Paleozoic shists on 20.6 km<sup>2</sup> (5.2 %), Precambrian micashists on 50.6 km<sup>2</sup> (12.8 %), Precambrian gneisses on 70.1 km<sup>2</sup> (18.6 %) and Contact-metamorphic rocks (Scarns) on 2.1 km<sup>2</sup> (0.5 %).

The small metallogenic area of Bučim–Damjan–Borov Dol (ca 150 km<sup>2</sup>) is characterized by deposits and mineralizations of iron, copper, gold and base metals. The Bučim–Damjan–Borov Dol area is divided into two tectonic blocks. The Bučim tectonic block and the southern tectonic block Damjan are a part of the Vardar zone. The blocks are divided by a fault of first order with SE direction. Despite the disposition in two different tectonic blocks, the metallogenic area is unified based on the similarities of Tertiary magmatism and the analogous ore mineralizations. In the northern block the Bučim copper-porphyry deposit with additional gold mineralization [27].

Bučim Cu and Au mine is the unique mine in the R. Macedonia belonging to Serbo-Macedonian metallogenic province, discovered 1955, explored in the period 1962–1979, and its production started in 1979. The Cu mineralization of a porphyric type

Рудникот за Cu и Au, „Бучим“ е единствен рудник во Р. Македонија што припаѓа на српско-македонската металогена област, откриен во 1955 година, истражуван во периодот од 1962 до 1979, а со производството се започнува во 1979 година. Минерализација на бакар е од порфирен тип а настанува на контактот на Предкумбриски гнајсеви со терциерни андезити. Андезитите, главно се без минерализација, но сепак, бакарна минерализација (од миоценова старост) поврзана со фрактури и се забележува и во андезитите. Морфологија на рудните депозити е во облик на stockwerk на жили поставени нормално на слоевитоста. Депозитот е од порфирен тип на бакар-злато со следниве минерали: халкопирит, природно злато, борнит, ковелит, халкоцит, природен бакар (Cu, Au, Ag и Mo) (<http://eswww.rhul.ac.uk/geode/ABCD/Bucim.html>).

Рудникот Бучим е главен производител на бакар во Македонија, функционирајќи како рудник и постројка за обработка на рудата во близина на Радовиш. Во 1999 година беа обработени 4 милиони тони руда за да се добијат 21000 t бакар и 700 kg злато во концентрати. Рудните резерви изнесуваат вкупно 80 милиони t кои содржат 0,3% Cu, 0,35 g/t Au. Рудата се скопува од четири одделни рудни тела (<http://www.cambmin.co.uk/?i=intro&s=balkans>).

"Бучим" е еден од најважните индустриски објект во Радовиш и движечка сила на индустријата и економијата во Радовиш. Рудникот (директно и индиректно) значително придонесува за развивање на други индустриски активности, како на пример, градежната индустрија, бизнис, туризмот, транспортот и други (<http://en.wikipedia.org/wiki/Radovi%C5%A1>).

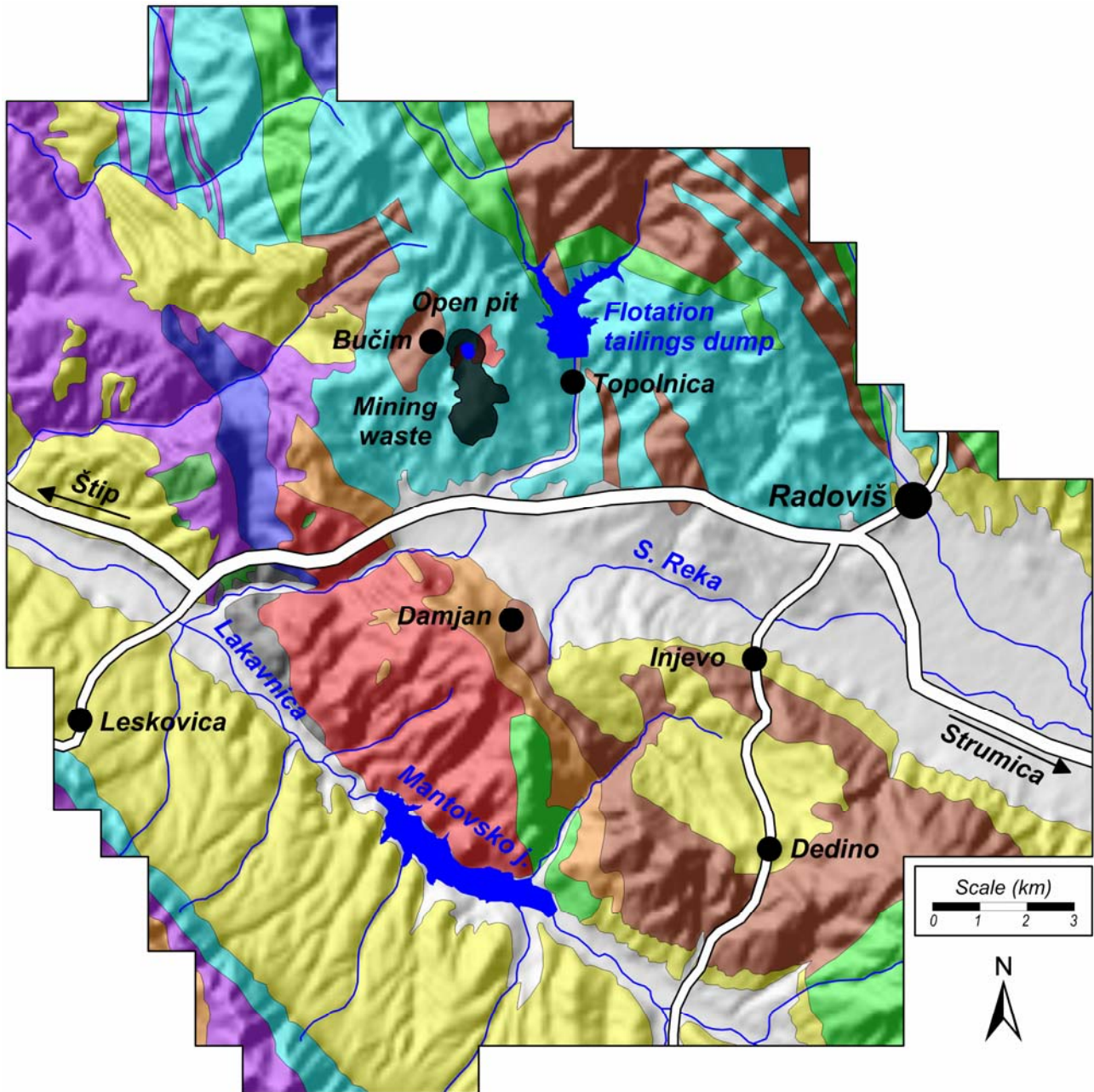
Издвоените рудни отпадни материјали создаваат опасни еколошки услови за населението и екосистемите на локално ниво. Предвидени опасности се: токсично киселите ефлуенти, неконсолидирани отпадни стени, емисија на прашина и небезбедна работа, слабо одржуваната нестабилна депонија со отпадна јаловина. Потенцијално, до прекугранично загадување може да нанесе штета и последици и во Бугарија и Грција преку Нивичанска река, притока на реката Струма, Струмица (<http://www.envsec.org/see/pub/REPORT%20Draft%20Issue%202001-11-04.pdf>).












is occurring in the contact of Precambrian gneisses with Tertiary andesites. Andesites are barren in general however, Cu mineralization (Miocene ages) associated with fractures and joining is found in the andesites as well. The morphology of the ore deposits is in the shape of stockwerk of stingers or veinlets discordant on the strata. The type of the deposit is Porphyry copper-gold with following minerals Chalcopyrite, Native Gold, Bornite, Covellite, Chalcocite, Native Copper (Cu, Au, Ag, and Mo) (<http://eswww.rhul.ac.uk/geode/ABCD/Bucim.html>)

Bučim is Macedonia's principal producer of copper, operating as a mine and ore processing installation near Radoviš. In 1999 milled 4 Mt of ore were processed to yield 21,000 t of copper and 700 kg of gold in concentrates. Ore reserves amount to a total of 80 Mt grading 0.3% Cu, 0.35 g/t Au in four discrete orebodies (<http://www.cambmin.co.uk/?i=intro&s=balkans>).

Bučim is one of the most important industrial objects in Radoviš and a driving force of the Radoviš industry and economy. The mine (directly and indirectly) contributed significantly to the initiation of other industrial activities such as construction industry, business, tourism, transport and others (<http://en.wikipedia.org/wiki/Radovi%C5%A1>).

Disposed mining waste rock materials create environmentally hazardous conditions for residents and ecosystems at a local level. Estimated hazardous are toxic/acidic effluents, uncontained waste rock, dust emissions and unsecured workings, poorly contained and/unstable, tailings wastes. Transboundary pollution is a potential hazard that can cause harm and consequences across the border with Bulgaria and Greece via Nivichanska River, a tributary of the Struma River (<http://www.envsec.org/see/pub/REPORT%20Draft%20Issue%202001-11-04.pdf>)



- |   |                                      |   |                                    |
|---|--------------------------------------|---|------------------------------------|
|  | Pleistocene sediments                |  | Paleozoic serpentinite             |
|  | Pliocene unconsolidated sediments    |  | Precambrian and Paleozoic shists   |
|  | Eocene flysch series                 |  | Precambrian micaschists            |
|  | Eocene andesites and piroclastites   |  | Precambrian gneisses               |
|  | Cretaceous sandstone, marl and shale |  | Contact-metamorphic rocks (Scarns) |
|  | Jurassic granites                    |   |                                    |

**Карта 3.** Геолошка карта на Радовиш и неговата околина  
**Map 3.** Geologic map of the Radoviš area

## 4. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ

### 4.1. Земање примероци

Во рамките на оваа студија се извршени испитувања на загадувањето на воздухот преку примена на мониторинг со користење мов, прав од поткровни греди и почва. Собирањето на примероците на мов, на прав од поткровни греди и на почва е извршено во 2009 и 2010 година.

Точно одредени видови мов се селектирани како биоиндикатори согласно со стандардите усвоени во европски истражувања на тешки метали [17, 18]. Примероци на мов од видовите *Hyloconium splendens* (Hedw.) и *Pleurozium schreberii* (Brid.) се собирани на претходно определени локации. Овие видови на мов 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 мов кој е достапен и карактеристичен за регионот.

Собирањето на примероците од мов е изведувано според пропишаните стандардни правила за собирање на ваков вид примероци [28]. На секоја локација одредена за земање на примерок од мов се собираат одделни примероци од пет подлокации на површина со радиус од 50 m. Локацијата за земање примерок од мов мора да биде оддалечена најмалку 300 m од регионални патишта, 100 m од локални патишта и 200 m од населени места. Земањето на примероците од мов беше вршено со помош на полиетиленски ракавици, за да се спречи дополнително загадување на примерокот. Примероците се пакуваат во хартиени кеси. Откако ќе се исчистат 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 ставаат во хартиени кеси сè до нивното анализирање. Примери од видовите на мов се дадени на сл. 3.

Во испитуваното подрачје беа земени примероци на мов од 52 локации претставени на картата 4. Локациите за земање примероци од мов беа точно определени со примена на системот за глобално позиционирање (GPS).

## 4. MATERIAL AND METHODS

### 4.1. Sampling

Monitoring of air pollution was carried out within this study, using different types of monitors such as: moss, attic dust and soil. Moss, attic dust and soil samples were collected in 2009 and 2010.

Specific types of moss were selected as bio-indicators according to the protocol adopted within the European Heavy Metal Survey [17, 18]. Moss species *Hyloconium splendens* (Hedw.) and *Pleurozium schreberii* (Brid.), were collected according to the previously defined sampling network. These moss species are characteristic for the flora of the Republic of Macedonia and can be used as bio-indicators. Depending on the conditions and the accessibility of the locations the moss species that are available and typical for the region were collected.

The moss sampling protocol was performed according to set standard rules for collection of such samples [28], and it was done in this order: one sampling spot is formed by collecting five sub-spots in the area of 50 × 50 m<sup>2</sup>. Every spot of sampling network must be in a distance of minimum 300 m from main roads, 100 m from local roads, and 200 m from villages. Moss samples were collected using polyethylene gloves, to prevent any further samples contamination. The collected material was stored in paper bags. After it was cleaned from other plant species and soil individual plant samples are separated and air dried for several days. Dry samples were again placed in paper bags until analyses were performed. Moss species are given in Fig. 3.

Moss samples that were collected at 52 studied localities are given in Map 4. Locations of moss samples were previously defined by means of a GPS device.

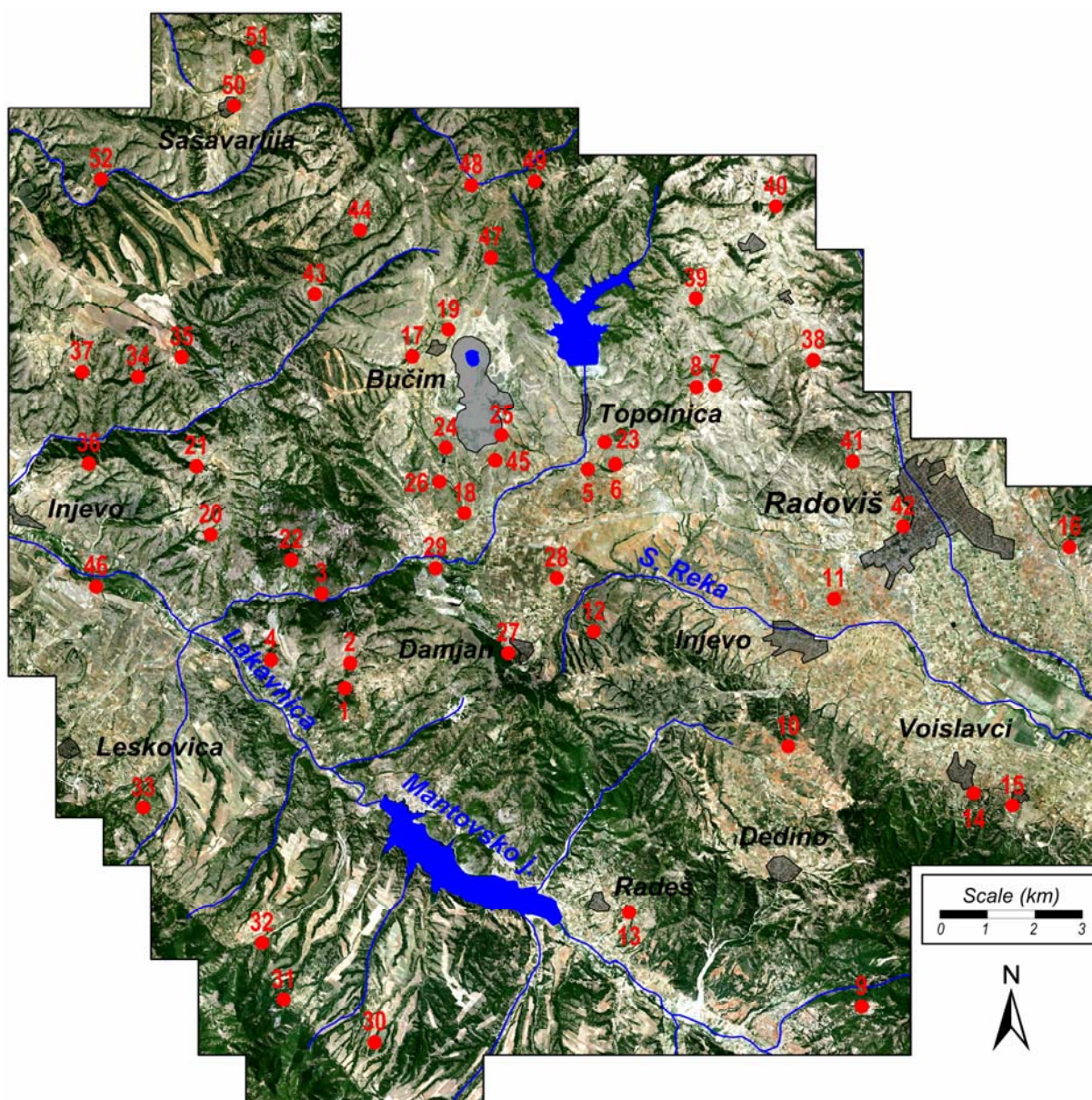


1



2

Сл. 3. Видови мов – Fig. 3. Moss species  
1. *Hyloconium splendens*; 2. *Pleurozium schreberii*



Карта 4. Локации на земање примероци на мов и генерализирана геологија на испитуваното подрачје  
Map 4. Moss samples locations and generalized geology of study area

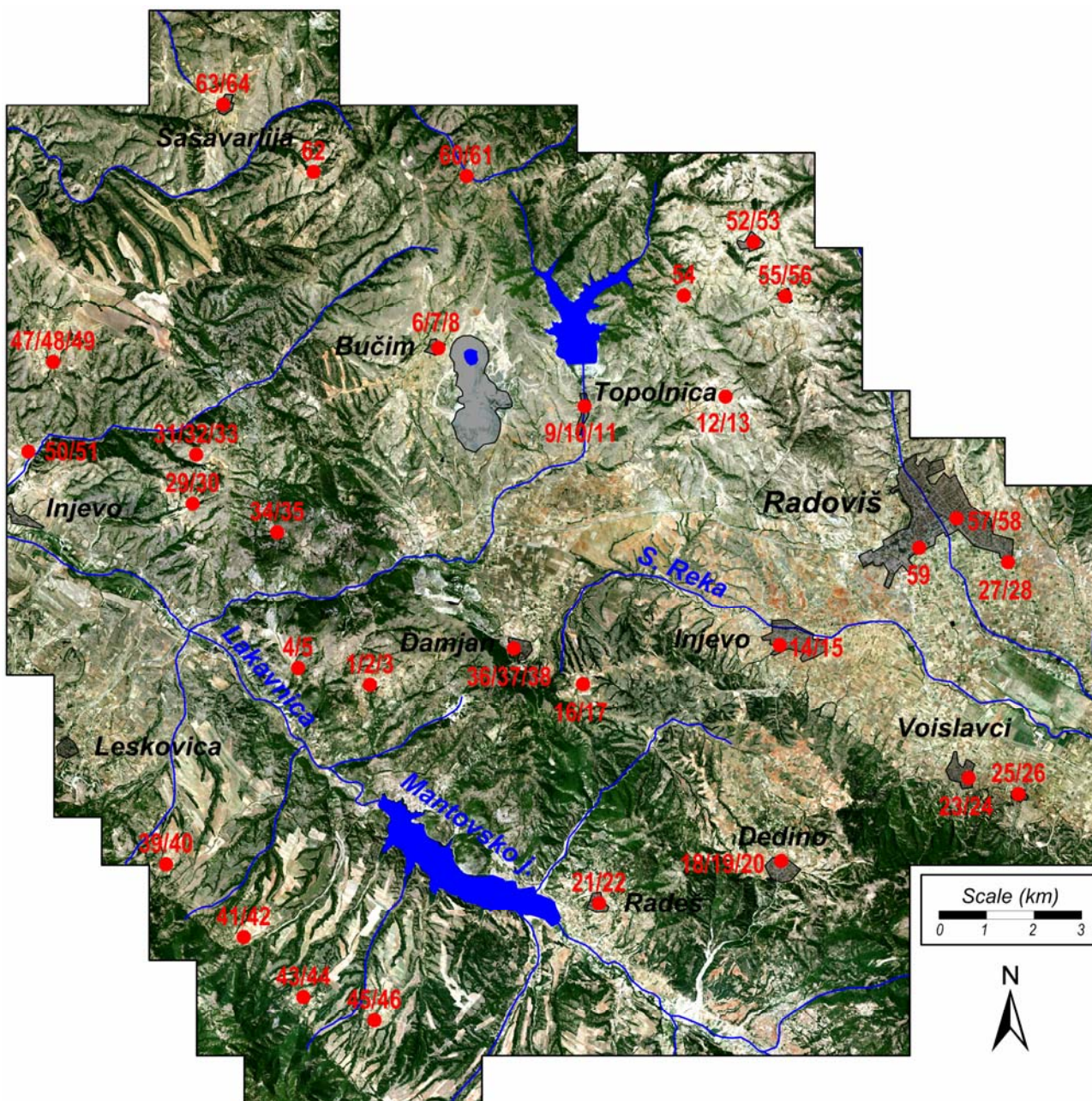


Примероци на прав од поткровни греди беа собирани од куќите во населените места во испитуваното подрачје. Во секое населено место се собираа по 2–3 примероци од постари куќи (година на изградба максимум 1980), со цел да се утврди долготрајното таложеење на тешки метали во испитуваното подрачје. Собирањето на примероците на прав од поткровни греди се изведуваше според стандарден протокол [29, 30]. Од површината на гредите најпрво се отстранува грубиот прав, потоа во најлонски кеси се собира најфиниот прав со помош на пластична четка. Во секое населено место беа собирани примероци прав од поткровни греди во 2–3 куќи, со цел да се одреди просечната содржина на тешките метали во нив. Вкупно беа собрани 64 примероци од 29 локации (населени места) претставени на картата 5.

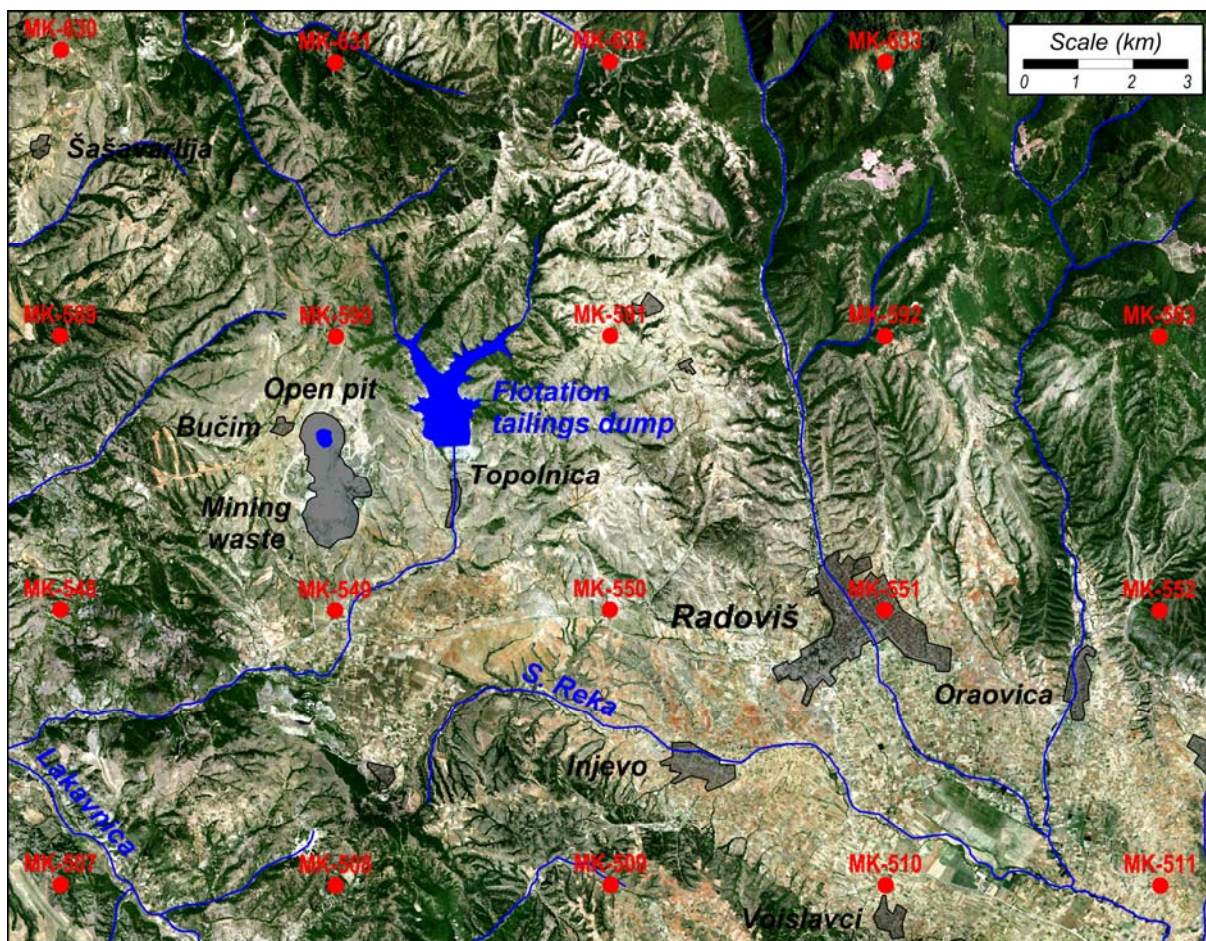
Примероци на почва се собирани според претходно утврдена шема за земање почвени проби. На секоја локација се собирани два вида примероци на почва, и тоа: од површинскиот слој на почвата (0–5 cm) и од длабочинскиот слој на почвата (20–30 cm). Примероците на почва се собираат според одредени стандарди за земање почвени примероци [31–34]. На локацијата одредена за земање примерок од пет точки се отстранува површинскиот слој (1–2 cm) на земјиштето и до длабочина од 5 cm се ископува почва која се става во најлонска кеса. Една проба се зема во средишната точка и четири дополнителни проби се земаат од точките кои се наоѓаат во аглиите на квадрат со страните од околу 10 m, со што еден примерок всушност претставува композит од 5 примероци. Сите заедно се собираат во една најлонска кеса. На истиот начин се собираат и примероци на почва од длабочинскиот слој, со тоа што се зема почвата која се ископува од длабочина од 20 до 30 cm од површината на земјиштето. На една иста локација се собираат двата примерока од почвата (од површинскиот и од длабочинскиот слој), за да се утврди дали евентуално висока содржина на одредени тешки метали се должи на антропогено влијание во испитуваното подрачје или пак ваквата појава се должи на геологијата на земјиштето. За целта на оваа студија беа собрани вкупно 40 примероци, односно по два примерока од секој локалитет, односно 20 примероци на почва од површинскиот слој и 20 примероци на почва од длабочинскиот слој на локациите прикажани на картата 6.

Attic dust samples were collected from houses in the settlements in the study area. In every settlement attic dust was collected from 2 or 3 houses on different sites (year of building up to 1980) in order to establish the long-term of heavy metals accumulation in the study area. The collection of attic dust samples was performed according to the adopted protocol [29, 30]: the surface of the attic beams was first cleaned of rough dust and then the finest dust was collected with plastic brush in polyethylene bags. In each settlement dust samples from 2–3 houses were collected in order to determine the average content of heavy metals in samples. Sixty-four dust samples were collected from 29 locations (settlements), given on Map 5.

Soil samples were collected by a previously adapted sampling network for taking soil samples. Two types of soil samples were taken at each location, such as: sample from the surface layer of soil (0–5 cm) and deep soil layer (20–30 cm) from the same location. Soil samples were collected according to certain standards for taking soil samples [31–34]. At the designated location for soil sampling, the surface layer (1–2 cm) of soil was removed, from five spots about 5 cm in depth, then put in plastic bags. Four additional samples were taken from points located in the corners of the square at a distance of about 10 m and the fifth sample was taken from the intersection of the diagonals in the middle of the square. All spot samples are collected together in a plastic bag. In the same way samples from the deeper layer of soil were collected, at depth from 20 to 30 cm from the surface of the soil. Top soil samples and deep soil samples were collected at the same location in order to determine whether the potential high content of certain heavy metals are due to anthropogenic influence in the study area, or this occurrence is due to the geology of the land. For the purpose of this study 40 samples were collected, i.e. two samples from each site, i.e. 20 samples of soil from the surface layer and 20 soil samples from the deep layer on the locations given on Map 6.



**Карта 5.** Локации на земање примероци прав од поткровни греди и генерализирана геологија на подрачјето  
**Map 5.** Attic dust samples locations and generalized geology of study area



Карта 6. Локации на земање примероци почва  
 Map 6. Soil samples locations

#### 4.2. Систем за глобално позиционирање

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

Системот за глобално позиционирање (GPS) е сателитски воден систем контролиран од Секретаријатот за одбрана на САД. 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);

#### 4.2. Global positioning system

For each location where the moss, attic dust and soil samples were collected, locations characteristics (geographic coordinates and altitude) were recorded using a global positioning system. Such positioning, i.e. determining of the position of sample locations is necessary in order to construct the deposition maps for each metal in the study area.

Global Positioning Systems (GPS) is a satellite run system controlled by the Department of Defense, USA. The principle of operation of the Global Positioning System is based on satellite navigation and is controlled by determining the distance from the satellite. Components necessary for the functioning of this system are:

- down time (using the clock if necessary),
- check whether there is a satellite within

- проверување дали има сателит на домет (при што се одредува неговата позиција);
- вршење корекции на грешки од јоносферските и тропосферските влијанија и празнења.

GPS се користи за картирање и за додатоци на GIS. 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 кои ги снимил на секои 5 s или 5 m.

Можно е да се прават диференцијални поправки на пресметаните податоци. Поправките се однесуваат на големината (размер), масата, бројот на позиции на кои се снима и бројот на канали кои се користат за барање на сателитите. Потоа се добива сигнал од сателитите на GPS, се одредува позицијата, се добиваат податоци за координатите на позициите од кои се добиени 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, околината и преку него се одредува колку податоци од GPS треба да се добијат.

Софтверот на GPS за картирање овозможува по враќањето од терен прифаќање на податоците во компјутер. Ваквиот софтвер користи функции, техники со кои се прават диференцијални корекции, пресметки, внесувања и бришења на податоци. Сето ова софтверот овозможува да се пренесе на плотер. Софтверот на GPS овозможува пренос на обработените податоци на доработка во други софтвери, на пример оној на GIS (Географско информатички систем), каде што се прави комбинација со информациите добиени од други извори кои се користат за картирање и анализи.

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

Поправките ги детерминираат грешките кои се составен дел на собраните податоци. Грешките се отстрануваат од податоците за времето (сателитското време), позицијата на сателитите, јоносферските и атмосферските влијанија (празнења и друго). Ваквиот систем обработува податоци кои можат да се комбинираат со тродимензионални модели на кои се

range (determining its position);

- corrections are made of the mistakes from ionospheric and tropospheric effects and discharges.

GPS is used for mapping and GIS enhancements. With the help of this system data that will be used as a geographical database can be collected and stored. GPS performs calculations on data that are recorded every 5 s or 5 m.

It is possible to correct the calculated differential data. The corrections include: size (scale), weight, number of positions that are recorded and number of channels used for search of the satellites. Then the signal from GPS satellites is received, the position is determined, data are obtained for the coordinates of the positions from which we received data on the screen. GPS also provides data about speed, direction and the direction according to which the points are arranged.

Collecting data is done with computer software. This software collects data on the positions, calculations, coordinates, surroundings, and it determines how much GPS data should be obtained. The software for GPS mapping system allows acceptance of data on the computer after returning from the field. This software uses functions and techniques that make differential corrections, calculations, entering and deleting data. This software allows you to transfer all this on the plotter. The GPS software enables the transmission of processed data for processing in other softwares such as the one for GIS (Geographic information system) where combination with information obtained from other sources used for mapping and analysis is made. Differential corrections are used to increase the accuracy (precision) of data obtained from GPS. They use known data on the site, base stations, and GPS positions (at unknown locations).

The corrections determine the errors that are an integral part of collected data. Mistakes that are removed from the data are about: time (satellite time), position of satellites, ionospheric and atmospheric influences (discharge, etc.). This system processes data that can be combined with three-dimensional models on which measurements are

прават мерења. Овде се вклучени податоци кои се користат за картирање на локациите, висина и стрмина на теренот, одредување на крајбрежни зони, вегетациони зони, климатски зони, димензии на езера и друго.

За овие испитувања беше користен систем за глобално позиционирање модел Geo Explorer 3, со цел да се обезбедат информации за местоположбата на земањето на примероците. Во случајов системот за глобално позиционирање се користеше за одредување на географските координати и надморската висина на локациите од кои се земани примероците за анализа.

### 4.3. Подготовка на примероците

Подготовката на земените примероци се состоеше од нивно претходно чистење, сушење, ситнење и разложување. Разложувањето на примероците од мов е извршено со примена на микробранов систем за разложување на примероци. Точно измерена маса (0,5 g) од секој примерок е ставена во тefлонски садови и кон неа се додавани 2 ml концентрирана  $\text{HNO}_3$  и 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %, *m/V*). Потоа тefлонските садови се ставани во микробранова печка, при што е применета постапката на микробраново разложување прикажана во табелата 1. Растворите добиени со термичко разложување на мов и лишај квантитативно се пренесени во мерни тиквички од 25 ml. Мерните колби се дополнети со редестилирана вода до ознаката [35].

made. This includes data used for mapping the locations, height, and steep slope of the terrain, determination of the coastal zones, vegetation zones, climate zones, size of lakes etc.

For the purposes of these trials the system for global position was used model Geo Explorer 3, in order to provide information about the location of sampling. In this case, the global positioning system was used in order to determine the geographical coordinates and altitude of locations where samples were taken for analysis.

### 4.3. Sample preparation

Sample preparation was performed by previous cleaning, drying, chopping and digestion. For digestion of moss samples microwave digestion system was applied. Precisely measured mass (0.5 g) of each moss sample was measured in teflon digestion vessels to which 5 ml concentrated nitric acid,  $\text{HNO}_3$ , and 2 ml hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, *m/V*) were added. The vessels were closed, tightened and placed in the rotor of a microwave digestion system. The digestion was carried out with the working condition given in Table 1. Finally the vessels were cooled, carefully opened, and digests quantitatively transferred to 25 ml calibrated flasks [35].

Табела 1. Програма за работа со микробранова печка за расиворање на примероци од мов (Milestone, Ethos Touch Control)

Table 1. Working program of microwave oven for moss sample digestion (Milestone, Ethos Touch Control)

Чекор – Step	Температура – Temperature °C	Време – Time min	Моќност – Power W	Притисок – Pressure bar
1	180	5	500	20
2	180	10	500	20

Примероците од прав од поткровни греди и примероците од почва беа разложувани со примена на смеси од киселини. Разложувањето беше вршено по следната постапка: точно измерена маса (0,5 g) со точност од 0,0001 g, се става во тefлонски садови. Потоа се додаваат 5 ml концентрирана  $\text{HNO}_3$  и пробата се загрева на решо сè до испарување на кафеави пари од

For digestion of attic dust and soil samples, open wet digestion with mixture of acids was applied. The digestion was carried out in this order: precisely measured mass of dust samples (0.5 g) with the accuracy of 0.0001 g was placed in teflon vessels. After this 5 ml concentrated nitric acid,  $\text{HNO}_3$  was added, until the brown vapors came out

азотни оксиди. Сè додека се ослободуваат кафе-авите пари, се додаваат нови количини азотна киселина како најпогоден оксидатор за разложување на примероци од животната средина. Потоа се додаваат 5–10 ml концентрирана флуороводородна киселина (HF) за целосно разложување на неорганските компоненти. При работа со HF потребно е нејзино целосно испарување (искористување од пробата). Кога растворот целосно ќе избистри, се додаваат 2 ml концентрирана HClO<sub>4</sub>. Перхлорната киселина ги разложува заостанатите органски материи. Тефлонските садови се оставаат уште 15 минути на решо, потоа се додаваат 2 ml HCl и 5 ml H<sub>2</sub>O за целосно растворање. По целосното разложување растворот од тефлонските садови се филтрира во мерни колби од 50 ml, кои се дополнуваат со дестилирана вода до ознаката [36].

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

#### 4.4. Инструментација

Анализата на растворените примероци е извршена со примена на атомската апсорпционна 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 беше анализирана содржината на вкупно 23 елемента: 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 2–4.

#### 4.5. Веродостојност на добиените резултати

Контролата на квалитетот на анализата за трите применети техники е извршена со примена на методот на стандардни додатоци, при што се добиени задоволителни вредности за аналитичкиот принос за анализираните елементи (за FAAS од 97,2 % до 102,5 %, за ETAAS од 96,9 % до 103,2 % и за ICP-AES од 98,2 % до 100,8 %).

Осетливоста во смисла на долна граница на детекција на анализираните елементи е претставена во табелата 5.

from the vessels. Nitric acid is a very suitable oxidant for digestion of environmental samples. For total digestion of inorganic components 5–10 ml hydrofluoric acid (HF) was added. When the digest became a clear solution, 2 ml of HClO<sub>4</sub> was added. Perchloric acid was used for total digestion of organic matter. After cooling the vessels for 15 min., 2 ml of HCl and 5 ml of H<sub>2</sub>O were added for total dissolving of metal ions. Finally, the vessels were cooled and digests quantitatively transferred to 50 ml calibrated flasks [36].

In this way, the digest of moss, attic dust and soil samples were analyzed with the application of atomic absorption and emission spectrometric methods.

#### 4.4. Instrumentation

The analyses of digest samples were performed with an atomic absorption spectrometry (electrothermal ETAAS, and flame – FAAS) and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES). Optimization of instrumental condition for each element was previously done. Total contents of 23 elements were analyzed in collected samples; Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V and Zn.

The operating conditions for all applied techniques are given in Tables 2–4, respectively

#### 4.5. Reliability of chemical analyses

The QC of the three applied techniques was performed by standard addition method, and it was found that the recovery for the investigated elements ranges: for FAAS 97,2 % – 102,5 %, for ETAAS 96,9 % – 103,2 %, for ICP-AES 98,2 % – 100,8 % .

The sensitivity in regard to the lower limit of detection for the analyzed elements is given in Table 5.

Табела 2. Инструментални услови за ICP-AES (Varian, 715ES)

Table 2. Instrumental condition for ICP-AES (Varian, 715ES)

<b>РФ генератор – RF generator</b>					
Работна фреквенција – Operating frequency		40,68 MHz, воздушно ладен RF генератор 40.68 MHz free-running, air-cooled RF generator			
Излезна енергија – Power output of RF generator		700–1700 W со чекори од 50 W 700–1700 W in 50 W increments			
Стабилност на излезната сила – Power output stability		< 0.1%			
<b>Систем за внесување на примерокот – Introduction area</b>					
Небулајзер – Sample Nebulizer		V-жлебови – V-groove			
Распрснувачка комора – Spray Chamber		Double-pass cyclone – Double-pass cyclone			
Перисталтична пумпа – Peristaltic pump		0 – 50 rpm			
Конфигурација на плазмата – Plasma configuration		Радијално – Radially viewed			
<b>Спектрометар – Spectrometer</b>					
Оптички систем – Optical arrangement		Оптика од Ешелов тип – Echelle optical design			
Полихроматор – Polychromator		400 mm фокусна должина – 400 mm focal length			
Echelle решетка – Grating		94,74 линии/mm – 94.74 lines/mm			
Прочистување на полихроматорот – Cleaning of polychromator		0.5 L min <sup>-1</sup>			
Мегапиксел CCD детектор – Megapixel CCD detector		1,12 милиони пиксели – 1.12 million pixels			
Ранг на бранови должини – Wavelength coverage		177 nm до 785 nm – 177 nm to 785 nm			
<b>Услови на програмата – Program conditions</b>					
Енергија на радиофреквенциски генератор RFG Power		1.0 kW	Брзина на пумпата Pump speed		25 rpm
Проток на Ag за создавање на плазма Plasma Ar flow rate		15 L min <sup>-1</sup>	Време на стабилизација Stabilization time		30 s
Спореден проток на Ag – Auxiliary Ar flow rate		1.5 L min <sup>-1</sup>	Време на промивање – Rinse time		30 s
Проток на Ag низ небулајзерот Nebulizer Ar flow rate		0.75 L min <sup>-1</sup>	Време на задржување на примерокот Sample delay		30 s
Корекција на фон – Background correction		Нагодена – Fitted	Број на повторувања – Number of replicates		3
Елемент Element	Бранова должина Wavelength	Елемент Element	Бранова должина Wavelength	Елемент Element	Бранова должина Wavelength
Ag	328.068	Co	238.892	Mg	279.553
Al	396.152	Cu	324.754	Na	589.592
As	188.980	Ga	417.206	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
Cr	267.716	Mo	202.030		

Т а б е л а 3. *Инструментални услови за ETAAS (Varian, SpectrAA 640Z)*  
 T a b l e 3. *Instrumentation conditions for ETAAS (Varian, SpectrAA 640Z)*

Параметар – Parameter	Co	Cd	As
Бранова должина – Wavelength	242.5 nm	288.8 nm	193.7 nm
Процеп – Spectral width slit	0.2 nm	0.5 nm	0.2 nm
Калибрационен мод – Calibration mode	Апсорбанција, висина на пик – Absorbance, peak height		
Струја на ламбата – Lamp current	7.0 mA	4.0 mA	10 mA
<b>Сушење – Dry</b>			
Температура – Temperature	120 °C	120 °C	120 °C
Време на покачување – Ramp time	55 s	55 s	55 s
<b>Жарење – Pyrolysis</b>			
Температура – Temperature	400 °C	250 °C	1400 °C
Време на покачување – Ramp time	5 s	5 s	10 s
Време на задржување – Hold time	22 s	15 s	35 s
<b>Атомизација – Atomizing</b>			
Температура – Temperature	2300 °C	1800 °C	2600 °C
Време на покачување – Ramp time	1 s	1 s	1 s
Време на задржување – Hold time	2 s	2 s	2 s
<b>Чистење – Cleaning</b>			
Температура – Temperature	2650 °C	1800 °C	2600 °C
Време на покачување – Ramp time	5 s	2 s	2 s
Време на задржување – Hold time	-	-	-
Гас – Sheath gas	Аргон – Argon		

Т а б е л а 4. *Инструментални услови за FAAS (Thermo Elemental, Solaar 2)*  
 T a b l e 4. *Instrumentation conditions for FAAS (Thermo Elemental, Solaar 2)*

<b>Параметри на спектрометарот – Spectrometer parameters</b>			
Време на мерење – Measurement time	3 s	Процеп – Slit	0.5 nm
Струја на ламбата – Lamp current	75 %	Висока резолуција – High resolution	
Корекција на фонот – Background correction		Деутериум – Deuterium	
<b>Параметри на пламенот – Flame parameters</b>			
Гас – Gas	Висина на пламенот Burner height	Проток на гориво Fuel flow	Време на земање на примерок Nebulizer uptake
Воздух/ацетилен Air/acetylene	7 mm	1.1 L min <sup>-1</sup>	4 s
Елемент – Element	Бранова должина – Wavelength	Елемент – Element	Бранова должина – Wavelength
Cu	324.8 nm	Ni	232.0 nm



Т а б е л а 5. Долни граници на детекција за испитуваните елементи ( $\text{mg kg}^{-1}$ )  
 T a b l e 5. Detection limit for analyzed elements ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Елементи – Elements	Граница на детекција – Detection limit
Ag, Ba,	0.1
Al	2
As, B, Cd, Cr, Li, Fe, Mg, Na, Ni, Sr, Zn	1
Ca	10
Co, Cu, Mn	0.5
Ga	2
K, Pb	2
Mo	1
V	0.5

Пет (Ag, B, Ga, Mo, V) од вкупно 23 анализирани елементи беа исклучени од понатамошни статистички анализи, бидејќи нивните содржини во повеќето анализирани примероци беа под долната граница на детекција на аналитичкиот метод. Контролата на квалитетот на определување е обезбедена и со симултана анализа на испитуваните примероци и на примероците од референтните материјали.

Five elements (Ag, B, Ga, Mo, V) from total 23 elements were removed from further statistical analysis because their content in the majority of the analyzed samples was below the lower detection limit of the analytical method. The QC of the results was ensured by simultaneous analysis of the examined samples and reference materials.

## 5. ОБРАБОТКА НА ПОДАТОЦИТЕ И ИЗРАБОТКА НА КАРТИТЕ

## 5. DATA PROCESSING AND DRAWING MAPS

### 5.1. Статистичка анализа

### 5.1. Statistical analysis

Сите податоци за содржината на испитуваните елементи беа статистички обработени со користење на статистички софтвер (Statistica 6), преку користење на параметриска и непараметриска анализа. Основна дескриптивна статистичка анализа беше изработена на вредностите за содржината на елементите во сите видови 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).

All data for the content of the investigated elements were statistically processed using statistical software (Statistica 6), using parametric and nonparametric analysis. Basic descriptive statistical analysis was made of the values for the contents of the elements in all types of samples. Parallel tests for normalization were made and the data distribution for independent variables (elements contents) was determined from the results and the visual inspection of the histograms of distribution.

Степенот на поврзаност на вредностите за содржина на хемиските елементи во сите видови 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.

The relations between the values for the content of chemical elements in all types of samples were estimated using bivariate statistics (using the linear correlation of coefficients,  $r$ ). The correlation coefficients are presented in the matrix of correlation coefficients, for a clearer overview.

The primary goal of the factor analysis is to

Примарна цел на факторната анализа е да ја објасни варијанцата во сет на повеќе димензионални податоци со помош на што е можно помал број фактори и да ја разоткрие скриената структура на податоците. Факторната анализа се изведува од голем број променливи до создавање 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 вредност на единица стандардна девијација. Податоците можат 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  $r$  [37].

Факторната анализа може да обработува подредени податоци или да ја користи матрицата на коваријанци или 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 хомогеност во варијанцата. Ваквата постапка ќе го нагласи влијанието на променливите со голема варијанца. Доколку ова не е саканиот ефект на трансформирањето податоци, се изведува и стандардизација. Стандардизацијата е еквивалентна на користење на матрица на коефициенти на корелација добиена со биваријантна анализа [38].

## 5.2. Мапирање на податоци

За конструирање на картите на депозиција на факторните асоцијации и за секој елемент посебно беше применет универзалниот метод *kriging*. Kriging-от е оптимален метод на предвидување, наменет за геофизички променливи со континуирана дистрибуција. Добиените вредности за променливите некогаш можат да

explain a variation in a set of multiple dimensional data using a small number of factors as possible and to reveal the hidden data structure. Factor analysis is performed on a number of variables to create a few new synthetic variables, called *factors*. Factors contain a lot of information about original variables, and they may have some significance. Factor analysis is performed on variables that are standardized to zero values of unit standard deviation. Data can be transformed and/or standardized. Data can be first standardized and then transformed or vice versa, first transformed and then standardized. The selection and sequence of these steps can have a profound impact on the results. Similarity between variables is measured with correlation coefficient  $r$  [37].

Factor analysis can process aligned data or use covariance matrix/correlation matrix. Often the choice of the base and the type of organization of the data do not have any significant impact. The *Varimax* method was used for orthogonal rotation. With variables measured on different scales in multivariate analysis a problem occurs when all results are treated simultaneously, because the variables with the greatest variance will have the greatest impact on the outcome of the procedure. As a possible solution of the problem the transformation and/or standardization of data is used. With skewed (asymmetric) distributions results are usually first transformed using logarithmic transformation to achieve variance homogeneity. This procedure will emphasize the impact of the variables with high variance. If this is not the intended effect of the transformed data, standardization is performed to. Standardization is equivalent to the use of the matrix of coefficients of correlation obtained by bivariate analysis [38].

## 5.2. Data mapping

To construct the maps of deposition of factor associations for each element separately, the universal Kriging method was applied. Kriging is the optimal method of prediction, intended for geophysical variables with continuous distribution. The obtained values of variables can sometimes be ran-

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 неговата положба (латитуда, лонгитуда и елипсоидна висина), односно секој објект на Земја 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 што 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. Методот kriging врши интерполација на излезните податоци од секоја растерска ќелија преку пресметување на просечното оптоварување на блиските вектори. Со тоа методот kriging ја анализира статистичката варијанца 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 што 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 на вредностите на контролните точки како функција од растојанието. Цртањето на вариограмот застанува на место на графикот каде варијанцата помеѓу точките се приближува до 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 *ираџ*. 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 геофизичка променлива во однос на соседството од точки [39, 40].

dom, but their variance is not described with geometric function. This method performs a projection of an object by using the values of certain parameters that describe its position (latitude, longitude and oval height), i.e. any object on Earth can be spatially defined. All data about variables are organized in several possible ways; most commonly used is raster. Generally, raster consists of a matrix of cells (pixels) arranged in rows and columns where each cell contains values that provide information about variables. Digital air-photography, satellite imagery, digital images or scanned maps can be used as a raster. Kriging interpolation method performs the output of each raster cell by calculating the average load of nearby vectors. Kriging method analyzes the statistical variation of the values of different distances and at various positions, to determine the shape and size of the specified point for examination as a set of load factors.

Spatial distribution of continuing geophysical variables is assessed through control points where the values of their characteristic parameters are known. The degree of spatial continuity editing based on these control values can be expressed as a variogram. Kriging method uses information from the variogram to determine the optimum set of load. The distance between control points is represented on the horizontal axis of the graph of the variogram, while at the vertical axis variance values of the control points are represented as a function of the distance. The drawing of the variogram stops at the place on the graph where the variance between points approaches the average of variances of a set of points. The area of the variogram, where the variance for a subset of points is constant throughout its length, is denoted as a threshold. Distances on the scheme of the variogram with approximate variances for the set of points are called a field or range of geophysical variables (span). This area is defined as an adjacency of similar and related items, and the incline of the variogram scheme (drift) is the expected value for geophysics variable in relation to the adjacency of points [39, 40].

Kriging method with linear variogram interpolation was applied for making the area distri-

При изработката на картите на дистрибуција беше користен методот kriging со линеарна интерполација на вариограм. 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.

## 6. 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 картата 4 се прикажани локациите на кои се земени примероците од мов, како и геологијата на самото подрачје. Во овие примероци, со примена на атомската емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (ISP-AES) и електротермичката атомска апсорпција (ETAAS), беше извршено определување на вкупно 16 елементи: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, и Zn. Добиените вредности за содржината на елементите беа статистички обработени со примена на основна дескриптивна статистика (табела 6). Врз основа на тестовите за нормалност и хистограмите на распределбата на независните променливи (содржините на елементите), единствено за елементот бариум беше утврдена нормалност во распределбата на податоците. За сите други елементи беа користени логаритмите на вредностите за нормализација на променливите. Ваквите искривени распределби се потврдуваат и со релативно високите вредности на 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, ваква разлика единствено се јавува кај вредностите за Cu, што се должи на екстремно високите вредности добиени од примероците на мов од непосредна близина на селата Бучим и Тополница, односно од непосредна близина на рудникот.

Споредбената анализа беше направена споредувајќи ги вредностите на медијаните на сите елементи со вредностите за медијаните на

distribution maps. For class limits the percentile values of distribution of the interpolated values were chosen. Seven classes of the following percentile values were selected: 0–10, 10–25, 25–40, 40–60, 60–75, 75–90, 90–100.

## 6. BIOMONITORING WITH MOSS SAMPLES

Fifty two samples of moss species *Hyloconium splendens* (Hedw.) and *Pleurozium schreberii* (Brid.) were collected from the whole study area, within the monitoring of air pollution by heavy metals in the vicinity of the "Bučim" mine and flotation near Radoviš. Sampling moss locations and geology of the study area are presented in Map. 4. Samples were analyzed for 16 elements: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn, using atomic emission spectrometric inductively coupled plasma (ICP-AES) and electro-thermal atomic absorption (ETAAS). The obtained values for the contents of the elements were statistically processed using basic descriptive statistics (Table 6). Based on the normality tests and distribution histograms of the independent variables (contents of elements), only for the element barium normality was determined in the distribution of data. For the other elements logarithms were used to normalize the values of the variables. These skewed distributions are confirmed by relatively high values of standard deviation which is a measure of the degree of data deviation (dispersions) around the mean. On the other hand, significant differences between mean and median value are not obtained for the variables, this difference only affects the values of Cu, due to extreme high values obtained from samples of moss in the close vicinity of villages Bučim and Topolnica, i.e. close to the Bučim mine.

The comparative analysis was made of the median values for all elements with the median values for the same elements, but for the whole territory of the R. Macedonia. Only the values for the contents of Cu and As show a deviation, while the values for the other elements do not differ sig-

истите елементи од цела територија на Р. Македонија. Единствено вредностите за содржината на Cu и As покажуваат отстапување, додека вредностите за другите 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 содржината на бакар добиени од примероци на мов од блиската околина на рудникот беа издвоени од другите. Притоа беа пресметани подрачјето на вредности за содржината на бакар и медијаната, 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 табелата 7.

Со примена на биваријантната 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 беа корелирани со вредностите за содржината на сите други елементи. Заради појасен преглед сите корелациони коефициенти помеѓу сите елементи се претставени во матрица на коефициенти на корелација (табела 8).

nificantly. The median value for copper in the study area is lower than the median for copper for the whole territory of the R. Macedonia, which certainly was not expected [18]. However, the parameters of descriptive statistics for this element clearly demonstrate the variability of the values. Therefore, the values of copper content obtained from moss samples in close vicinity of the mine were separated from the other samples. The range of values for the contents of copper and median values was calculated, which showed significant increasing of the median values for copper 9 times compared to the results from the study area and factor 4 compared to the values for the whole territory of the Republic of Macedonia. The comparative analysis is given in Table 7.

Correlation between the elements in moss samples was analyzed by applying bivariate statistics for determination of the degree of relatedness. Absolute value of the correlation coefficient of 0.3 to 0.7 initiates good association, and between 0.7 and 1.0 points to the existence of strong relation between the elements. The values for the content of each element were correlated with the values for the content of the other elements. For a clearer overview, all correlation coefficients between all the elements are represented in the matrix of correlation coefficients (Table 8).

Т а б е л а 6. Дескриптивна статистика на вредностите за содржина на елементите во примероциите мов ( $n = 52$ )  
 Table 6. Descriptive statistics for elements content values in moss samples ( $n = 52$ )

Element	Unit	Dis.	$X_a$	$X_g$	Md	min	max	$P_{10}$	$P_{90}$	$s$	$s_x$	CV	$A$	$E$
Al	%	log	0.21	0.18	0.17	0.047	0.85	0.11	0.37	1.33	0,018	63	0.31	0.59
As	mg/kg	log	2.6	1.5	1.6	0.14	14	0.39	6.5	3.06	0.42	120	0.09	-0.36
Ba	mg/kg	N	32	30	31	12	66	15	47	12.9	1.8	40	0.45	0.05
Ca	%	log	0.64	0.63	0.62	0.45	1.1	0.50	0.78	1.37	0.019	21	0.81	0.88
Cd	mg/kg	log	0.54	0.48	0.49	0.18	1.8	0.28	0.83	0.28	0.038	51	0.04	0.30
Co	mg/kg	log	1.1	0.72	0.70	0.12	7.6	0.30	2.3	1.39	0.19	130	0.57	1.15
Cr	mg/kg	log	3.1	2.7	2.6	1.0	11	1.4	5.2	2.10	0.29	67	0.81	0.78
Cu	mg/kg	log	21	12	10	2.1	200	3.8	54	33.8	4.7	160	0.99	1.35
Fe	%	log	0.33	0.28	0.26	0.074	1.2	0.14	0.60	1.96	0.027	60	0.10	0.20
K	%	log	0.32	0.32	0.32	0.19	0.45	0.26	0.40	0.54	0.008	17	-0.25	0.37
Mn	mg/kg	log	170	153	150	59	440	95	240	69.9	9.7	42	0.06	0.09
Na	mg/kg	log	46	45	46	25	82	31	62	12.8	1.8	28	0.07	-0.51
Ni	mg/kg	log	7.4	6.5	6.2	2.1	30	4.0	10	4.58	0.63	62	0.80	1.93
Pb	mg/kg	log	8.8	7.4	6.8	2.7	40	4.0	15	6.79	0.94	77	0.89	0.96
Sr	mg/kg	log	26	25	24	13	55	16	34	9.11	1.3	35	0.32	0.16
Zn	mg/kg	log	29	28	28	17	54	22	37	6.82	0.95	23	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;  $s$  – стандардна девијација;  $s_x$  – стандардна грешка на средната вредност; CV – коефициент на варијанца;  $A$  – асиметрија;  $E$  – ексцес.  
 $n$  – number of measurements; Dis. – distribution (log–lognormal; N – normal);  $X_a$  – arithmetical mean;  $X_g$  – geometrical mean; Md – median; min – minimum; max – maximum;  $P_{10}$  – 10 percentile;  $P_{90}$  – 90 percentile;  $s$  – standard deviation;  $s_x$  – standard error of mean; CV – coefficient of variance;  $A$  – skewness;  $E$  – kurtosis

Табела 7. Споредбена анализа на вредноста на медијаниите за бакар во примероциите мов за испитуваното подрачје и за целата територија на Р. Македонија (вредноста се дадени во  $mg\ kg^{-1}$ )  
 Table 7. Comparison of median values of copper content in moss samples between data of present work and data of the whole territory of Macedonia (in  $mg/kg$ )

Испитувано подрачје – Study area				Цела територија на Р. Македонија Whole territory of the R. Macedonia (Barandovski et al., 2008)	
Цел регион Whole region		Блиска околина на рудникот и флотацијата Бучим Close vicinity of Bučim mine and flotation		Md	min – max
Md	min – max	Md	min – max	Md	min – max
10	2 – 198	91	29 – 198	22	3 – 83

Md – медијана; min – минимум; max – максимум; Md – median; min – minimum; max – maximum

Табела 8. Матрица на коефициенти на корелација на резултатите на примероциите од мов  
 Table 8. Matrix of correlation coefficients of the results of moss samples ( $n = 52$ )

Al	1.00																	
As	0.69	1.00																
Ba	0.25	0.19	1.00															
Ca	0.29	0.23	0.02	1.00														
Cd	0.82	0.64	0.15	0.09	1.00													
Co	0.46	0.19	0.05	0.20	0.51	1.00												
Cr	0.47	0.42	0.03	0.09	0.54	0.53	1.00											
Cu	0.36	0.32	0.31	-0.13	0.49	0.36	0.27	1.00										
Fe	0.96	0.64	0.28	0.21	0.85	0.53	0.49	0.51	1.00									
K	0.04	0.03	0.32	0.34	-0.13	0.07	0.13	0.14	0.09	1.00								
Mn	0.38	0.27	-0.01	0.15	0.20	-0.11	0.02	-0.01	0.27	-0.02	1.00							
Na	0.33	0.16	0.33	-0.12	0.27	0.14	0.29	0.47	0.44	0.46	0.10	1.00						
Ni	0.28	0.28	-0.14	0.16	0.30	0.33	0.65	-0.04	0.20	-0.03	0.17	0.01	1.00					
Pb	0.50	0.41	-0.16	0.18	0.50	0.37	0.35	0.34	0.44	-0.25	0.41	0.07	0.20	1.00				
Sr	0.17	0.19	0.34	0.19	0.11	0.16	0.52	-0.05	0.10	0.21	0.03	0.02	0.47	0.09	1.00			
Zn	0.68	0.48	0.28	0.23	0.47	0.25	0.37	0.31	0.64	0.23	0.49	0.46	0.13	0.61	0.18	1.00		
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn		

На основа на матрицата на коефициенти на корелација е направена факторна анализа (FA или PCA). За мултиваријантна анализа три елементи (Co, Ca и Mn) се елиминирани од понатамошна анализа, бидејќи имаат мал удел во комуналноста, ниски вредности за оптоварување на факторите и слаба тенденција за формирање 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 табелата 9. Со факторната анализа се издвоија три факторни групи: една антропогена (F1) и две геогени (F2 и F3) асоци-

Factor analysis (FA or PCA) was made on the basis of the matrix of correlation coefficients. Three elements (Co, Ca and Mn) have been eliminated from further analysis for multivariate analysis, because of its low share in communality, low values for factor loadings and low tendency to form an independent factor. With the factor analysis distribution is reduced on three synthetic variables, which showed connectedness in regard to geochemical similarities that include 90% of variability of treated elements. The matrix of factor loadings is given in Table 9. The factor analysis singled out three factor groups, one anthropogenic (F1) and two geogenic (F2 and F3) associations of the elements. The anthropogenic distribution covers a group of elements that are introduced into the

јации на елементите. Антропогена распределба опфаќа група на елементи кои се внесени во животната средина како резултат на човековите активности, додека геогената 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.

environment due to human activities, while geogenic distribution includes elements that reflect natural processes. Their content changes gradually and depends on the basic geological structure of the area.

Т а б е л а 9. Матрица на оптоварување на доминантните ротирани фактори од резултатите за примероците од мов ( $F > 0,60$ ;  $n = 52$ )

Table 9. Matrix of dominant rotated factor loadings from the results of moss samples ( $F > 0.60$ ;  $n = 52$ )

	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>Com</b>
Fe	<b>0.90</b>	0.10	0.23	88.2
Al	<b>0.89</b>	0.17	0.15	83.7
Cd	<b>0.88</b>	0.17	-0.01	80.8
Pb	<b>0.71</b>	0.09	-0.30	60.1
As	<b>0.69</b>	0.20	0.07	52.6
Zn	<b>0.69</b>	0.09	0.32	58.5
Cu	<b>0.59</b>	-0.17	0.36	50.6
Co	0.53	0.35	-0.01	40.7
Ni	0.19	<b>0.83</b>	-0.18	76.0
Sr	-0.03	<b>0.81</b>	0.26	72.6
Cr	0.47	<b>0.75</b>	0.08	78.6
K	-0.12	0.16	<b>0.79</b>	66.2
Ba	0.11	0.02	<b>0.74</b>	56.0
Na	0.35	-0.05	<b>0.69</b>	60.5
Var	34.8	15.8	15.4	66.1

F1, F2, F3 – оптоварување на фактори; Var – варијанца (%); Com – комуналност (%)  
F1, F2, F3 – factor loading; Var – variance (%); Com – communality (%)

### 6.1. Антропогена распределба на хемиски елементи

Просторната распределба на елементите претставува загадување кога тие се внесени во животната средина како резултат на човековите активности (антропогенно загадување). Во случај на хемиски елементи внесени со човекова активност, нивната содржина може да се зголеми неколку пати повеќе во однос на нивната природна застапеност (со незначителни отстапувања). Обично до вакви појави доаѓа во близина на главни сообраќајници, депонии на отпад, индустриски зони, рудници и руднички активности и термоцентрали.

### 6.1. Anthropogenic distribution of chemical elements

Anthropogenic distribution represents the type of pollution when chemical elements are introduced into the environment through human activities. In the case of anthropogenically produced chemical elements, their concentration can increase several times compared to their natural representation (with minor elemental fluctuations). The anomalies occur close to major roads, waste disposal sites, industrial zones mines, mine activities, and power plants.



### **6.1.1. Геохемиска асоцијација на Al-As-Cd-Co-Cu-Fe-Pb-Zn**

Фактор 1 (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Zn) претставува антропогена геохемиска асоцијација на овие елементи (карта. 7). Појавувањето на овој антропоген фактор беше очекувано поради присуството на рудникот. Станува збор за елементи кои со висока содржина се среќаваат во области во кои се вршат руднички активности [41, 42]. Отворениот површински коп и ископувањето на рудните минерали овозможуваат лесно распространување на финиот прав кој се создава. Рудничката и флотационата јаловина депонирана на отворено е под континуирано влијание на ерозивните ефекти на ветровите и влагата, што овозможува дистрибуирање на најфините честички од површината. Финиот прав со висока содржина на овие елементи постојано го носат ветровите, со што се врши дистрибуирање во воздухот и распространување на поголеми растојанија од рудникот. Високата вредност на варијабилноста, 35 % од вкупната варијабилност на податоците, се должи на екстремните вредности (високи) на содржината на овие антропогени елементи во примероците на мов од блиската околина на рудникот. Од просторната распределба на овој фактор (карта 7) јасно се гледа дека високата содржина на овие елементи се јавува во блиската околината на рудникот. Подалечни подрачја не се засегнати од повисоки вредности на нивната содржина, а нивното присуство се должи само на природната застапеност.

### **6.2. Природна дистрибуција на елементите**

Дистрибуцијата на елементите кои ги одразуваат природните процеси вклучува елементи кои ретко или воопшто не се застапени во индустриските процеси. Нивната содржина обично постепено се менува низ пределот и зависи од основниот геолошки состав. Врз основа на резултатите од факторната анализа, дефинирани се две геохемиски асоцијации на елементите.

#### **6.2.1. Геохемиска асоцијација Cr-Ni-Sr**

Фактор 2 (Cr, Ni, Sr) претставува геогена асоцијација. Просторната распределба на елементите од овој фактор е прикажана на картата 8. Никелот и стронциумот се среќаваат како биогени и есенцијални елементи во траги кај рас-

### **6.1.1. Geochemical association Al-As-Cd-Co-Cu-Fe-Pb-Zn**

Factor 1 (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Zn), represents anthropogenic geochemical association of these elements (Map. 7). The appearance of this anthropogenic factor was expected because of the presence of the copper mine. These elements usually appear in higher content due to mining activities [41, 42]. Open ore pit and mining minerals allow easy distribution of fine dust that is created. The exposure of mine and flotation tailings in the open, under the continuous influence of erosive effects of winds and moisture allows distribution of the finest particles from the surface. Fine dust with a high content of these elements is constantly carried by the winds and so distributed in the air and spread to larger distances away from the mine. The high value of variability, 35 % of the total variability of the data, is due to extreme values (high content) of these anthropogenic elements derived from samples of moss in the mine vicinity. The spatial distribution of this factor (Map 7) clearly shows that high contents of these elements are found in close vicinity of the mine. Distant areas are not affected by higher values of their contents, and the presence is due only to their natural presence.

### **6.2. Natural distribution of elements**

The distribution of elements that reflect natural processes is indicated by elements that are rarely or never included in industrial processes. Their content usually changes gradually across the landscape and depends on the geological background. Following the results of factor analysis two natural geological associations were defined.

#### **6.2.1. Geochemical association Cr-Ni-Sr**

Factor 2 (Cr, Ni, Sr) represents a typical geogenic association and spatial distribution of the elements from this factors given on Map 8. Nickel and strontium are contained as biogenic elements and essential trace elements in moss plant tissue

тителното ткиво на мов [43]. Од друга страна, високите вредности за оптоварувањето на факторите веројатно се 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 Ст има релативно висока вредност на оптоварување и за фактор 1, што се должи на антропогеното влијание врз содржината на овој елемент [44].

### 6.2.2. Геохемиска асоцијација Ba-K-Na

Фактор 3 (Ba, K, Na) ги асоцира елементите кои природно се среќаваат во почвата и мовта како макроелементи [43]. Содржината на овие елементи е варијабилна и не е поврзана со антропогеното влијание врз нивното присуство во животната средина. Просторната распределба на овие елементи се должи на присуството на глината, која е продукт на распаѓањето пред сè на примарните минерали – фелдспати, како и на минералите од групата на амфиболи (карта 9).

За подобра прегледност е направена просторната распределба за сите елементи поединечно, како и за оние кои не се опфатени со факторната анализа (картите 13–28).

Просторната распределба на поединечните елементи и просторната распределба на одделните факторни асоцијации покажуваат дека само во блиската околина на рудникот има високи вредности на содржината на антропогените елементи во мов. Споредбената анализа со соодветните вредности за овие елементи за цела територија на Р. Македонија (табела 7) покажа дека само блиската околина на рудникот се карактеризира со висока содржина на сите антропогени елементи, а само бакарот покажува високо отстапување на вредноста на медијаната во однос на соодветната вредност за содржината на бакар на цела територија на Р. Македонија [18]. Дистрибуција во 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 висока содржина на бакар и други тешки метали во животната средина, што претставува негативно влијание врз нивното здравје.

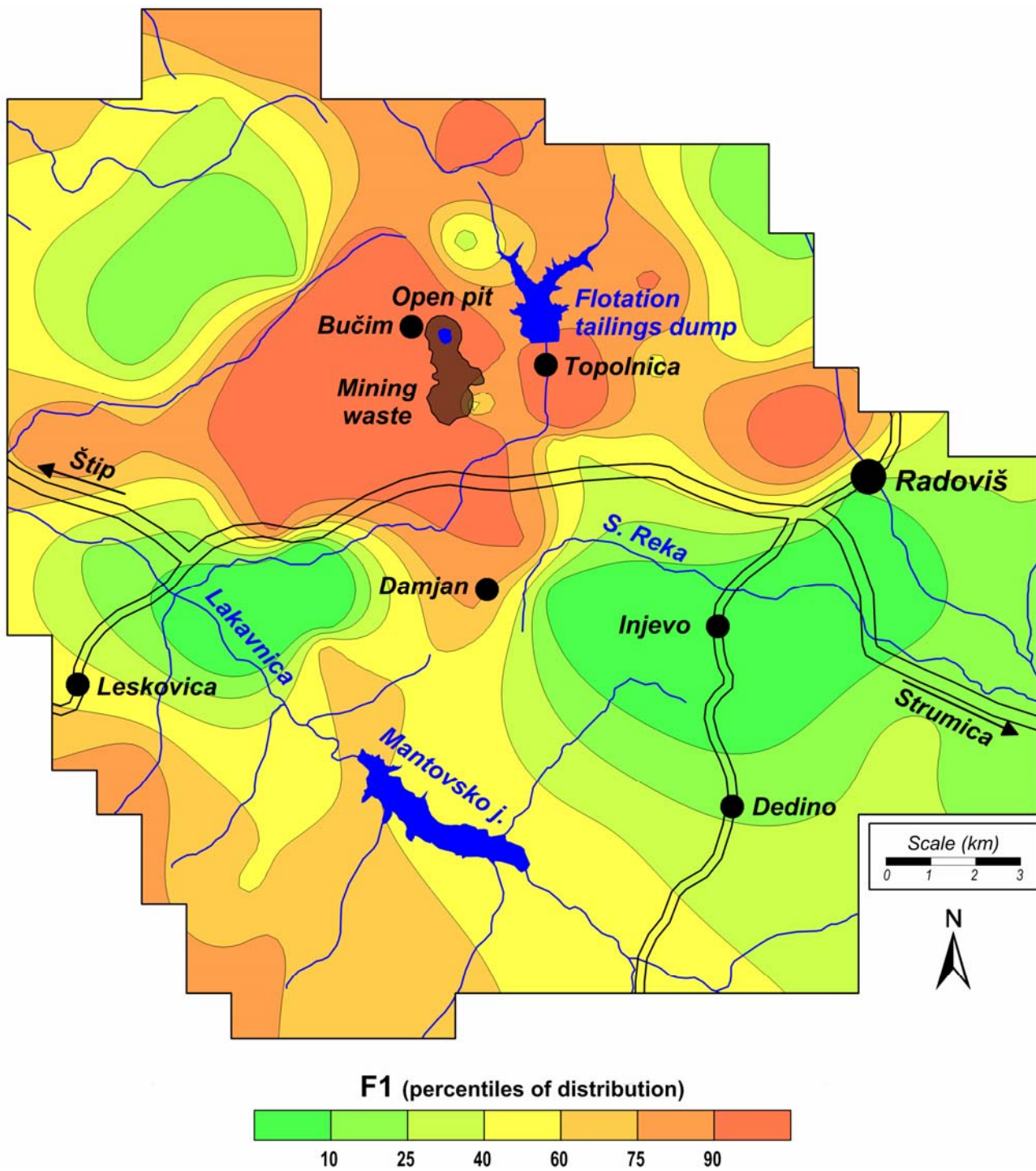
[43]. On the other hand, high values of factor loadings are probably related to the geology of the study area, with remnants of Pleistocene sediments, Neogene dacites, andesites and pyroclastites. From the matrix of the dominant rotating factor loadings it can be seen that Cr has a relatively high value of the factor loading for Factor 1, which is due to anthropogenic impact upon this element content [44].

### 6.2.2. Geochemical association Ba-K-Na

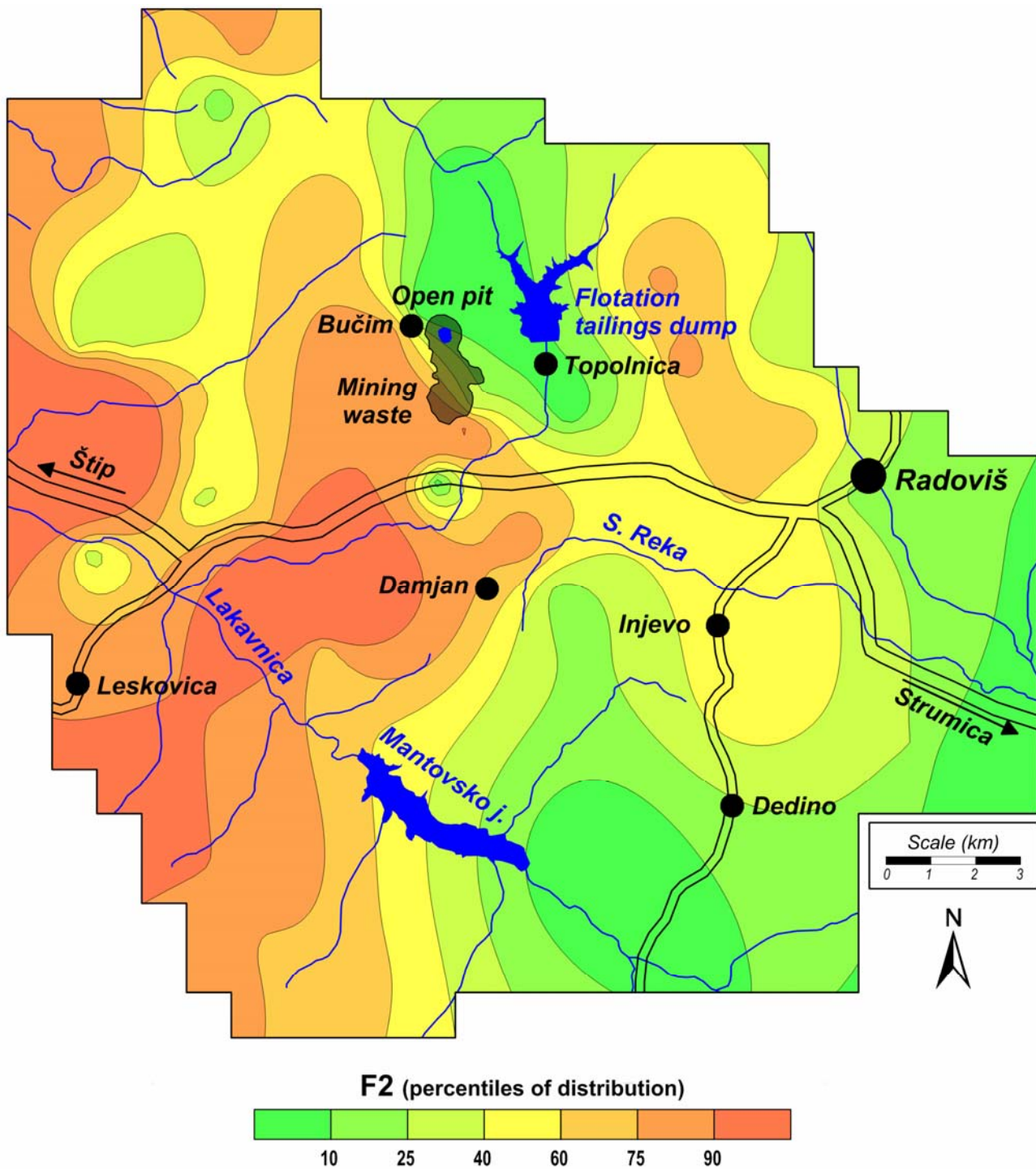
Factor 3 (Ba, K, Na) associates the elements which are naturally found in soil and moss as macroelements [43]. The content of these elements is variable and is not related to any anthropogenic impact upon their content in the environment. The spatial distribution of these elements is due to the presence of clay, which is the product of disintegration of, above all, the primary rocks of the land, like feldspars and some minerals from amphibole group (Map 9).

For better visibility, there is a spatial distribution for all elements individually, as well as for those not covered by factor analysis (Maps 13–28).

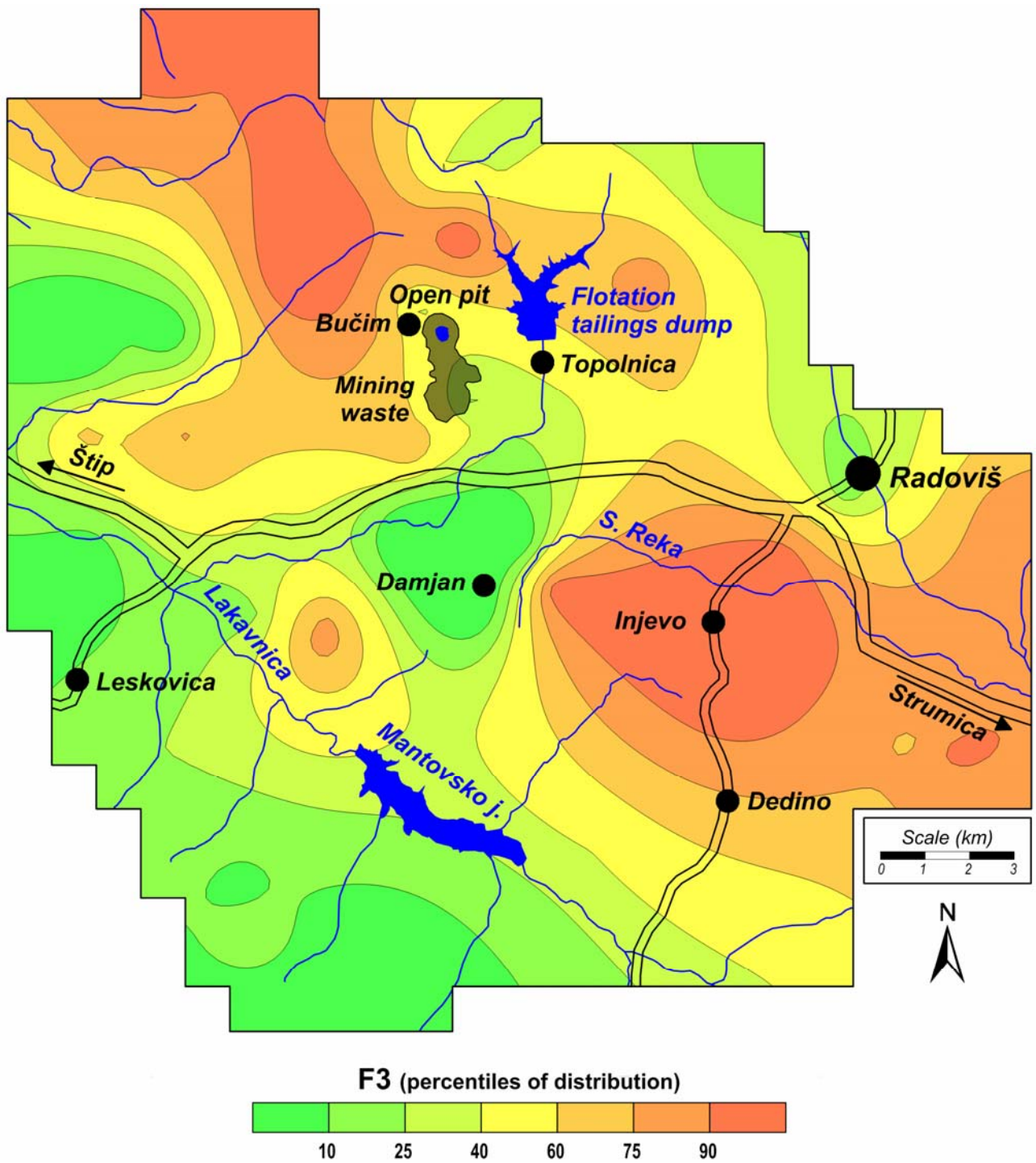
The spatial distribution of individual elements and the spatial distribution of individual factor associations recorded that in the near vicinity of the mine there are high values for the contents of anthropogenic elements in moss. The comparative analysis with the appropriate values for these elements for the whole territory of the R. Macedonia (Table 7) showed that only the close vicinity of the mine is characterized with high contents of all anthropogenic elements, but only copper shows a high deviation of the median value compared to the corresponding value for copper content on the whole territory of the R. Macedonia [18]. The distribution of this association of elements at distant regions was not determined. It is worrying that in the close vicinity of the mine there are two settlements, villages Bučim and Topolnica. The population in these villages is continuously exposed to high content of copper and other heavy metals, which has a negative effect on their health.



**Карта 7.** Просторна распределба на вредностите за фактор 1 во примероците на мов (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Zn)  
**Map 7.** Spatial distribution of Factor 1 scores in moss samples (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Zn)



**Карта 8.** Просторна распределба на вредностите за фактор 2 во примероците на мов (Cr, Ni, Sr)  
**Map 8.** Spatial distribution of Factor 2 scores in moss samples (Cr, Ni, Sr)



**Карта 9.** Просторна распределба на вредностите за фактор 3 во примероците на мов (Ba, K, Na)  
**Map 9.** Spatial distribution of Factor 3 scores in moss samples (Ba, K, Na)

## 7. БИОМОНИТОРИНГ СО ПРИМЕРОЦИ 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. Ваквиот пристап кон мониторингот беше направен за да се утврди дали населените места, а со тоа директно населението е изложено на распространувањето на финоот прав кој се создава од активностите кои се изведуваат во рудникот. Примената на ваков тип примероци дава информации за влијанието на рудникот врз загадувањето на воздухот за еден подолг временски период (од почетокот на функционирањето на рудникот до денес).

Од вредностите добиени за содржината на елементите е извршена основна дескриптивна и биваријантна анализа, а резултатите се претставени во табелите 10 и 11 соодветно. Нормална распределба на вредностите беше утврдена кај податоците за содржината на Al, Ca, Fe и K. За другите елементи нормализација беше извршена на нивните логаритамски вредности. Високиот степен на варијабилност на податоците беше утврден кај одделните променливи (особено кај Ba, Ca, Li, Fe). Примената на биваријантната статистика за сите елементи покажа високи вредности на коефициентите на корелација.

По нормализација и стандардизација на вредностите за содржината на елементите беше направена и факторна анализа (табела 12). Од 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.

## 7. MONITORING WITH ATTIC DUST SAMPLES

Attic dust samples were analyzed for determination of the contents of 18 elements: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, and Zn. This approach to monitoring was made in order to determine whether the settlements, thereby the population is directly exposed to the distribution of fine dust generated by activities carried out in the mine. The use of such samples will give information about the impact of the mine on air pollution for a longer period of time (since the opening of the mine until today).

Basic descriptive and bivariate analysis was made with the values of the contents of the elements and the results are presented in Tables 10 and 11, respectively. Normal distribution of data was determined with the values for the contents of Al, Ca, Fe and K. For other elements normalization of their logarithmic values was made. The high degree of variability of the data was determined for individual variables (especially in Ba, Ca, Li, Fe). Bivariate statistics for all elements showed high values of correlation coefficients.

Factor analysis was made of the content values of the elements after their normalization and standardization (Table 14). For further multivariate analysis several elements (Al, Ba, Na, Fe, K, Zn) were eliminated because of low values of factor loadings and low tendency to form an independent factor. With factor analysis, the distribution was reduced to three synthetic variables (F1 to F3). From the associations of elements allocated, two factor groups represent geogenic associations, and one factor group is an anthropogenic association of elements.

Т а б е л а 10. Дескриптивна статистика на вредностите за содржината на елементите во примероците на прах од покривни греди ( $n = 64$ )

Table 10. Descriptive statistics for elements content values in attic dust samples ( $n = 64$ )

Елементи	Unit	Dis.	$X_a$	$X_g$	Md	min	Max	$P_{10}$	$P_{90}$	$s$	$s_x$	$CV$	$A$	$E$
<b>Al</b>	%	$N$	1.1	1.0	1.1	0.18	2.2	0.64	1.6	0.38	0.047	34	0.26	0.39
<b>As</b>	mg/kg	log	8.1	3.6	6.4	0.5	5.52	0.50	18	9.2	1.2	110	-0.29	-1.42
<b>Ba</b>	mg/kg	log	4600	360	150	3.9	39000	24	21000	11000	13000	230	0.43	-0.83
<b>Ca</b>	%	$N$	0.60	0.47	0.59	0.034	1.9	0.14	1.1	0.36	0.045	60	0.79	1.30
<b>Cd</b>	mg/kg	log	2.0	2.0	2.0	1.1	3.1	1.4	2.6	0.46	0.058	23	-0.24	-0.07
<b>Co</b>	mg/kg	log	6.3	5.9	5.6	2.4	11	4.0	9.9	2.1	0.26	34	0.19	0.05
<b>Cr</b>	mg/kg	log	39	35	31	17	110	24	78	21	2.7	55	1.19	0.80
<b>Cu</b>	mg/kg	log	52	33	27	11	420	16	120	76	9.5	150	1.51	2.18
<b>Fe</b>	%	$N$	1.2	1.1	1.30	0.11	1.8	0.60	1.6	0.41	0.052	34	-1.31	1.48
<b>K</b>	%	$N$	0.88	0.87	0.86	0.56	1.2	0.72	1.1	0.14	0.017	15	0.1/	-0.34
<b>Li</b>	mg/kg	log	4.8	4.0	4.1	1.2	16	1.6	8.7	3.1	0.39	64	0.02	0.79
<b>Mg</b>	%	log	0.13	0.064	0.071	0.002	0.59	0.009	0.34	0.14	0.017	110	-0.43	-0.66
<b>Mn</b>	mg/kg	log	210	200	200	110	450	140	300	70	8.8	33	0.40	-0.17
<b>Na</b>	%	log	0.68	0.50	0.48	0.033	2.9	0.23	1.6	0.63	0.079	93	-0.24	1.95
<b>Ni</b>	mg/kg	log	23	20	17	8.9	59	12	41	13	1.6	54	0.43	-1.11
<b>Pb</b>	mg/kg	log	29	21	20	3.1	120	7.5	53	24	3.0	83	-0.20	-0.07
<b>Sr</b>	mg/kg	log	36	28	32	3.6	140	10	61	25	3.2	70	-0.74	0.92
<b>Zn</b>	mg/kg	log	51	49	49	21	93	34	73	15	1.9	30	-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;  $s_x$  – стандардна грешка на средната вредност;  $CV$  – коефициент на варијација (%);  $A$  – асиметричност.

$n$  – number of measurements; Dis. – distribution (log – lognormal;  $N$  – normal);  $X_a$  – arithmetical mean;  $X_g$  – geometrical mean; Md – median; min – minimum; max – maximum;  $P_{10}$  – 10 percentile;  $P_{90}$  – 90 percentile;  $s$  – standard deviation;  $s_x$  – standard error deviation;  $CV$  – coefficient of variation;  $A$  – skewness;  $E$  – kurtosis.

Табела 11. Матрица на коефициенти на корелација во примероциите на прах од покривни греди (n = 64)  
 Table 11. Matrix of correlation coefficients in attic dust samples (n = 64)

<b>Al</b>	1.00																		
<b>As</b>	0.04	1.00																	
<b>Ba</b>	-0.04	-0.16	1.00																
<b>Ca</b>	0.36	-0.14	0.40	1.00															
<b>Cd</b>	0.57	0.21	-0.03	0.15	1.00														
<b>Co</b>	0.22	0.19	0.01	0.07	0.57	1.00													
<b>Cr</b>	0.16	-0.06	0.03	0.02	0.40	0.84	1.00												
<b>Cu</b>	-0.02	0.40	-0.02	-0.05	0.22	0.04	-0.19	1.00											
<b>Fe</b>	0.21	0.04	0.29	0.25	0.24	0.26	0.38	-0.09	1.00										
<b>K</b>	0.10	0.07	-0.16	0.24	-0.0	-0.21	-0.34	0.05	-0.23	1.00									
<b>Li</b>	0.30	0.07	0.48	0.51	-0.03	-0.06	-0.18	-0.22	0.11	0.29	1.00								
<b>Mg</b>	0.23	-0.16	0.39	0.72	0.28	0.34	0.30	-0.23	0.40	0.09	0.44	1.00							
<b>Mn</b>	0.47	0.01	0.22	0.44	0.39	0.43	0.25	-0.22	0.27	0.07	0.49	0.52	1.00						
<b>Na</b>	0.10	0.16	0.24	-0.03	-0.17	-0.02	-0.15	0.10	-0.05	0.05	0.39	-0.10	0.05	1.00					
<b>Ni</b>	0.20	0.06	0.09	0.04	0.45	0.68	0.77	-0.22	0.47	-0.28	0.06	0.34	0.46	-0.10	1.00				
<b>Pb</b>	0.15	0.39	-0.02	0.28	0.27	0.04	-0.14	0.26	0.14	0.24	0.27	0.15	0.37	-0.05	0.21	1.00			
<b>Sr</b>	0.63	0.08	0.11	0.55	0.53	0.25	0.11	-0.09	0.32	0.24	0.40	0.33	0.64	0.03	0.39	0.47	1.00		
<b>Zn</b>	0.0	0.01	0.44	0.34	-0.07	-0.38	-0.52	0.27	0.05	0.10	0.44	0.11	0.15	0.10	-0.21	0.38	0.20	1.00	
	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Li</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	



### **7.1. Геохемиска асоцијација Ca-Li-Mg-Mn-Sr**

Факторот 1 (Ca, Li, Mg, Mn, Sr) претставува геохемиска асоцијација на елементите, односно тој претставува геоген фактор (карта 10). Присуството на оваа група елементи е резултат на природните појави како што е носењето на фин прав 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 врз нивната содржина во околината. Високата вредност за варијанцата (31 %) се должи на нивната варијабилна содржина во околината.

### **7.2. Геохемиска асоцијација Cd-Co-Cr-Ni**

Фактор 2 (Cd, Co, Cr и Ni) асоцира геогени елементи (карта 11). Оваа факторна група е поврзана со литогенезата. Ниската вредност на варијанцата се должи и на релативната уедначеност на податоците без изразени екстремни вредности. Висока вредност на оптоварување кај 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 областа на неогени дацити, андезити и пирокластити.

### **7.3. Геохемиска асоцијација As-Cu-Pb**

Фактор 3 (As, Cu и Pb) асоцира геохемиска група на елементи чие појавување е резултат на антропогени активности (карта 12). Кај оваа факторна група висока вредност на оптоварување има и елементот Cd (0,47), кој исто така се јавува поради присуството на рудникот. Финиот прав од рудничката јаловина и од отворениот коп на рудникот континуирано е носен и распространуван со ветровите и таложен во средината. Ова го потврдуваат и високите вредности за содржината на овие елементи во правот од поткровни греди.

Од спроведениот мониторинг со примероци прав од поткровни греди, како антропогена група на елементи се асоцираа елементите As, Cu, Pb, Cd. Овие елементи во високи содржини се внесени во животната средината со активностите кои се спроведуваат во рудникот. Максималните вредности за содржината на овие елементи беа добиени во примероците прав од поткровни греди од куките во селата Бучим и То-

### **7.1. Geochemical association Ca-Li-Mg-Mn-Sr**

Factor 1 (Ca, Li, Mg, Mn and Sr) represents a geochemical association of elements, i.e. it is a geogenic factor (Map 10). Their sources are mainly natural phenomena such as fine dust weathering from surface soil layer. These elements are naturally found in environment as micro elements. The contents of these elements are variable and are not related to any anthropogenic activities. High value for the variance (31 %) is due to their variable content in the environment.

### **7.2. Geochemical association Cd-Co-Cr-Ni**

Factor 2 (Cd, Co, Cr and Ni) associates geogenic elements (Map 11). This group of factors is associated with lithogenesis. The low value of variance due to the relative similarity of data without expressed extreme values. High value of this load factor was found for the element Cd (0.51) which is present between factor 2 and factor 3. High factor loadings are related to some old formations such as Neogene dacites, andesites and pyroclastites.

### **7.3. Geochemical association As-Cu-Pb**

Factor 3 (As, Cu, Pb) associates geochemical elements that indicate anthropogenic influence in the study area (Map 12). The element Cd has high loading value for this factor group (0.47), which also occurs due to the presence of the mine. Fine dust from the ore tailings and the open ore pit is continuously carried and spread by wind, deposited in the environment. This was confirmed by high values for the contents of these elements in the attic dust.

The conducted monitoring with samples of attic dust, as an anthropogenic group of elements associated elements As, Cu, Pb, Cd. These elements are introduced into the environment in high contents with activities that are conducted in the mine. The maximum values for the content of these elements were obtained from attic dust sam-

полница, кои се наоѓаат во непосредна близина на рудникот. Тие примероци беа издвоени од другите примероци од испитуваното подрачје. Добиени беа следниве вредности за медијаните: As 21 mg kg<sup>-1</sup>; Cd 2,8 mg kg<sup>-1</sup>; Cu 180 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 76 mg kg<sup>-1</sup>. Овие вредности на медијаните значајно се разликуваат од соодветните вредности во примероците прав од поткровни греди од целото испитувано подрачје (As 10 mg kg<sup>-1</sup>; Cd 2.0 mg kg<sup>-1</sup>; Cu 27 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 20 mg kg<sup>-1</sup>). Значајна разлика кај вредностите на медијаната за Cd нема, но за елементите As, Cu и Pb постои разлика со фактор на зголемување 2, 4 и 9 пати, соодветно.

ples of houses in villages Bučim and Topolnica, located near the mine. These samples were separated from other samples taken in the study area. The following median values were obtained: As 21 mg kg<sup>-1</sup>; Cd 2.8 mg kg<sup>-1</sup>; Cu 180 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 76 mg kg<sup>-1</sup>. These median values differ from appropriate values for attic dust samples from the whole study area (As 10 mg kg<sup>-1</sup>; Cd 2.0 mg kg<sup>-1</sup>; Cu 27 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 20 mg kg<sup>-1</sup>). A significant difference in median values for Cd was not found, but for the elements As, Cu and Pb there is a difference with enrichment factor 2, 4 and 9 times, respectively.

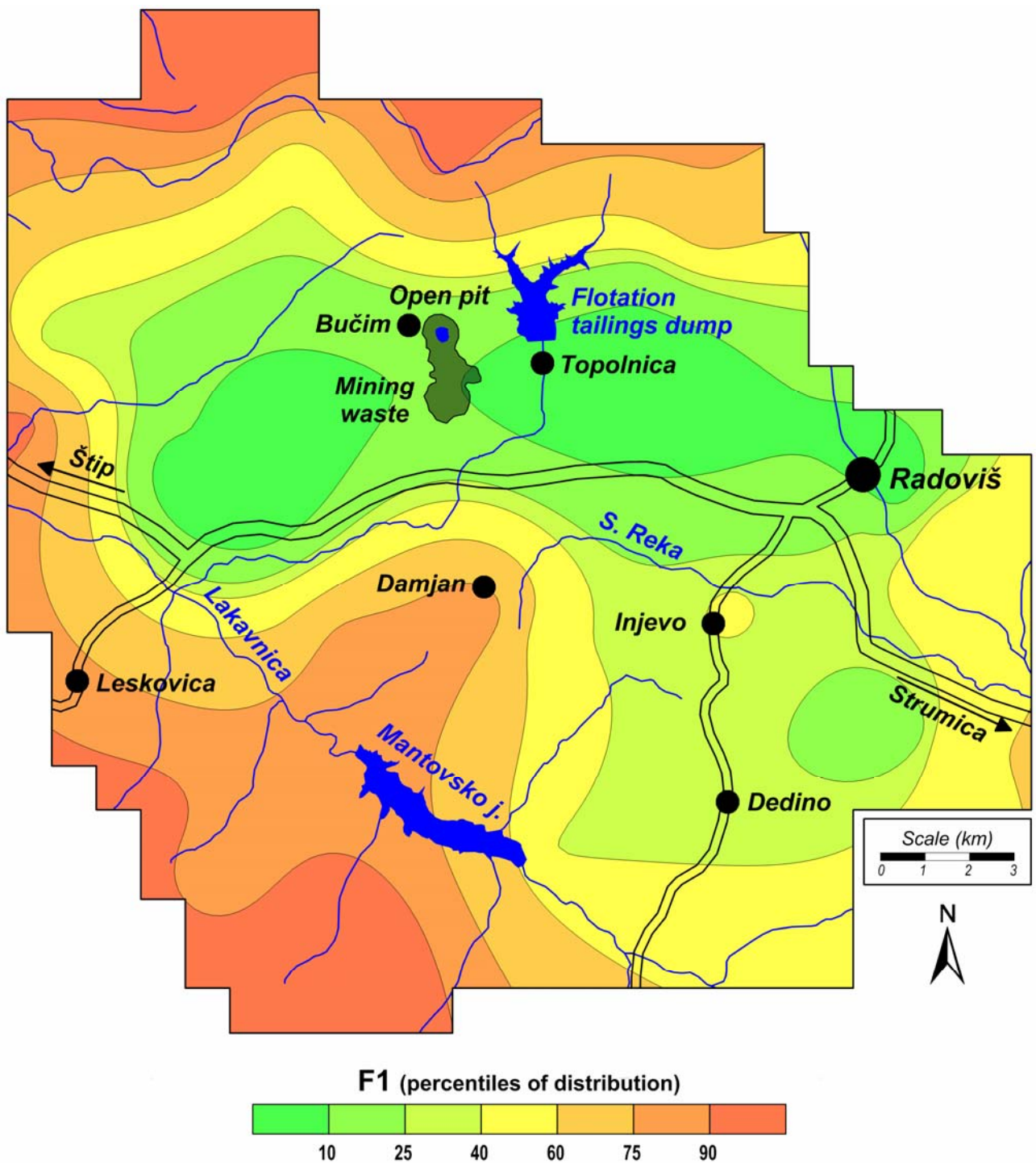
Т а б е л а 12. Матрица на оптоварување на доминантните ротираните фактори во примероците на прав од поткровни греди ( $F > 0,60$ ;  $n = 52$ )  
 Table 12. Matrix of dominant rotated factor loadings in attic dust samples ( $F > 0,60$ ;  $n = 52$ )

	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>Comm</b>
Mg	<b>0.80</b>	0.20	-0.22	73.1
Ca	<b>0.80</b>	-0.04	-0.10	64.5
Li	<b>0.77</b>	-0.12	0.04	61.0
Mn	<b>0.75</b>	0.35	0.11	69.9
Sr	<b>0.72</b>	0.12	0.19	56.7
Co	0.04	<b>0.93</b>	0.09	87.0
Cr	-0.07	<b>0.91</b>	-0.23	88.6
Ni	0.19	<b>0.86</b>	0.04	77.5
Cd	0.27	<b>0.50</b>	0.47	53.3
As	-0.08	-0.06	<b>0.78</b>	62.2
Pb	0.27	0.09	<b>0.70</b>	57.6
Cu	-0.18	-0.05	<b>0.70</b>	52.4
Var	31.3	19.4	16.3	67.0

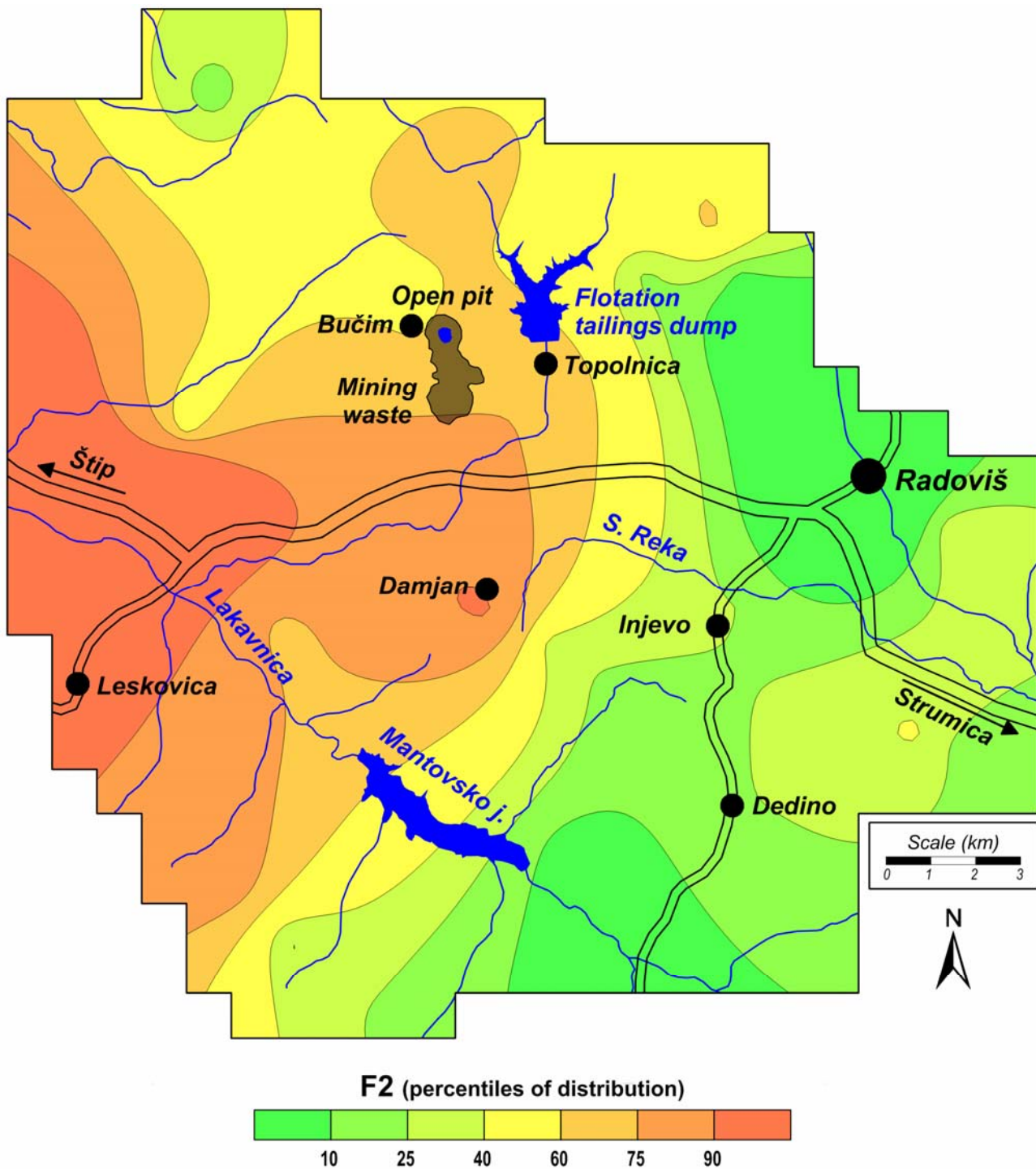
F1, F2, F3 – оптоварување на фактори; Var – варијанца (%); Comm – комуналност (%)  
 F1, F2, F3 – factor loading; Var – variance (%); Comm – communality (%)

Мониторингот со примероци прав од поткровни греди овозможува подолготрајно следење на распространувањето на финиот прав и неговото таложење во населени места. На овој начин се следи непосредната изложеност на луѓето на содржината на овие тешки метали во животната околина за еден подолг период (50–100 години). Просторната распределба потврдува дека дистрибуцијата на овие тешки метали во високи содржини преку правот не засегнува подалечни подрачја од рудникот. Висока содржина на овие елементи е утврдена во примероците прав од поткровните греди во селата Бучим и Тополница. Просторната распределба на трите фактори е претставена на картите 10, 11 и 12. За подобра прегледност просторната распределба е направена за сите елементи поединечно, како и за оние кои не се опфатени со факторната анализа (картите 29–46)

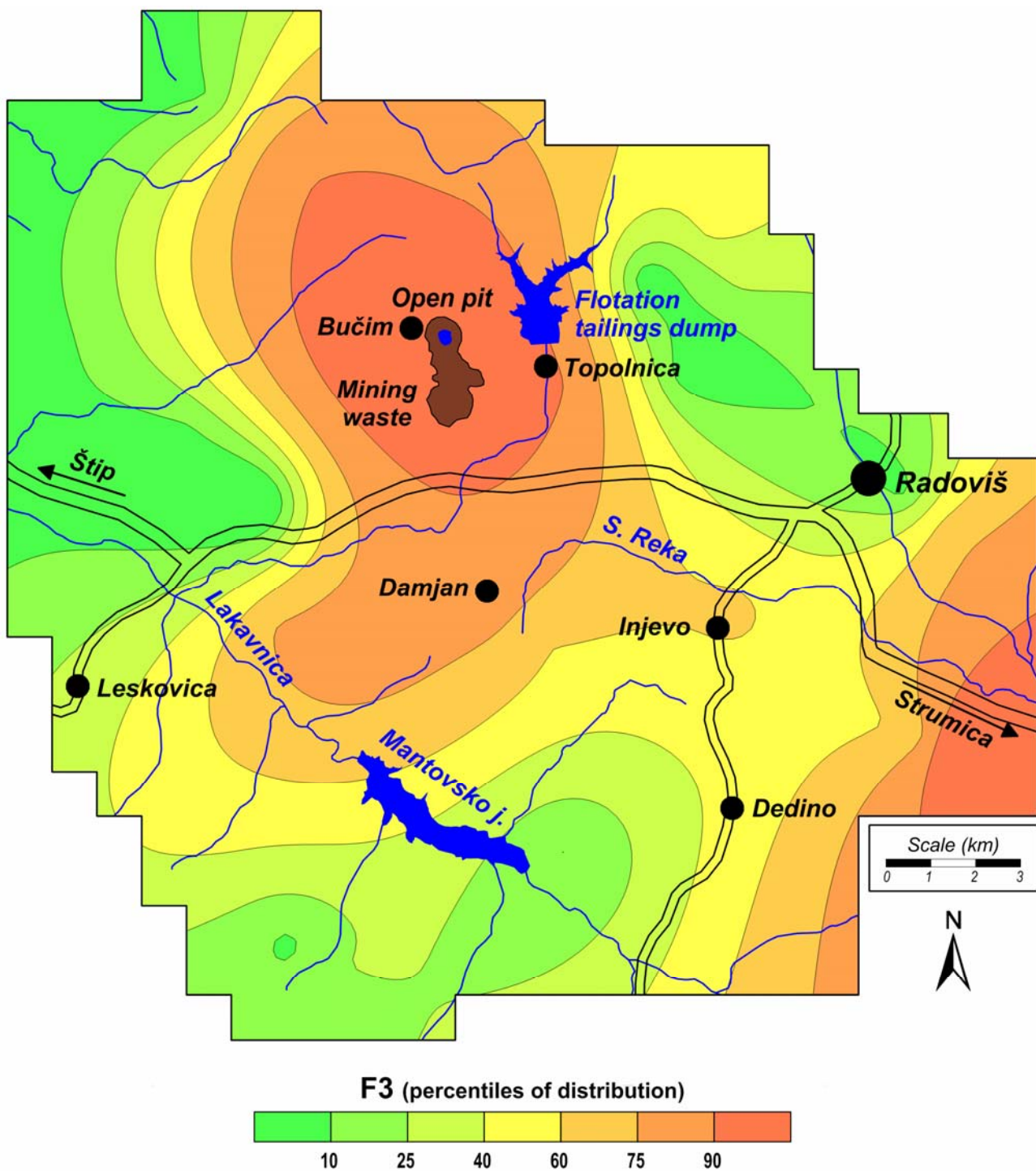
Monitoring with attic dust samples allows longterm monitoring of the distribution of fine dust and its deposition in populated areas. In this way, the direct human exposure to the contents of these heavy metals for a longer period (50–100 years) can be monitored. Spatial distribution confirms that the distribution of these heavy metals in high content through dust does not affect areas distant from the mine. High contents of these elements are determined in attic dust samples from the villages Bučim and Topolnica. Spatial distribution of the three factors is presented on Maps 10, 11 and 12. For better visibility, spatial distribution is made for all elements separately, as well as for those not covered by factor analysis (Maps 29–46).



**Карта 10.** Просторна распределба на вредностите за фактор 1 во примероците на прав (Ca, Li, Mg, Mn, Sr)  
**Map 10.** Spatial distribution of Factor 1 scores in attic dust samples (Ca, Li, Mg, Mn, Sr)



**Карта 11.** Просторна распределба на вредностите за фактор 2 во примероците на прав (Cd, Co, Cr, Ni)  
**Map 11.** Spatial distribution of Factor 1 scores in attic dust samples (Cd, Co, Cr, Ni)



**Карта 12.** Просторна распределба на вредностите за фактор 3 во примероците на прав (As, Cu, Pb)  
**Map 12.** Spatial distribution of Factor 1 scores in attic dust samples (As, Cu, Pb)

## 8. МОНИТОРИНГ СО ПРИМЕРОЦИ ПОЧВА

Во испитуваното подрачје, паралелно со спроведениот биомониторинг и мониторинг со примена на прав од поткровни греди и седиментен прав, беше спроведен и мониторинг со користење на примероци почва. Ваквиот пристап кон испитувањето беше направен со цел да се утврди дали постои загадување на воздухот од прав кој го носат ветровите од површината на почвата. За таа цел беа собрани 20 примероци на почва од површинскиот слој (TS). На истите локации паралелно беа собрани и 20 примероци на почва од длабочинскиот слој (BS). Примероците на почва од длабочинскиот слој беа собирани за да се утврди дали постои антропогено загадување на почвата или дали високите содржини на елементите се должат на геологијата на земјиштето. Во сите 40 примероци беше одредена содржината на 19 елемент, и тоа: Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V и Zn. Кај сите испитувани елементи не се утврдени сигнификантни разлики помеѓу вредностите за содржината на елементите во примероците почва од површинскиот и длабинскиот слој. Единствено кај Cu се забележува висока содржина во површинскиот слој на почвата во примерок чија локација е непосредно до рудничката жаловина (МК 549 TS).

Добиените вредности за содржината на елементите беа статистички обработени со примена на основна дескриптивна статистика (табела 13). Врз основа на тестовите за нормалност и хистограмите на распределба на независните променливи (содржините на елементите), за елементите Al, Fe, Ga, Na, V и Zn беше утврдена нормалност во распределбата на податоците. За сите други елементи беа користени логаритмите на вредностите за нормализација на променливите. Коефициентите на корелација на содржината на елементите се претставени во матрица на коефициенти на корелација дадена во табелата 14.

Со факторната анализа дистрибуцијата е намалена на три синтетички променливи, со што се покажа поврзаност во поглед на геохемиски сличности кои вклучуваат 90 % од варијабилноста на обработуваните елементи. Со факторната анализа се издвоија три факторни групи, односно три геохемиски асоцијации на елементите. Вредностите на оптоварување на факторите се претставени во матрица (табела 15). За мултиваријатна анализа, седум елементи (Ag, As, Cu, Ga, K, V и Zn) се елиминирани од понатамошна анализа затоа што имаат мал удел во комуналноста, ниски вредности за оптоварување на факторите и слаба тенденција за формирање независен фактор. Просторите распределби на определуваните елементи во почвите е прикажана на картите 47–64.

## 8. MONITORING WITH SOIL SAMPLES

Monitoring with soil samples was conducted in the study area, along with biomonitoring and monitoring with attic dust. This approach to the examination was made in order to determine whether there is air pollution from dust which is carried by winds from the soil surface. For this purpose, 20 samples of soil from the surface layer (top soil – TS) were collected. At the same locations simultaneously were also collected 20 samples of soil from the deep layer (bottom soil – BS). Soil samples from the deep layer were collected to determine whether there was anthropogenic pollution of soil or the high content of elements was due to the geology of the land. In all 40 samples, the content of 19 elements was analyzed: Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Li, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V and Zn. No significant differences were identified for all analyzed elements between contents values for the elements in bottom soil samples and top soil samples. Only copper shows a high content in the surface layer of soil in the sample whose location is adjacent to the ore tailings (MK 549 TS).

The values obtained for the contents of the elements were statistically processed using basic descriptive statistics (Table 13). Based on tests for normality and distribution histograms for independent variables (elements content); normality in the distribution of data, was determined only for the elements Al, Fe, Ga, Na, V and Zn. For all other elements logarithms were used for the normalization of the variables. Coefficients of correlation for the contents of the elements are represented in the matrix of correlation coefficients given in Table 14.

With the factor analysis the distribution was reduced to three synthetic variables, which showed linkage in terms of geochemical similarities, which include 90% of the variability of analyzed elements. The factor analysis singled out three factor groups, three geochemical associations of elements. The values of factor loadings are presented in matrix (Table 15). For multivariate analysis, seven elements (Ag, As, Cu, Ga, K, V and Zn) have been eliminated for further analysis, because they have low share in communality, low values of factor loadings and low tendency to form an independent factor. Spatial distributions of determined elements in soil samples are shown in Maps 47–64.

Т а б е л а 13. Дескриптивна статистика на вредностите за содржината на елементите во примероци почва ( $n = 40$ )  
 T a b l e 13. Descriptive statistics for elements content values in soil samples ( $n = 40$ )

	Unit	Dis	$X_a$	$X_g$	Md	min	max	$P_{10}$	$P_{90}$	$s$	$s_x$	$CV$	$A$	$E$
Al	%	$N$	2,1	1.8	1.8	0.59	5.3	0.77	3.8	1.2	0.18	54	0.79	0.06
As	mg/kg	log	23	8.8	12	0.50	160	0.50	44	34	5.4	150	-0.21	-1.61
Ba	mg/kg	log	280	220	250	27	980	73	480	200	31	70	-0.76	1.31
Ca	%	log	0.89	0.46	0.41	0.042	4.3	0.10	2.6	1.1	0.17	120	0.05	-0.81
Cr	mg/kg	Log	73	58	55	16	290	28	150	60	9.4	82	0.55	0.57
Cu	mg/kg	Log	59	28	23	9.3	1200	11	54	190	30	320	2.76	11.92
Fe	%	$N$	2.6	2.4	2.6	0.61	4.7	1.6	4.1	0.93	0.15	35	0.27	0.59
Ga	mg/kg	$N$	12	12	13	7.2	20	10	15	2.4	0.38	19	0.28	1.25
K	%	$N$	1.1	0.93	0.88	0.32	2.3	0.50	1.8	0.56	0.089	53	0.03	-0.90
Li	mg/kg	$N$	13	11	12	3.2	43	6.0	22	7.6	1.2	60	0.04	0.08
Mg	%	Log	0.76	0.63	0.71	0.19	2.6	0.23	1.2	0.52	0.082	68	-0.07	0.15
Mn	mg/kg	log	510	430	440	77	1800	220	820	330	53	65	-0.18	1.28
Na	%	$N$	1.4	1.2	1,3	0.36	2.9	0.64	2.2	0.62	0.10	46	0.82	0.71
Ni	mg/kg	log	36	28	27	11	190	13	63	36	5.6	99	1.21	2.45
Pb	mg/kg	log	30	23	23	1.0	130	9.0	65	26	4.2	87	-1.01	4.03
Sr	mg/kg	log	66	37	39	3.7	470	9.0	130	99	16	150	0.09	0.78
V	mg/kg	log	73	53	59	0.35	170	23	150	48	7.6	66	0.74	-0.71
Zn	mg/kg	log	70	65	71	23	120	36	110	25	3.9	35	0.08	-0.69

$n$  – 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;  $s_x$  – стандардна грешка на средната вредност;  $CV$  – коефициент на варијација (%);  $A$  – асиметричност.

$n$  – number of measurements; Dis. – distribution (log – lognormal;  $N$  – normal);  $X_a$  – arithmetical mean;  $X_g$  – geometrical mean; Md – median; min – minimum; max – maximum;  $P_{10}$  – 10 percentile;  $P_{90}$  – 90 percentile;  $s$  – standard deviation;  $s_x$  – standard error deviation;  $CV$  – coefficient of variation;  $A$  – skewness;  $E$  – kurtosis

Табела 14. Матрица на коефициенти на корелација во примероциите на почва (n = 40)  
 Table 14. Matrix of correlation coefficients in soil samples (n = 40)

<b>Al</b>	1.00																		
<b>As</b>	0.11	1.00																	
<b>Ba</b>	0.11	-0.05	1.00																
<b>Ca</b>	0.70	0.23	0.23	1.00															
<b>Cr</b>	0.62	0.29	-0.06	0.46	1.00														
<b>Cu</b>	0.06	0.30	-0.06	0.07	0.33	1.00													
<b>Fe</b>	0.71	0.29	0.33	0.56	0.78	0.16	1.00												
<b>Ga</b>	0.36	0.18	0.42	0.30	0.27	0.01	0.54	1.00											
<b>K</b>	0.06	-0.05	0.57	0.06	-0.10	0.03	0.15	0.25	1.00										
<b>Li</b>	0.23	0.07	0.33	-0.09	0.34	0.12	0.26	0.06	0.42	1.00									
<b>Mg</b>	0.68	0.13	0.47	0.58	0.61	0.18	0.78	0.42	0.17	0.26	1.00								
<b>Mn</b>	0.45	0.11	0.57	0.43	0.38	0.03	0.63	0.36	0.38	0.43	0.71	1.00							
<b>Na</b>	-0.06	-0.12	-0.11	-0.01	-0.50	-0.37	-0.25	-0.12	-0.17	-0.41	-0.10	-0.32	1.00						
<b>Ni</b>	0.56	0.28	0.20	0.48	0.80	0.31	0.59	0.27	0.21	0.61	0.55	0.52	-0.59	1.00					
<b>Pb</b>	-0.02	0.22	0.20	-0.05	0.12	0.26	-0.01	0.18	0.28	0.41	-0.01	0.26	-0.52	0.40	1.00				
<b>Sr</b>	0.44	0.03	0.69	0.72	0.14	-0.10	0.39	0.34	0.24	0.07	0.66	0.57	0.14	0.35	0.01	1.00			
<b>V</b>	0.32	0.08	0.22	0.25	0.25	-0.14	0.45	0.02	0.17	0.25	0.34	0.33	0.20	0.24	-0.24	0.28	1.00		
<b>Zn</b>	0.32	0.34	0.40	0.20	0.43	0.17	0.58	0.44	0.39	0.50	0.45	0.47	-0.43	0.43	0.21	0.17	0.24	1.00	
	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ga</b>	<b>K</b>	<b>Li</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>	



Т а б е л а 15. Матрица на оптоварување на доминантните ротирани фактори во примероциите почва ( $F > 0,60$ ;  $n = 40$ )  
 Table 15. Matrix of dominant rotated factor loadings in soil samples ( $F > 0,60$ ;  $n = 40$ )

Element	F1	F2	F3	Com
Al	<b>0.84</b>	0.16	0.14	70.7
Ba	-0.14	0.03	<b>0.62</b>	22.0
Ca	<b>0.69</b>	0.46	0.23	85.3
Cr	<b>0.83</b>	0.25	-0.30	88.9
Fe	<b>0.89</b>	0.13	-0.02	80.1
Li	0.16	<b>0.81</b>	0.06	81.5
Mg	<b>0.92</b>	0.10	0.04	83.4
Mn	0.57	<b>0.66</b>	0.15	79.1
Na	-0.14	<b>-0.62</b>	0.54	58.2
Ni	0.46	<b>0.85</b>	0.04	95.5
Pb	0.00	<b>0.91</b>	0.00	74.3
Sr	0.13	0.11	<b>0.86</b>	41.4
Var	34.3	27.9	13.3	75.5

F1, F2, F3 – оптоварување на фактори; Var – варијанца (%); Com – комуналност (%)  
 F1, F2, F3 – factor loading; Var – variance (%); Com – communality (%)

### 8.1. Геохемиска асоцијација Al-Ca-Cr-Fe-Mg

Фактор 1 (Al, Ca, Cr, Fe, Mg,) претставува геохемиска асоцијација на елементите, односно тој претставува геоген фактор. Присуството на оваа група елементи е резултат на природните појави. Нивната содржина е променлива и најчесто не е поврзана со антропогено влијание врз нивната содржина во околината. Високата вредност на варијанцата (33,3 %) се должи на нивната варијабилна содржина во околината.

### 8.1. Geochemical association Al-Ca-Cr-Fe-Mg

Factor 1 (Al, Ca, Cr, Fe, Mg) is a geochemical association of elements, i.e. it is geogenic factor. Their origin is the result of natural phenomena. The contents of these elements are variable and usually not related to any anthropogenic influence of their content in the environment. The high value for the variance (34.3 %) is due to their variable content the environment.

### 8.2. Геохемиска асоцијација Li-Mn-Na-Ni-Pb

Фактор 2 (Li, Mn, Na, Ni, Pb) асоцира геогени елементи. Оваа факторна група е поврзана со литогенезата. Ниската вредност на варијанцата се должи и на релативната уедначеност на податоците без изразени екстремни вредности.

### 8.2. Geochemical association Li-Mn-Na-Ni-Pb

Factor 2 (Li, Mn, Na, Ni, Pb) associates geogenic elements. This factor group is associated with lithogenesis. The low value of variance is due to the relative data similarities without expressed extreme values.

### 8.3. Геохемиска асоцијација Ba-Sr

Природната асоцијација на Ba и Sr е објаснета со фактор 3 (табела 15) кој претставува најслабо изразен природен фактор (13,3 % од вкупната варијабилност на податоците).

При испитувањето на атмосферската депозиција на тешките метали почвените примероци се користат како контролни примероци со цел да се елиминира или потврди почвата како индиректен фактор на загадување. Тешките метали кои се содржат во почвата од површинскиот слој се носат и распространуваат во воздухот со помош на ветровите. На овој начин почвата може да се јави како посреден фактор кој придонесува за загадувањето на атмосферата.

### БЛАГОДАРНОСТ

Авторите му изразуваат голема благодарност на Министерството за животна средина и просторно планирање и Министерството за образование и наука на Република Македонија за финансиската поддршка за печатењето на овој Атлас.

### 8.3. Geochemical association Ba-Sr

The natural association of Ba and Sr is explained by Factor 3 (Table 15) which represents the least expressed natural factor (13.3% of the total variability of the data).

During the study of the atmospheric deposition of heavy metals, soil samples were used as control samples in order to eliminate or to confirm soil as an indirect factor of pollution. High contents of heavy metals contained in soil from the surface layer are carried and spread in the air by the winds. In this way the soil can occur as an indirect factor that contributes to pollution of the atmosphere.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Ministry of Environment and Physical Planning and Ministry of Education and Science of the Republic of Macedonia for financial support for the publication of this Atlas.

## 9. ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- [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*, Blackie Academic @ Professional, London, 1997, 395.
- [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. Panganiban, Health and environmental assessment of mercury exposure in a gold mining community in western Mindanao, Philippines, *Journal of Environmental Management*, **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, *32<sup>nd</sup> International Geological Congress*, Florence, 2004.
- [20] T. Serafimovski, H. M. D. Alderton, T. Dolenc, G. Tasev, M. Dolenc, Metal pollution around the Bučim mine, *3<sup>rd</sup> 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] H. Th. Wolterbeek, Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives, *Environmental Pollution*, **120**, 11–12 (2002).
- [25] T. Rakićević, N. Dumurdžanov, M. Petkovski, *Basic Geological Map of SFRJ, Sheet Štip*, M 1:100,000 (map & interpreter), Federal Geological Survey, Beograd, 1968.
- [26] S. Hristov, M. Karajovanović, M. Stračkov, *Basic Geological Map of SFRJ, Sheet Štip*, M 1:100,000 (map & interpreter), Federal Geological Survey, Beograd, 1965.
- [27] V. Stefanova, R. Nevealkov, R. Moritz, Magmatism of the Borov Dol copper occurrence, *Proceedings on the Annual Scientific Conference of the Bulgarian Geological Society "Geology 2004"*, V. Kovachev, Ed., house of Science and Technology, Sofia, 2004.
- [28] 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.

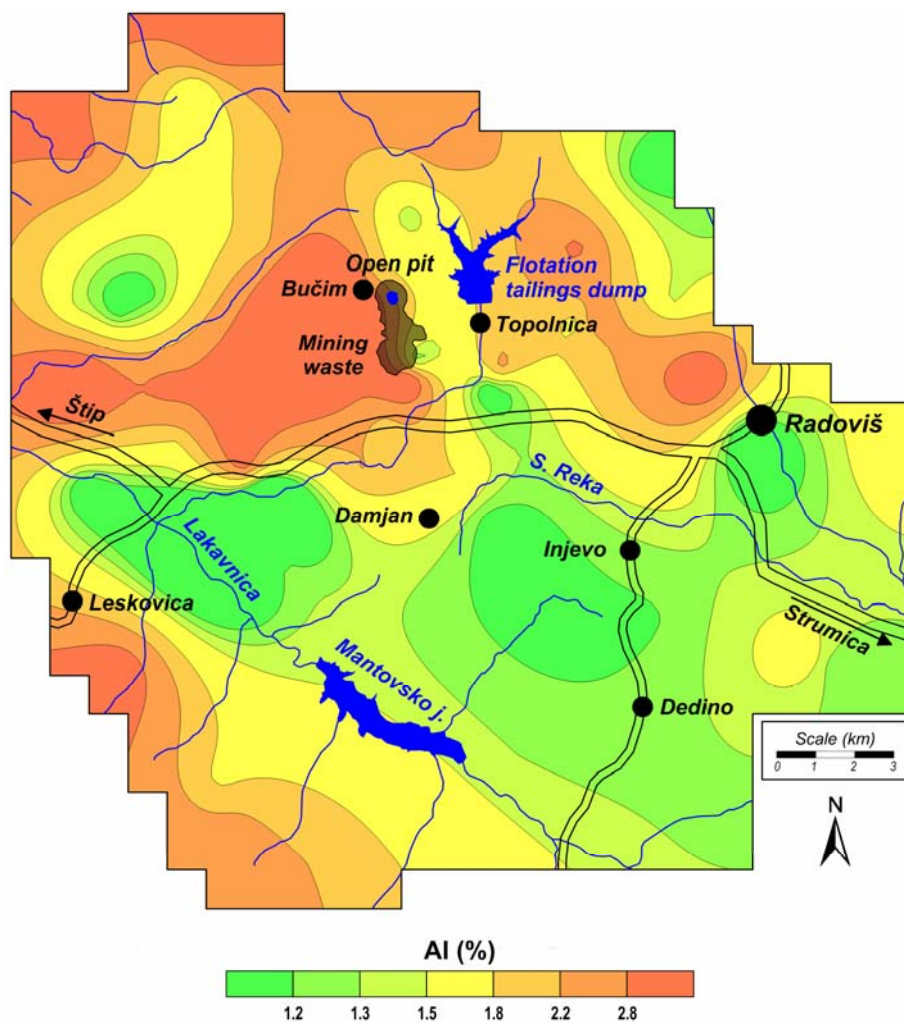
- [29] R. Šajn, Using attic dust and soil for the separation of anthropogenic and geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia), *Geochemistry*, **5**, 59–67 (2005).
- [30] R. Šajn, Factor analysis of soil and attic-dust to separate mining and metallurgy influence, Meza valley, Slovenia, *Mathematical Geology*, **38**, 735–746 (2006).
- [31] S. P. Theocharopoulos, G. Wagner, J. Sprengart, M-E. Mohr, A. Desaulles, H. Muntau, M. Christou, P. Quevauviller, European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *The Science of Total Environment*, **264**, 51–62 (2001).
- [32] C. Reimann, S. Albanese, M. J. Batista, A. Bel-Lan, M. Brike, D. Cicchella, A. Demetriades, B. de Vivo, W. de Vos, E. Dinelli, M. Duris, A. Dusza-Dubek, V. Ernstsen, D. Flight, A. Gillucis, M. Gosar, V. Gregorauskiene, A. Gulan, P. Hayoz, J. Halamic, E. Haslinger, H. Hratovic, A. Ion, Y. Ivanova, C. Johnson, G. Jordan, J. Kisivilla, P. Klein, P. Kwecko, K. Lax, A. Lima, J. Locutura, B. I. Malyuk, R. Maquil, S. Marku, L. Martins, A. Mazreku, A. Messina, P. O'Connor, R. Ottesen, A. Pasieczna, W. Petersell, S. Reeder, I. Salpateur, A. Schedl, P. Sefcik, I. Slaninka, A. Sorsa, O. Selinus, T. Stafilov, T. Tarvainen, V. Trendavilov, J. Utermann, P. Valera, D. Vidojevic, T. Volden, *Eurogeosurveys Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil of Europe (GEMAS)*, *Field manual*, NGU Report 2008.038. Geological Survey of Norway, 2008, 46 pp.
- [33] Т. Стафилов, Р. Шajn, З. Панчевски, Б. Боев, М. В. Фронтасјева, Л. П. Стрелкова, *Геохемиски атлас на Велес и неговата околина*, Природно-математички факултет, Скопје, 2008 / T. Stafilov, R. Šajn, Z. Pančevski, B. Boev, M. V. Frontasyeva, L. P. Strelkova, *Geochemical Atlas of Veles and the Environs*, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, 2008.
- [34] Т. Стафилов, Р. Шajn, Б. Боев, Ј. Цветковиќ, Д. Мукаетов, М. Андреевски, *Геохемиски атлас на Кавадарци и неговата околина*, Природно-математички факултет, Скопје, 2008 / T. Stafilov, R. Šajn, B. Boev, J. Cvetković, D. Mukaetov, M. Andreevski, *Geochemical Atlas of Kavadarci and the Environs*, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, 2008.
- [35] 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).
- [36] M. Hoenig, Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps, *Talanta*, **54**, 1021–1038 (2001).
- [37] C. Reimann, P. Filzmoser, Garrett R. G., Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities, *Applied Geochemistry*, **17**, 185–206 (2002).
- [38] 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).
- [39] S. Sakata, F. Ashidaand, M. Zako, Structural optimization using Kriging approximation, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **192**, 923–939 (2003).
- [40] I. Kaymaz, Application of Kriging method to structural reliability problems, *Structural Safety*, **27**, 133–151 (2005).
- [41] 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).
- [42] 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).
- [43] 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.
- [44] G. Tyler, Bryophyte and heavy metals: A literature review, *Botanical Journal of the Linnean Society*, **104**, 231–253 (2008).



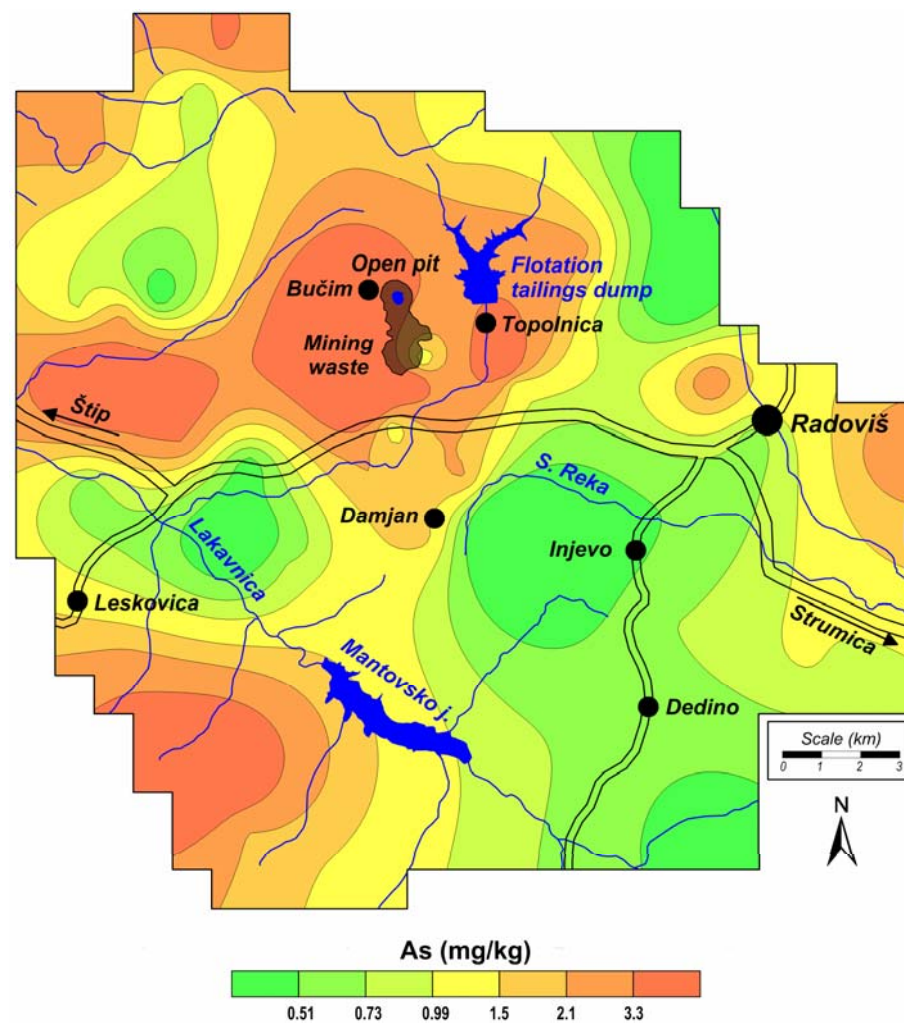
## **ПРИЛОГ – APPENDIX**

**Крти на просторна распределба  
на елементите во мов, во прав од поткровни греди и во почвата  
Maps of spatial distribution of the elements in moss, in attic dust and in soil**



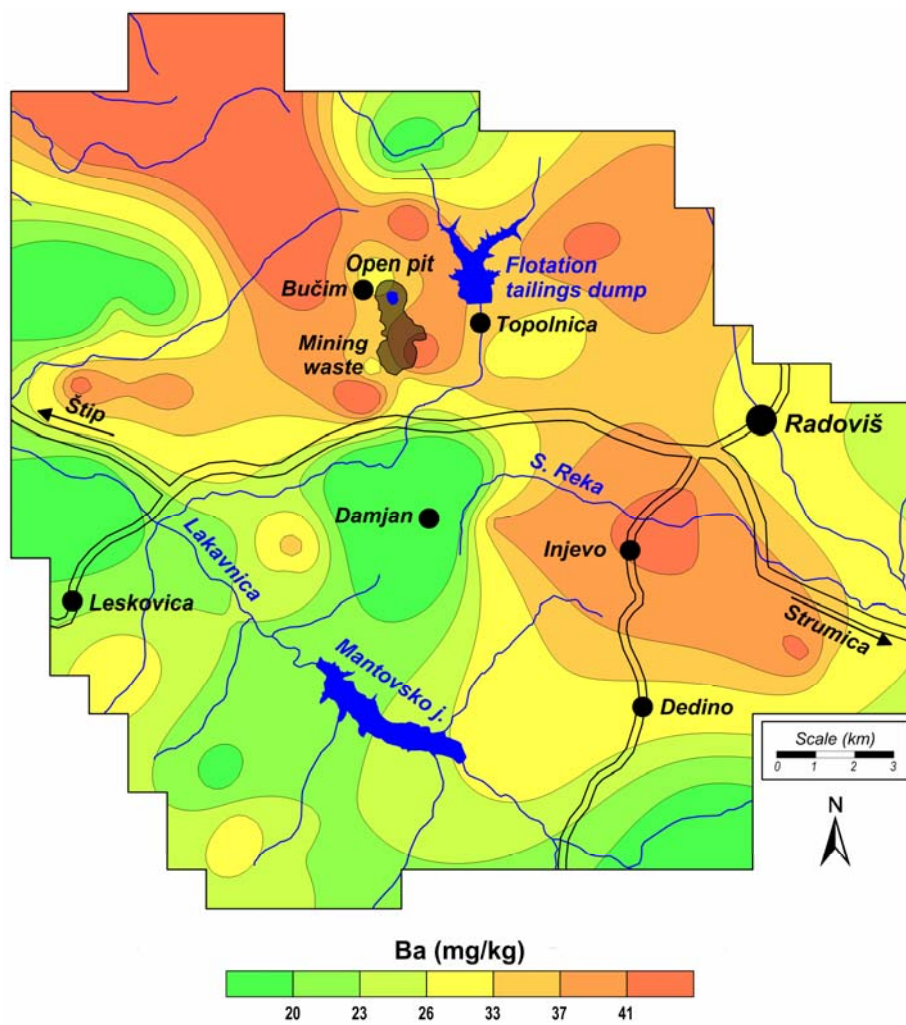


Карта 13. Просторна распределба на алуминиум во мов  
 Map 13. Spatial distribution of aluminum in moss

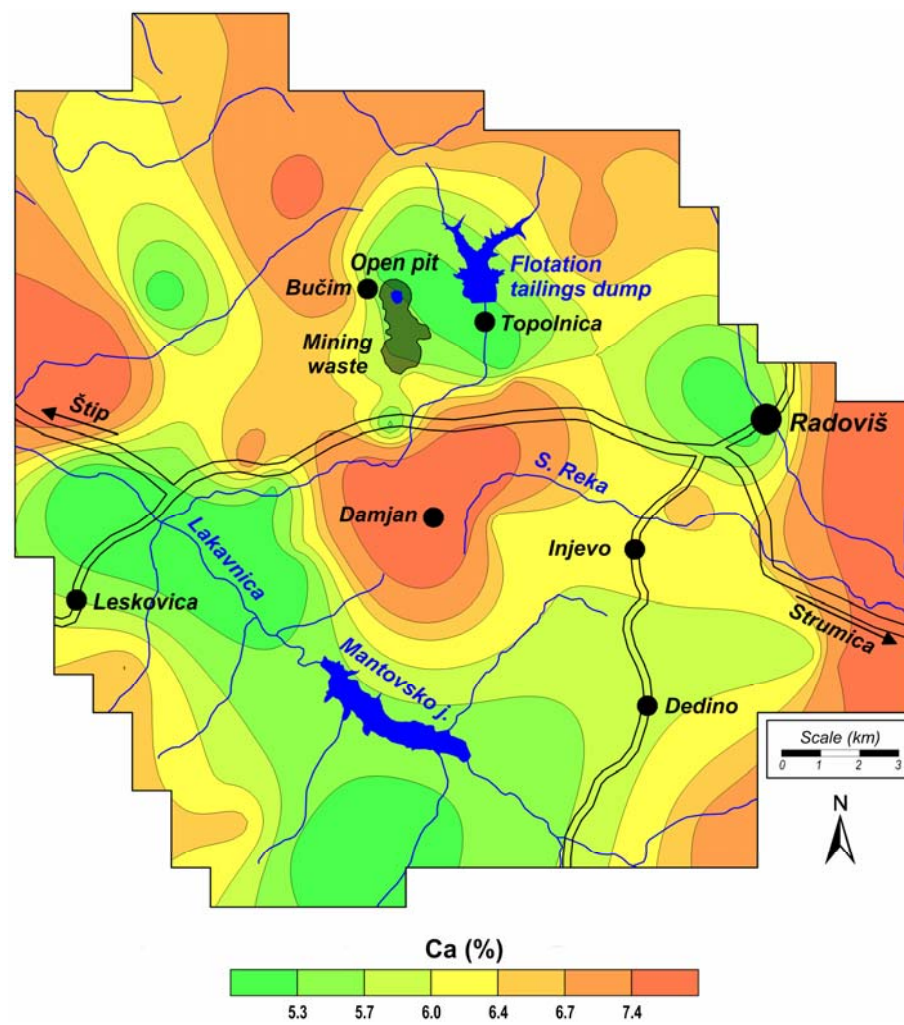


Карта 14. Просторна распределба на арсен во мов  
 Map 14. Spatial distribution of arsenic in moss

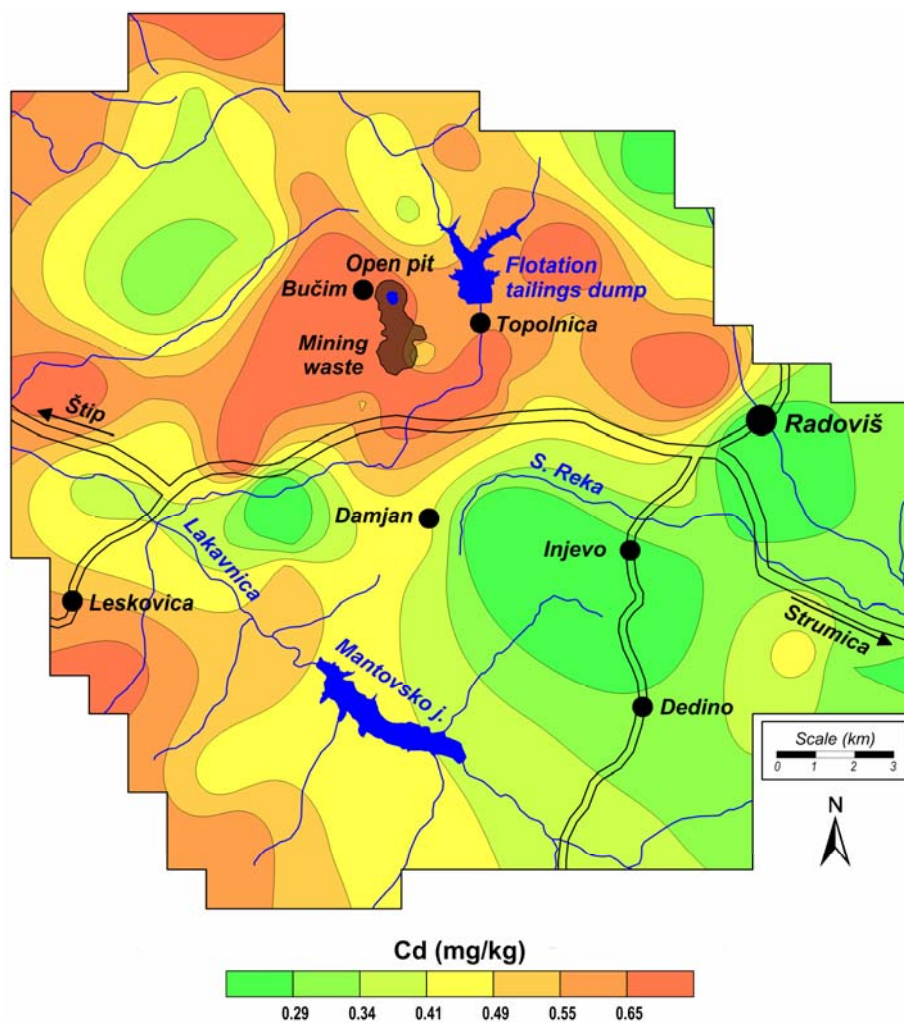




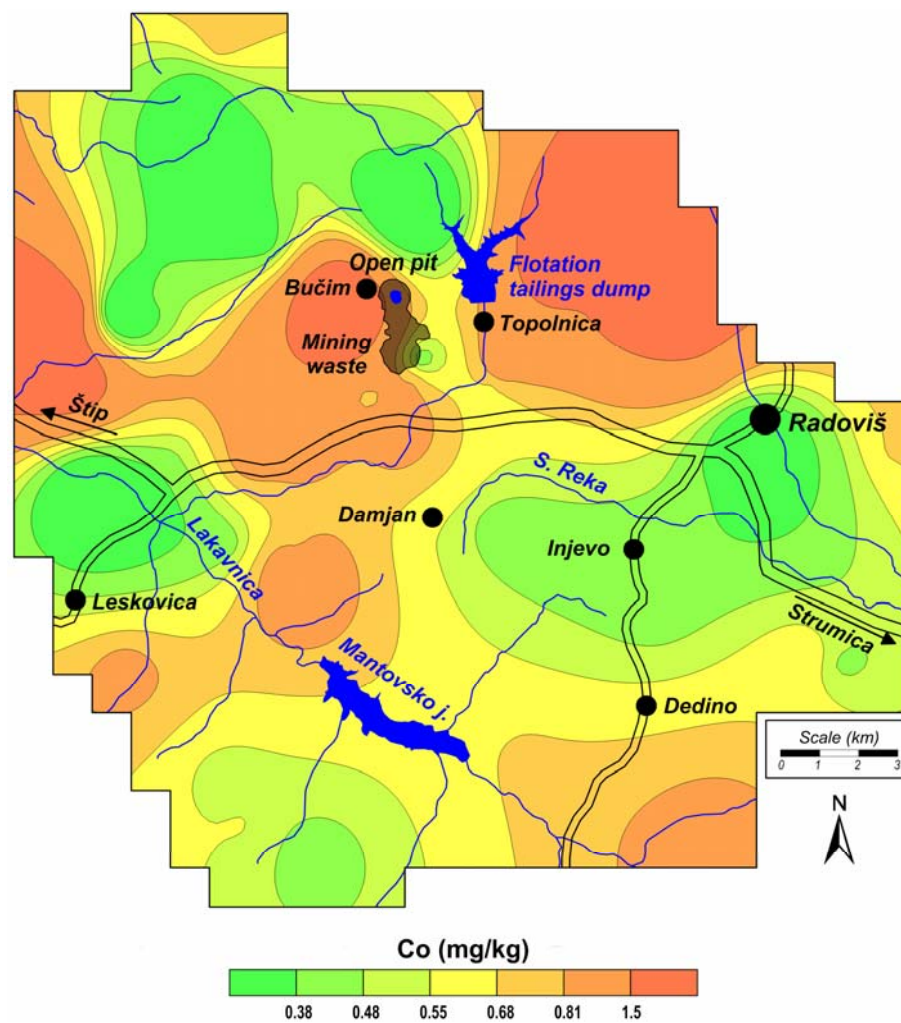
**Карта 15.** Просторна распределба на бариум во мов  
**Map 15.** Spatial distribution of barium in moss



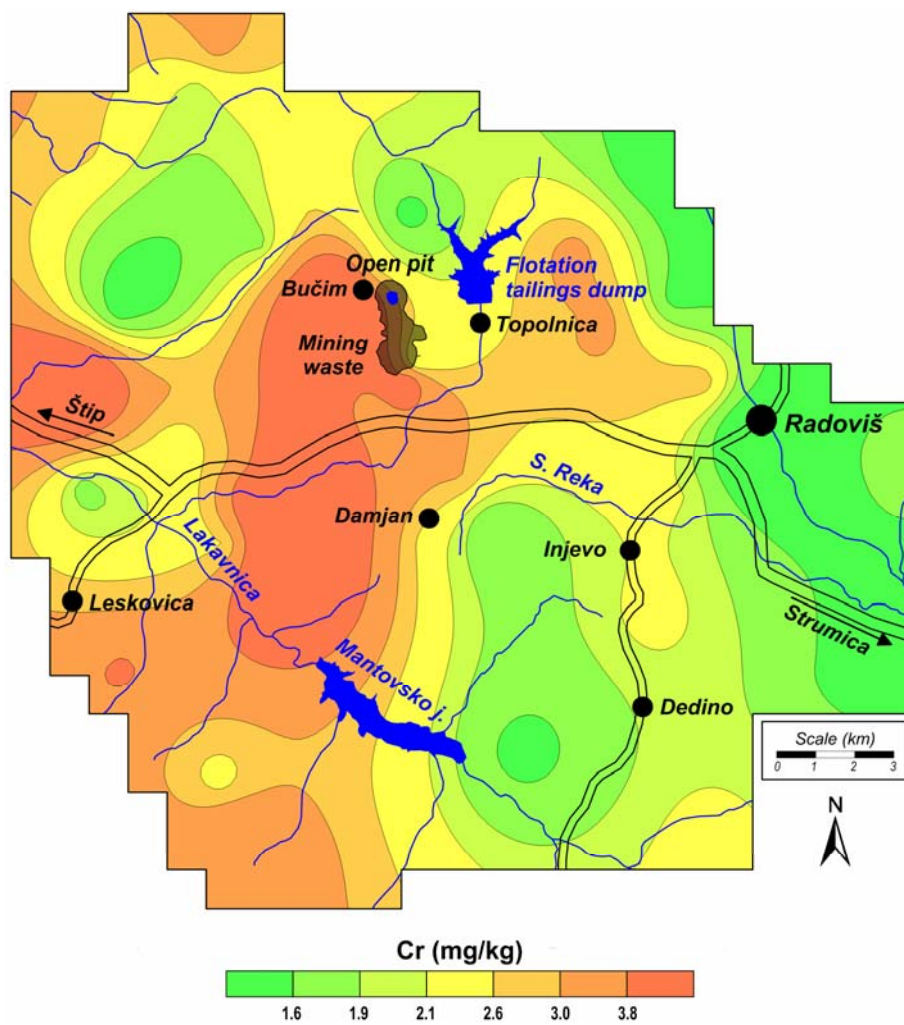
**Карта 16.** Просторна распределба на калциум во мов  
**Map 16.** Spatial distribution of calcium in moss



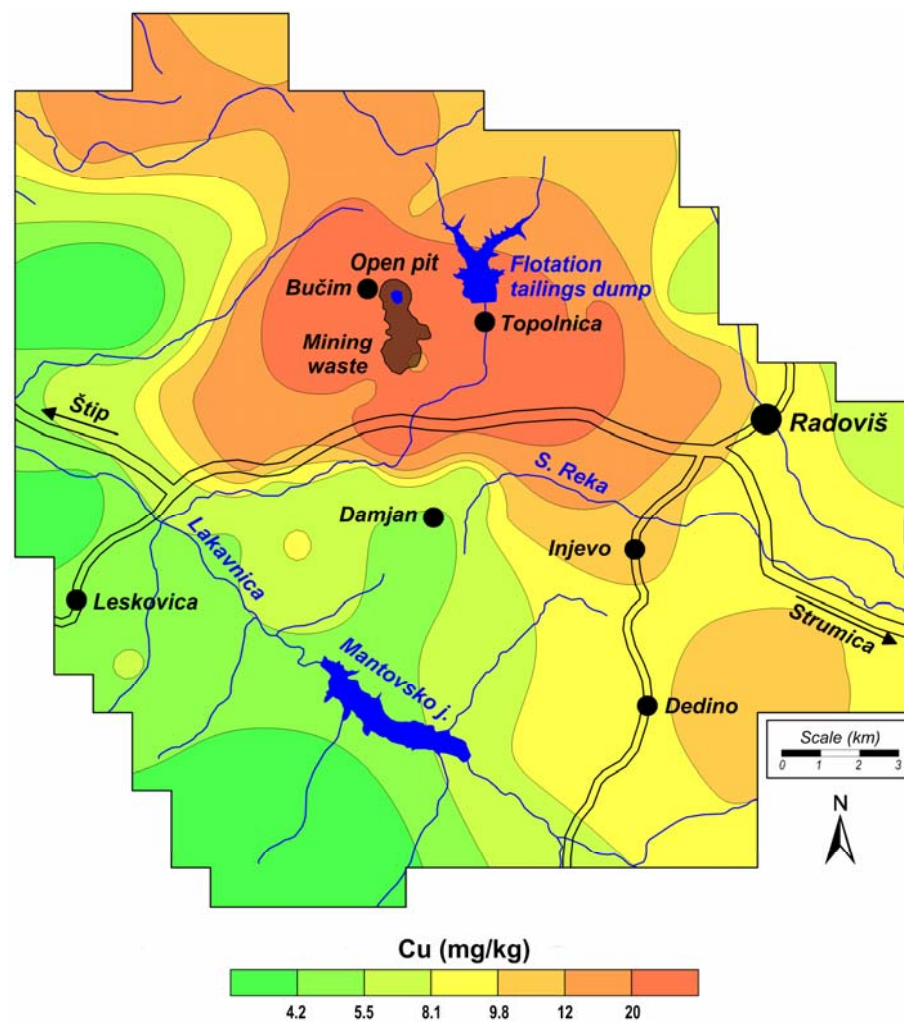
Карта 17. Просторна распределба на кадмиум во мов  
 Map17. Spatial distribution of cadmium in moss



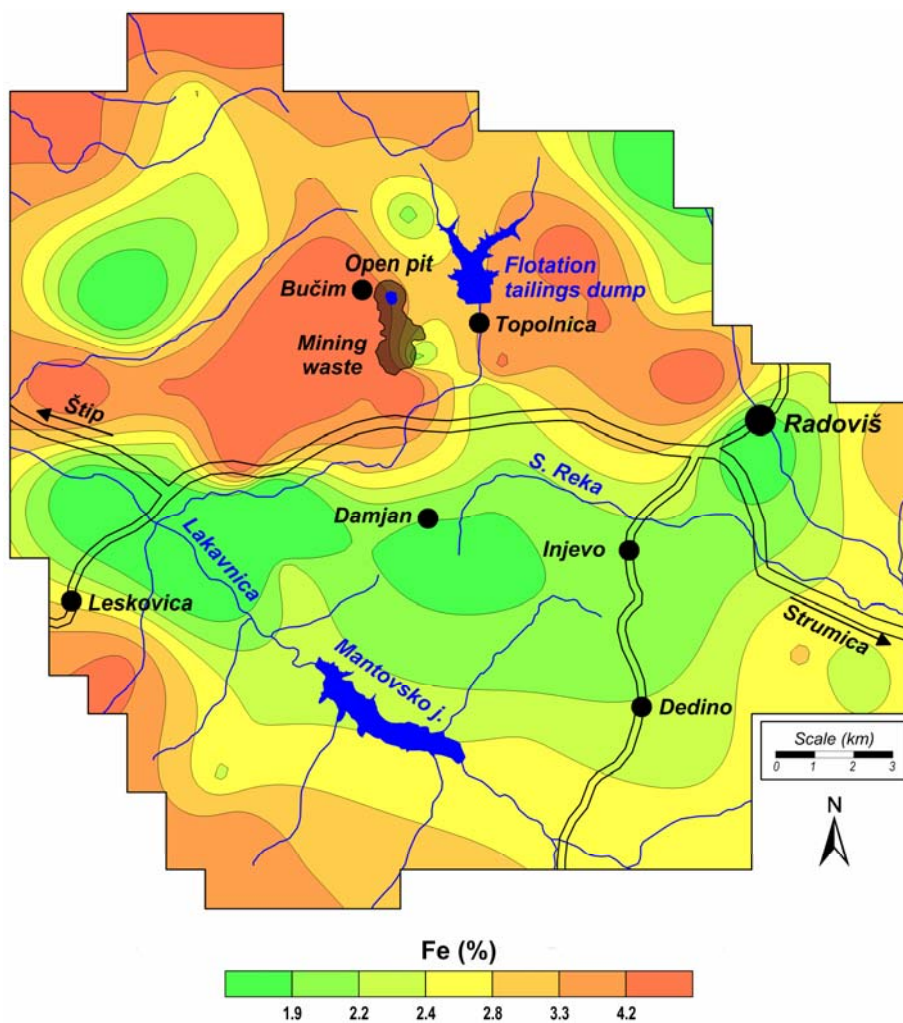
Карта 18. Просторна распределба на кобалт во мов  
 Map 18. Spatial distribution of cobalt in moss



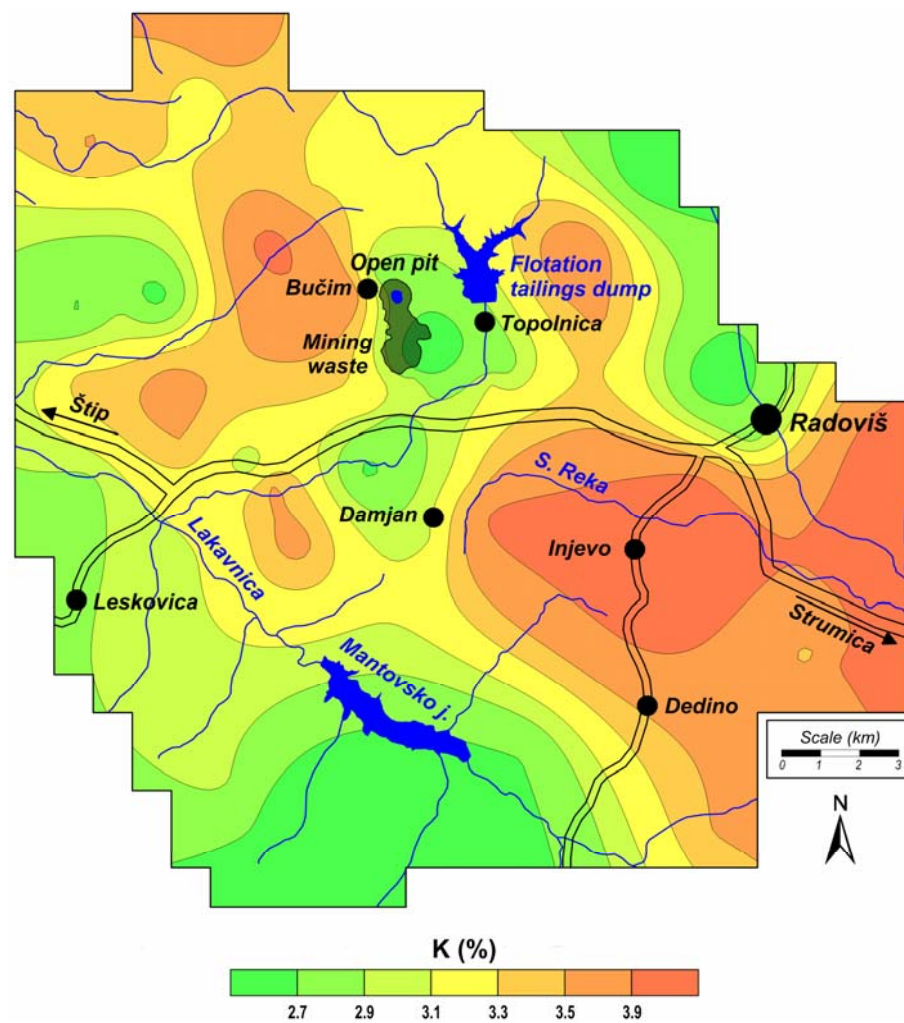
Карта 19. Просторна распределба на хром во мов  
 Map 19. Spatial distribution of chromium in moss



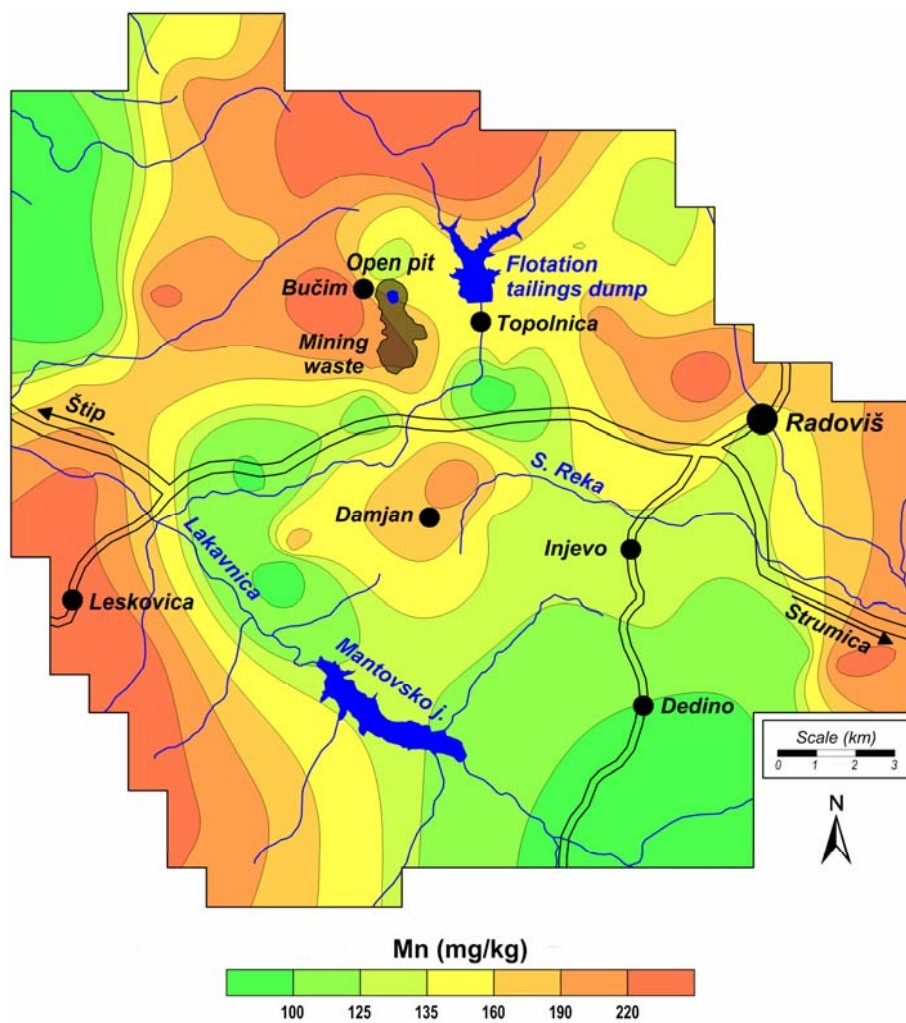
Карта 20. Просторна распределба на бакар во мов  
 Map 20. Spatial distribution of copper in moss



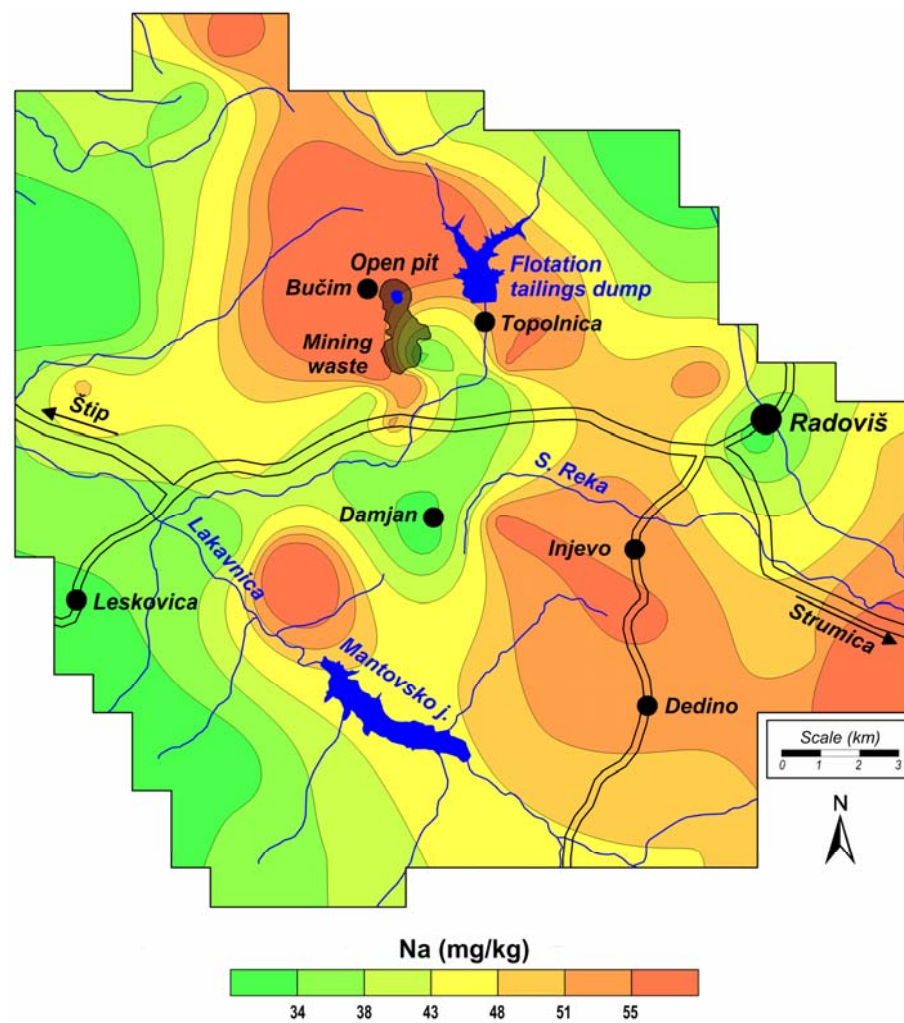
**Карта 21.** Просторна распределба на железо во мов  
**Map 21.** Spatial distribution of iron in moss



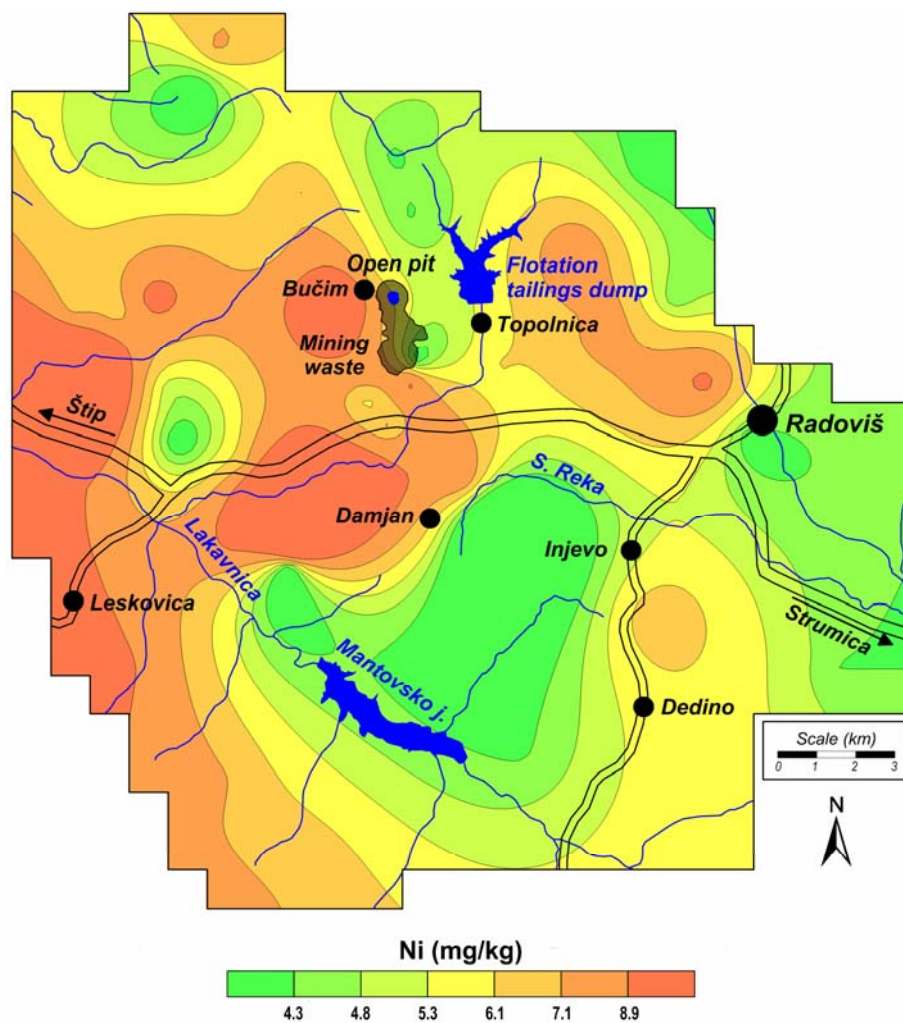
**Карта 22.** Просторна распределба на калиум во мов  
**Map 22.** Spatial distribution of potassium in moss



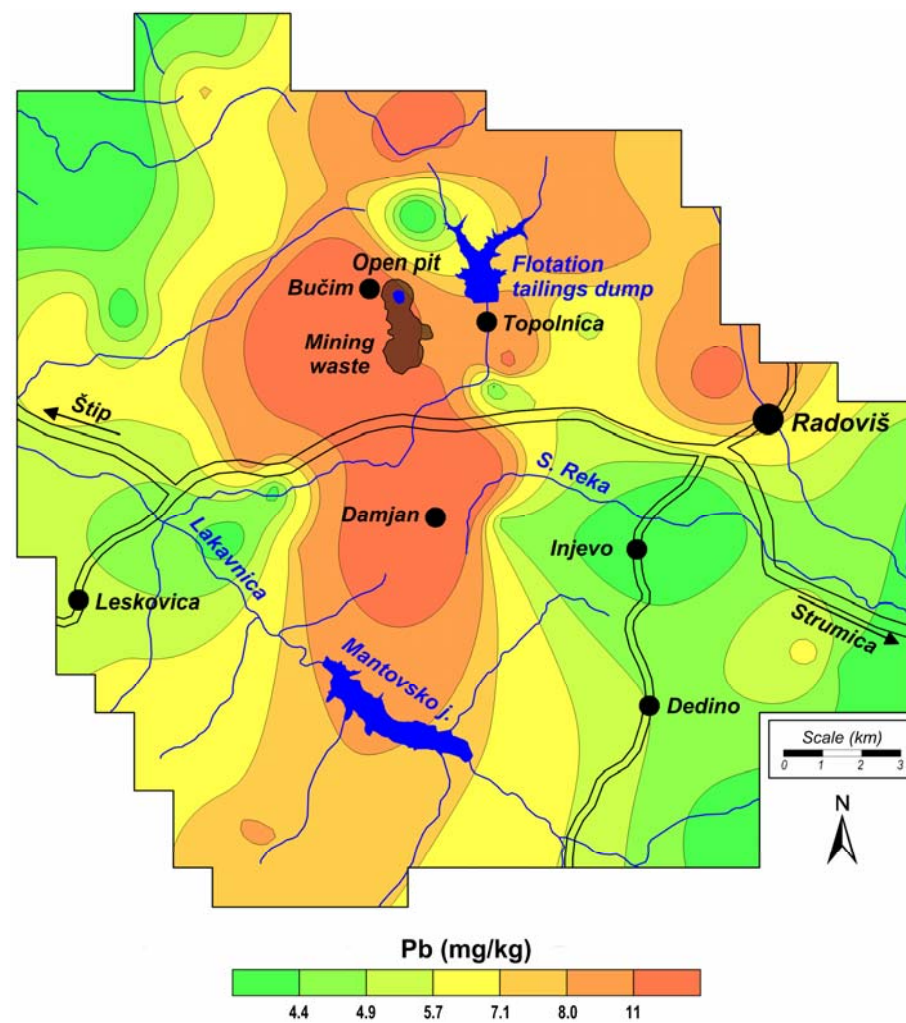
**Карта 23** Просторна распределба на манган во мов  
**Map 23.** Spatial distribution of manganese in moss



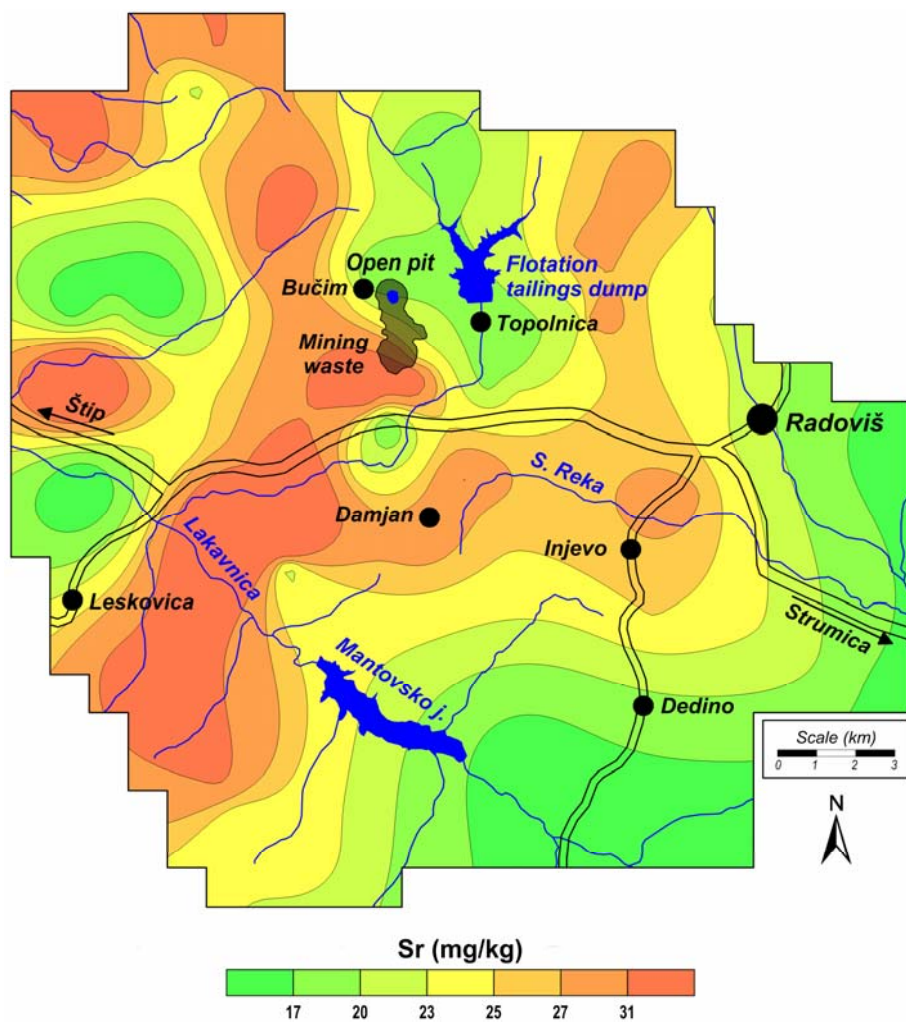
**Карта 24.** Просторна распределба на натриум во мов  
**Map 24.** Spatial distribution of sodium in moss



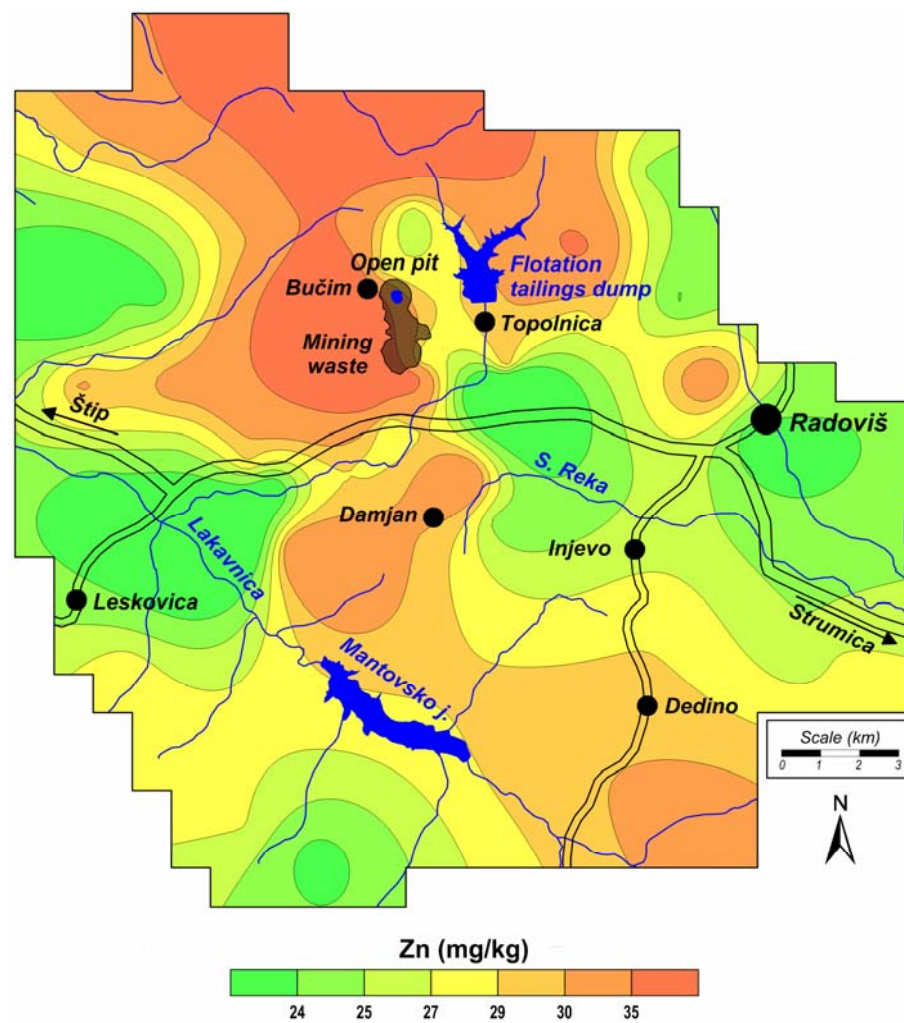
Карта 25. Просторна распределба на никел во мов  
 Map 23. Spatial distribution of nickel in moss



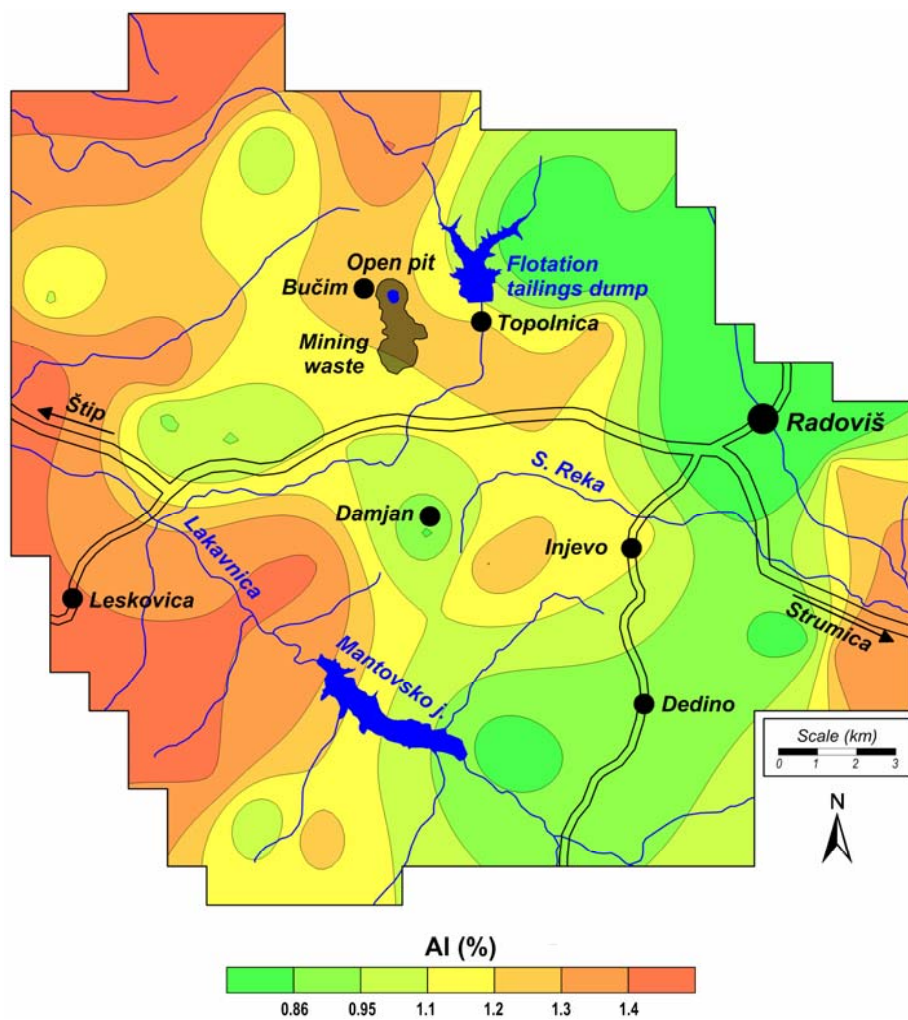
Карта 26. Просторна распределба на олово во мов  
 Map 24. Spatial distribution of lead in moss



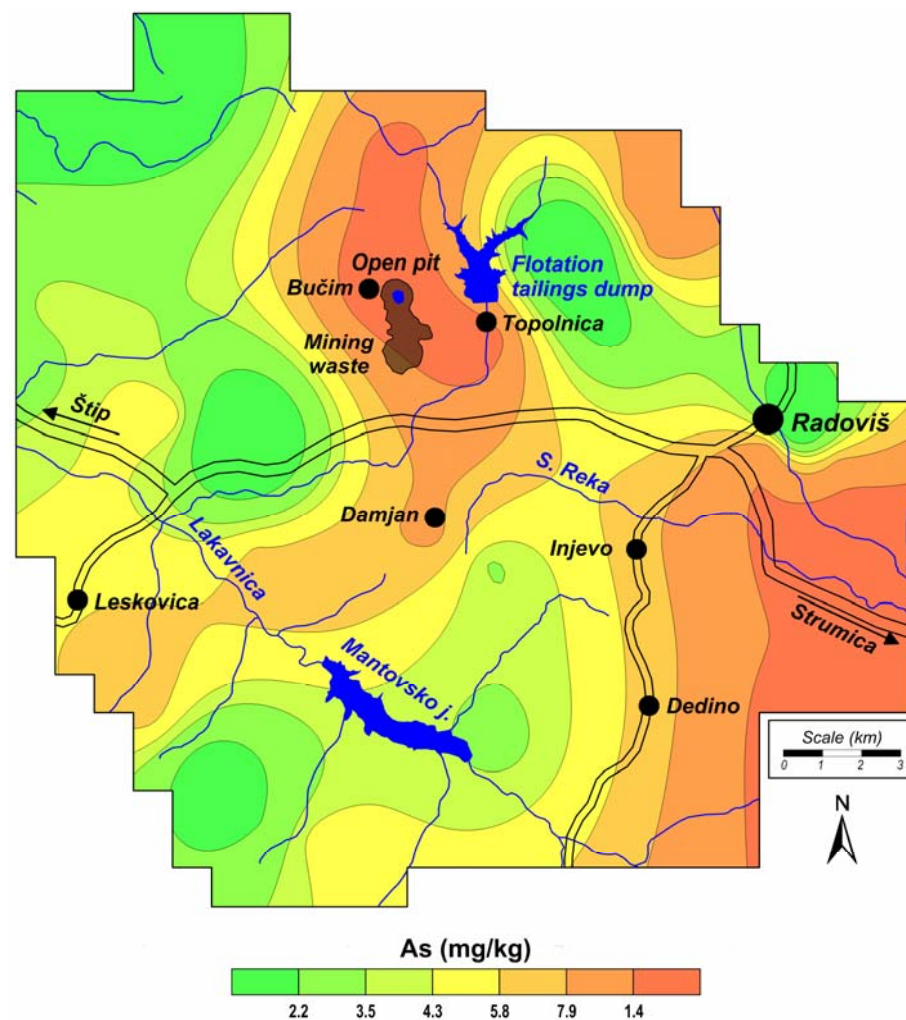
**Карта 27.** Просторна распределба на стронциум во мов  
**Map 27.** Spatial distribution of strontium in moss



**Карта 28.** Просторна распределба на цинк во мов  
**Map 28.** Spatial distribution of zinc in moss

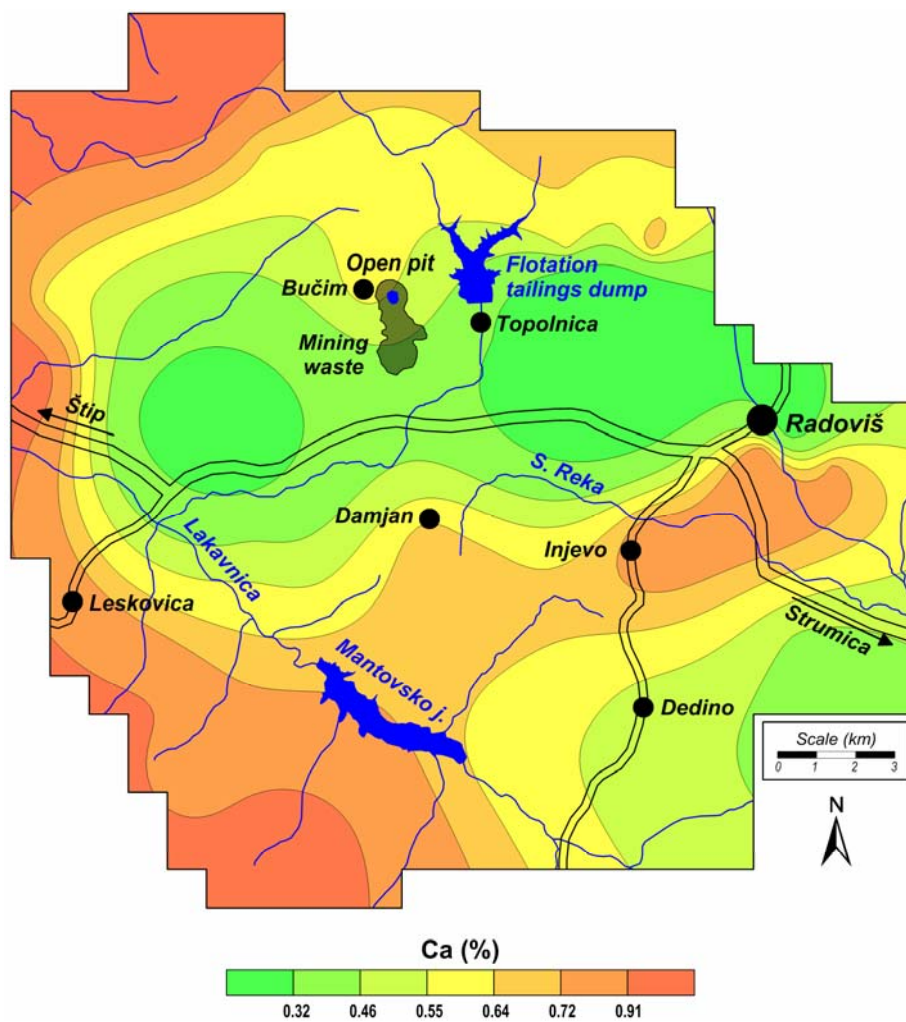


**Карта 29.** Просторна распределба на алуминиум во прав од поткровни греди  
**Map 29.** Spatial distribution of aluminum scores in attic dust

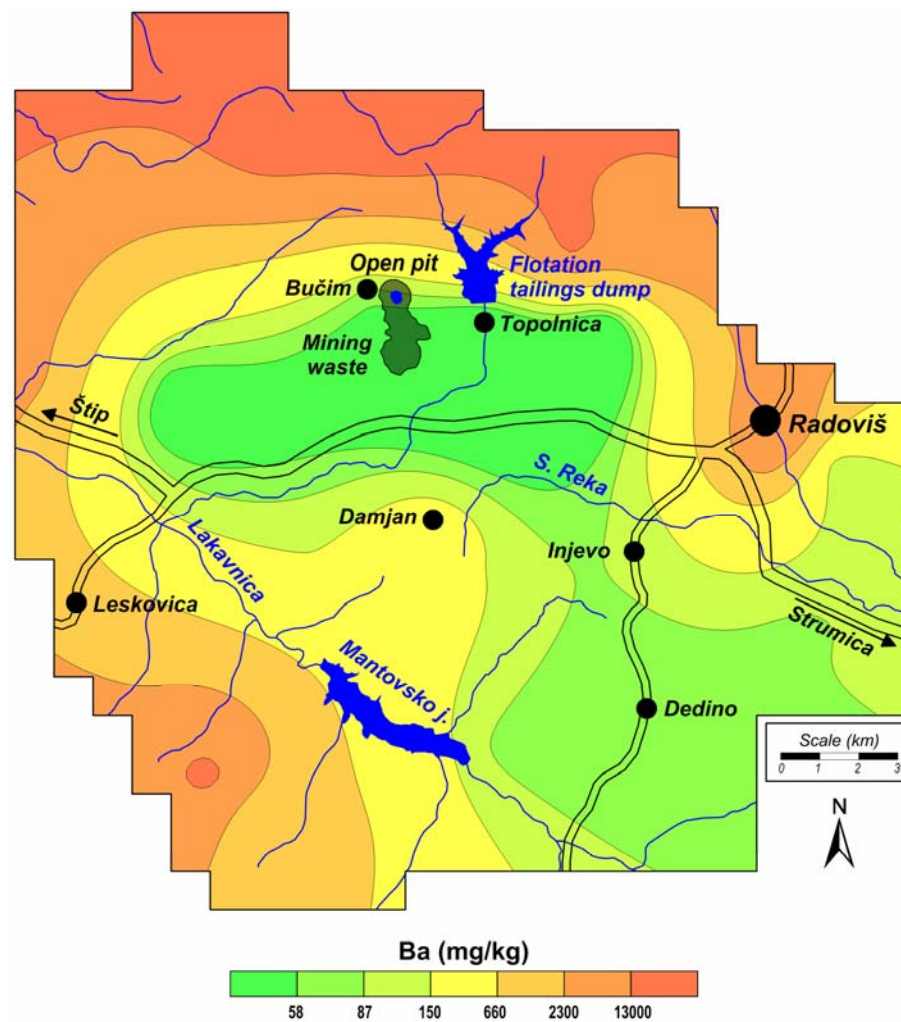


**Карта 30.** Просторна распределба на арсен во прав од поткровни греди  
**Map 30.** Spatial distribution of arsenic scores in attic dust

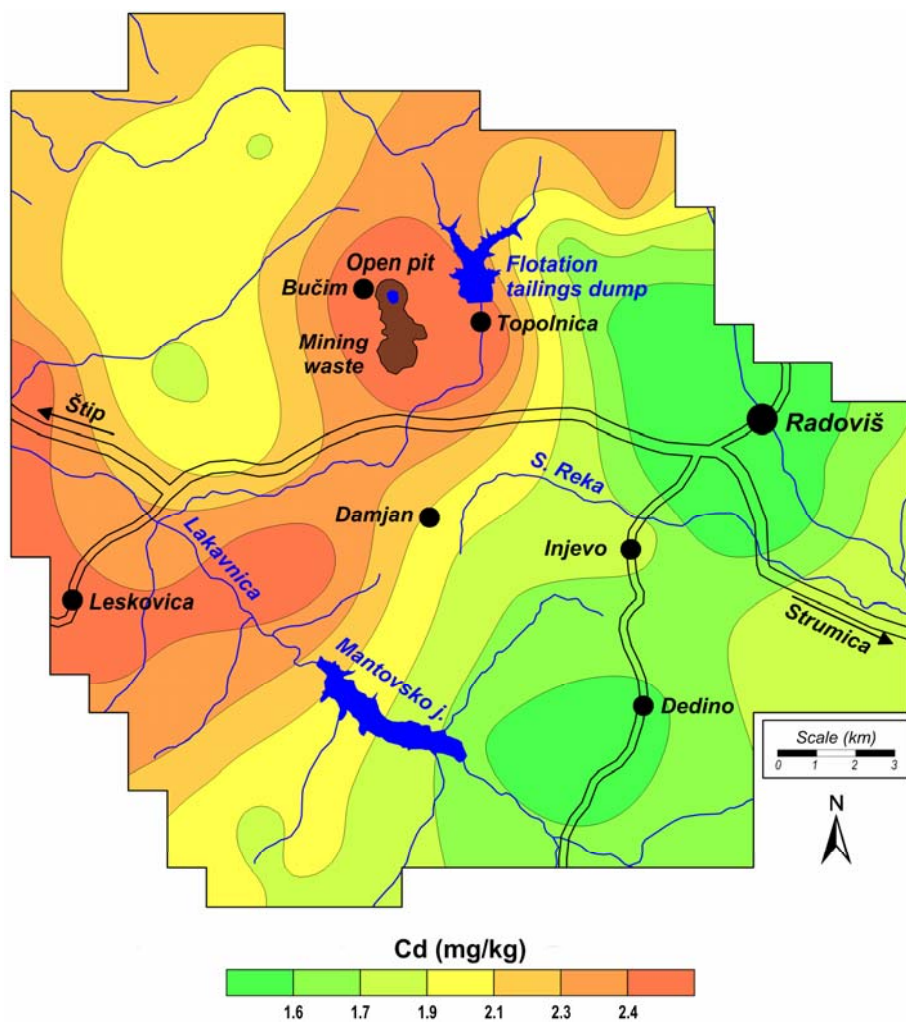




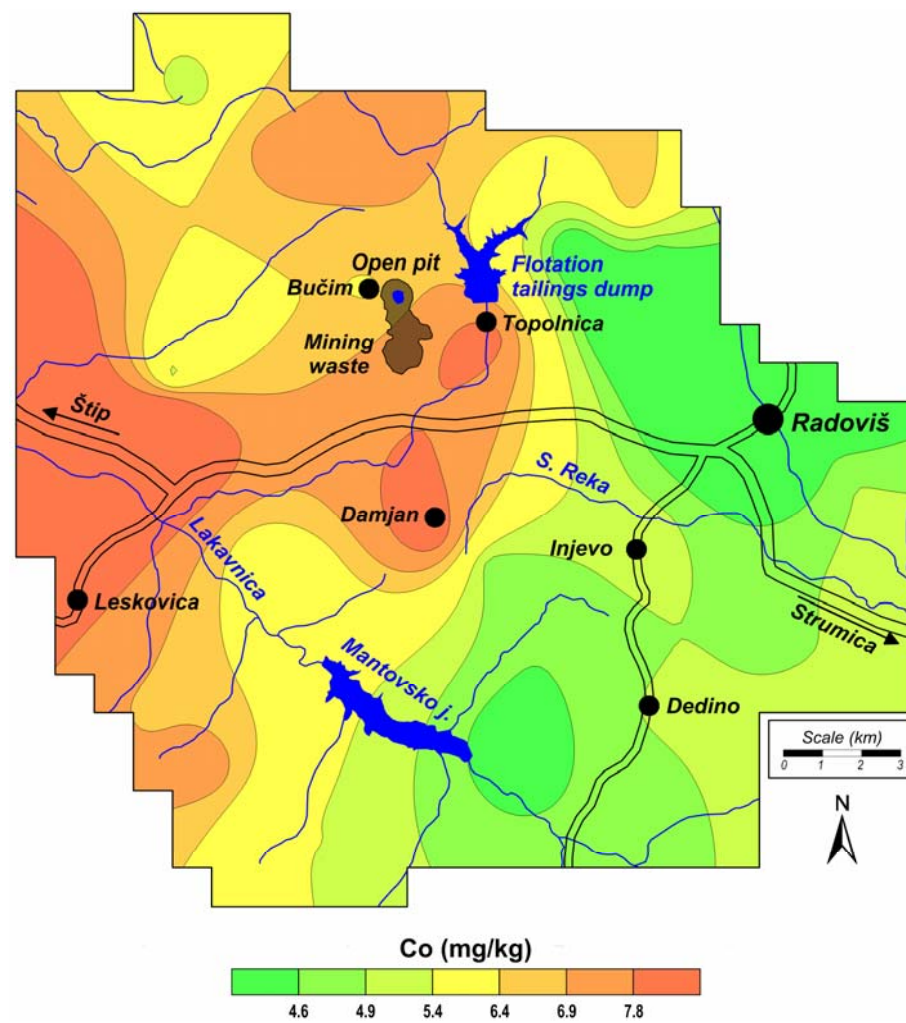
**Карта 31.** Просторна распределба на барниум во прав од поткровни греди  
**Map 31.** Spatial distribution of barium scores in attic dust



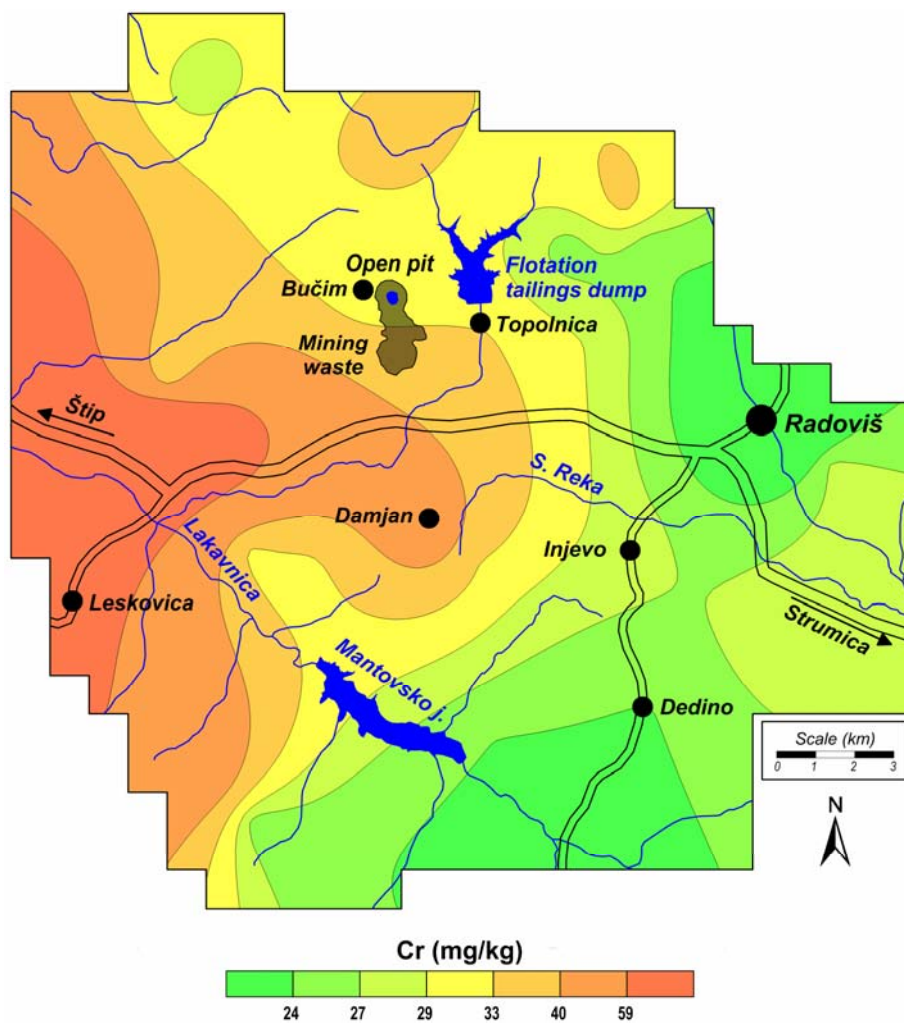
**Карта 32.** Просторна распределба на калциум во прав од поткровни греди  
**Map 32.** Spatial distribution of calcium scores in attic dust



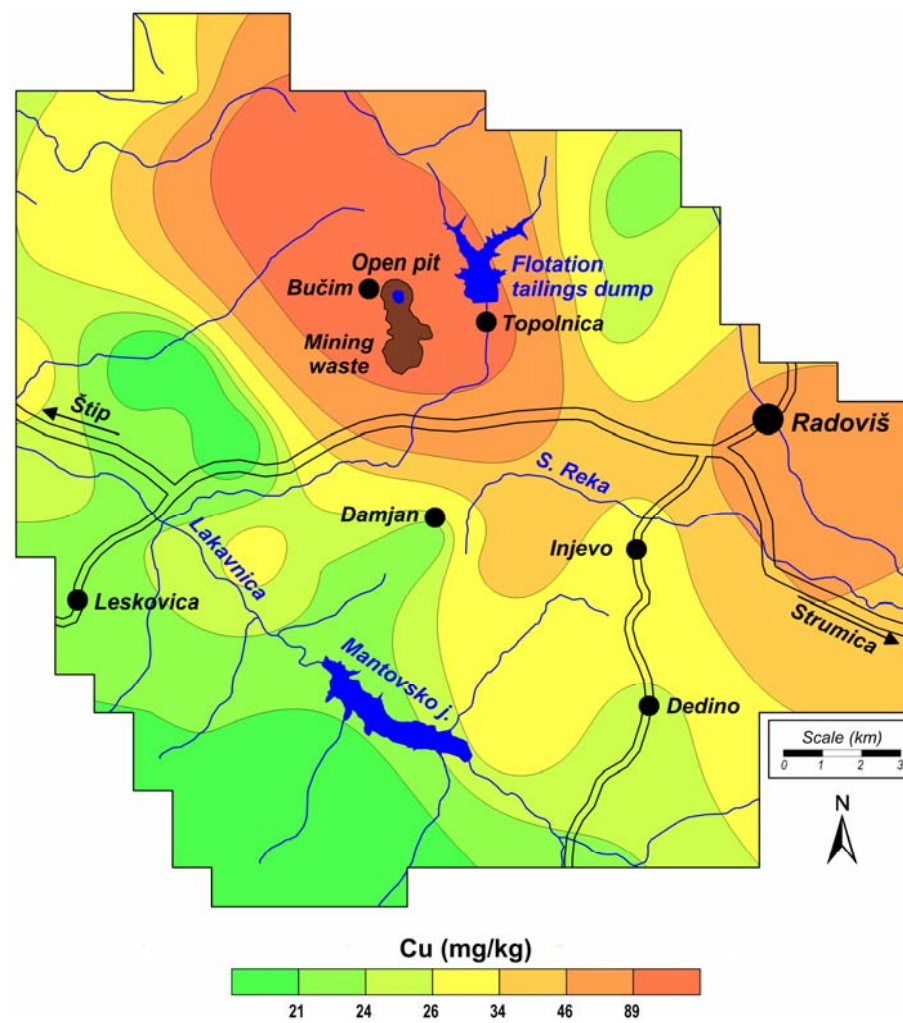
**Карта 33.** Просторна распределба на кадмиум во прав од поткровни греди  
**Map 31.** Spatial distribution of cadmium scores in attic dust



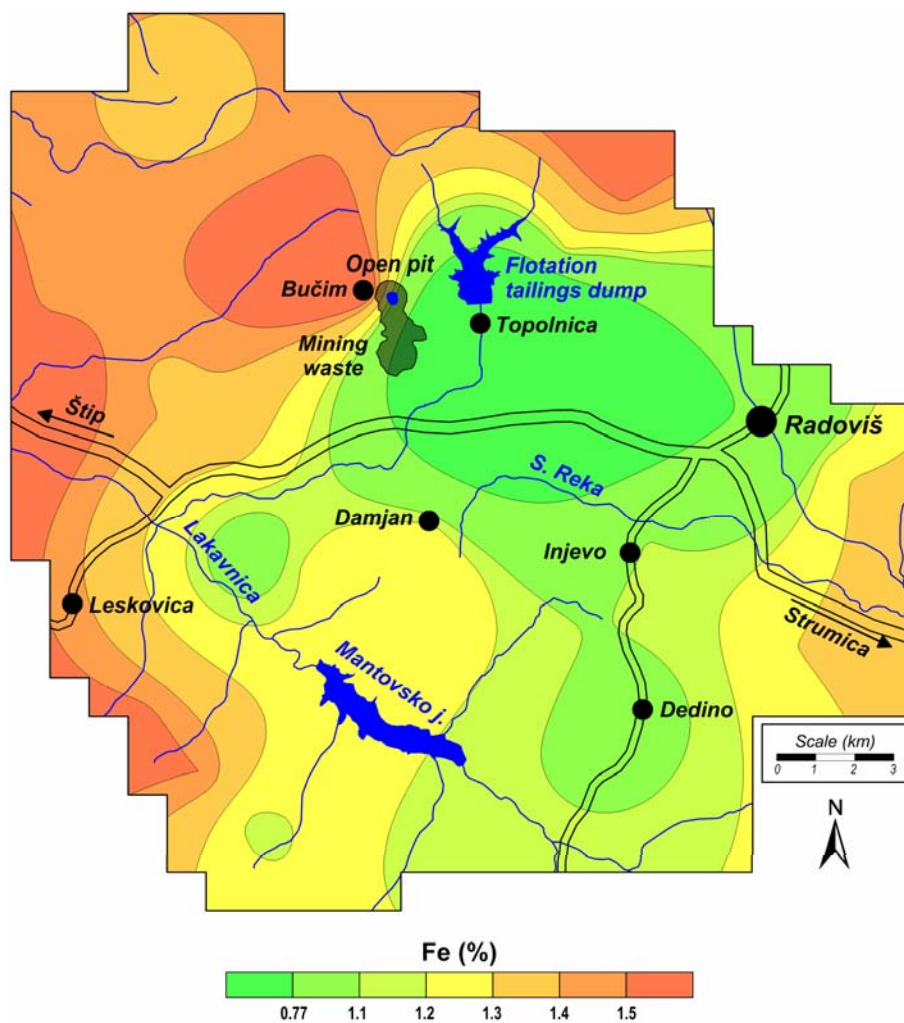
**Карта 34.** Просторна распределба на кобалт во прав од поткровни греди  
**Map 34.** Spatial distribution of cobalt scores in attic dust



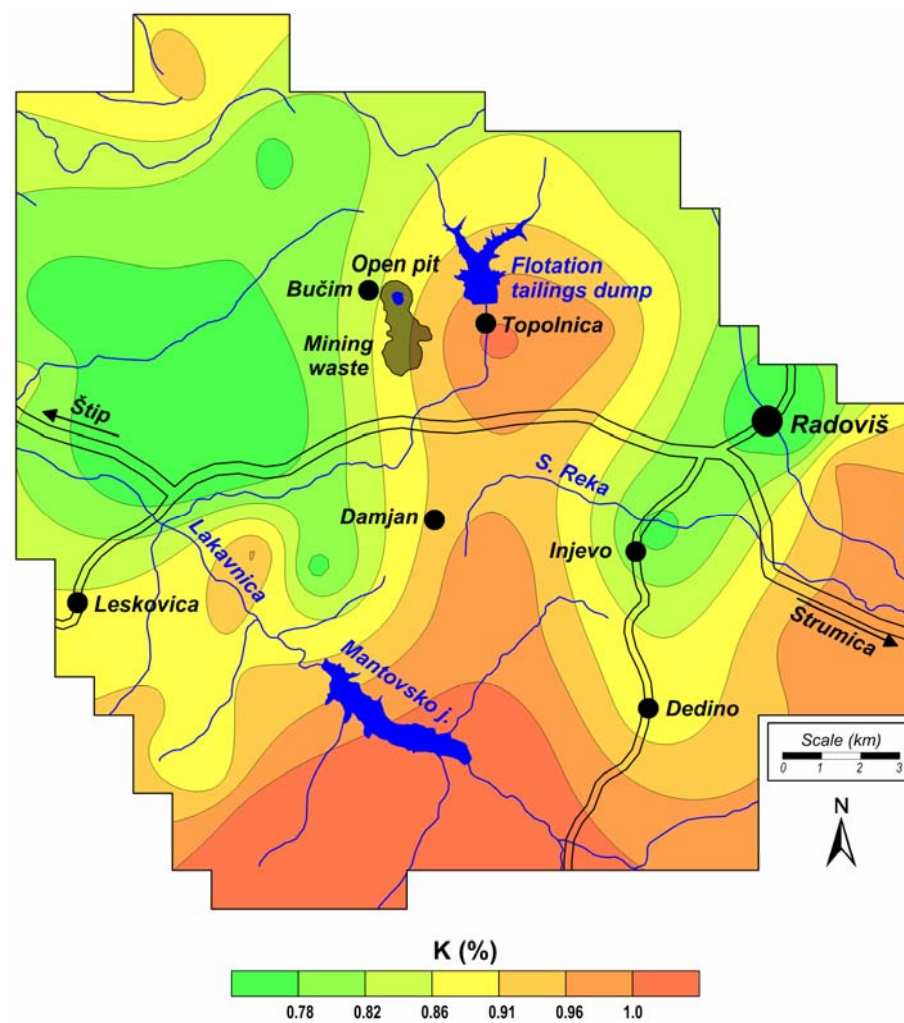
Карта 35. Просторна распределба на хром во прав од поткровни греди  
 Map 35. Spatial distribution of chromium scores in attic dust



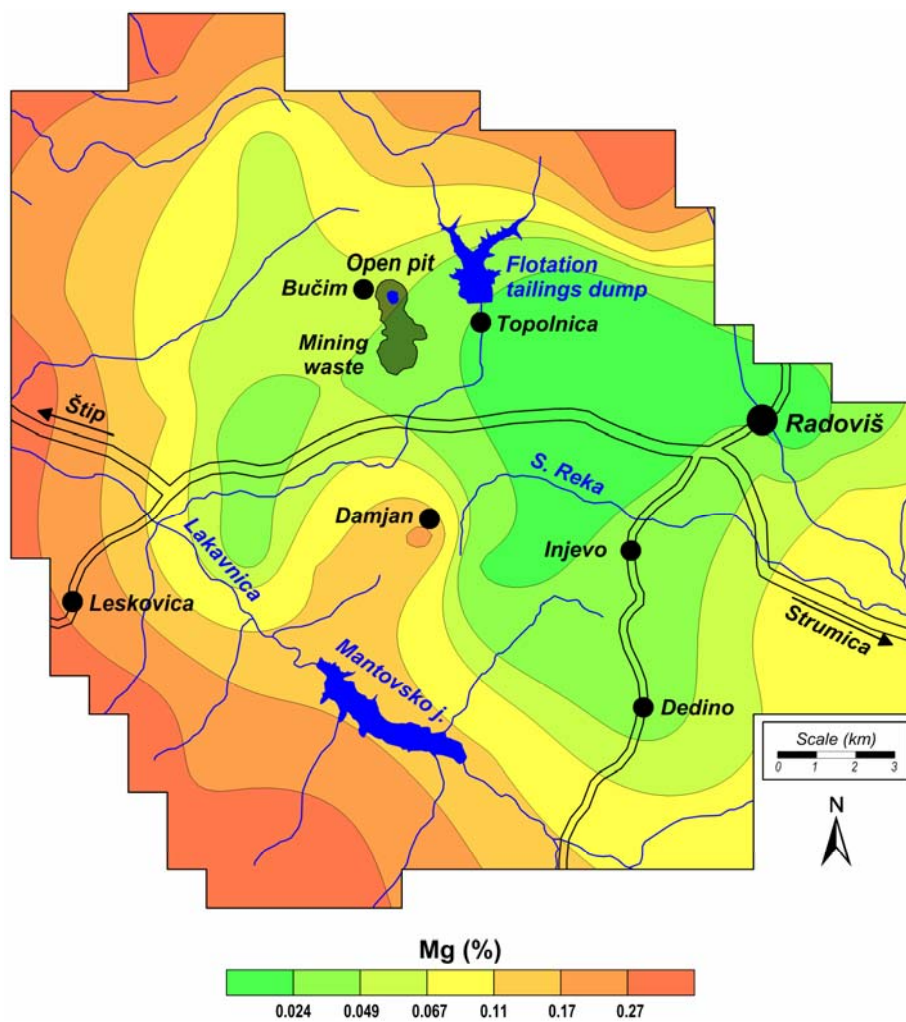
Карта 36. Просторна распределба на бакар во прав од поткровни греди  
 Map 34. Spatial distribution of copper scores in attic dust



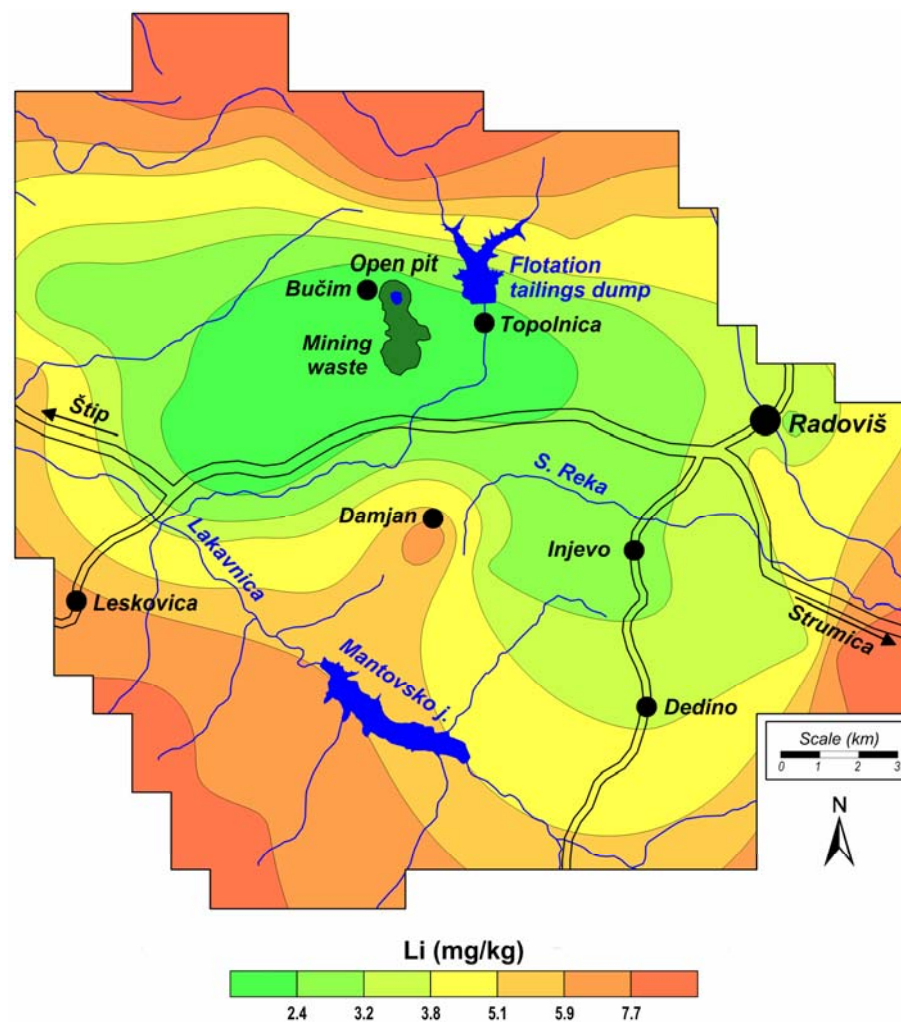
**Карта 37.** Просторна распределба на железо во прав од поткровни греди  
**Map 37.** Spatial distribution of iron scores in attic dust



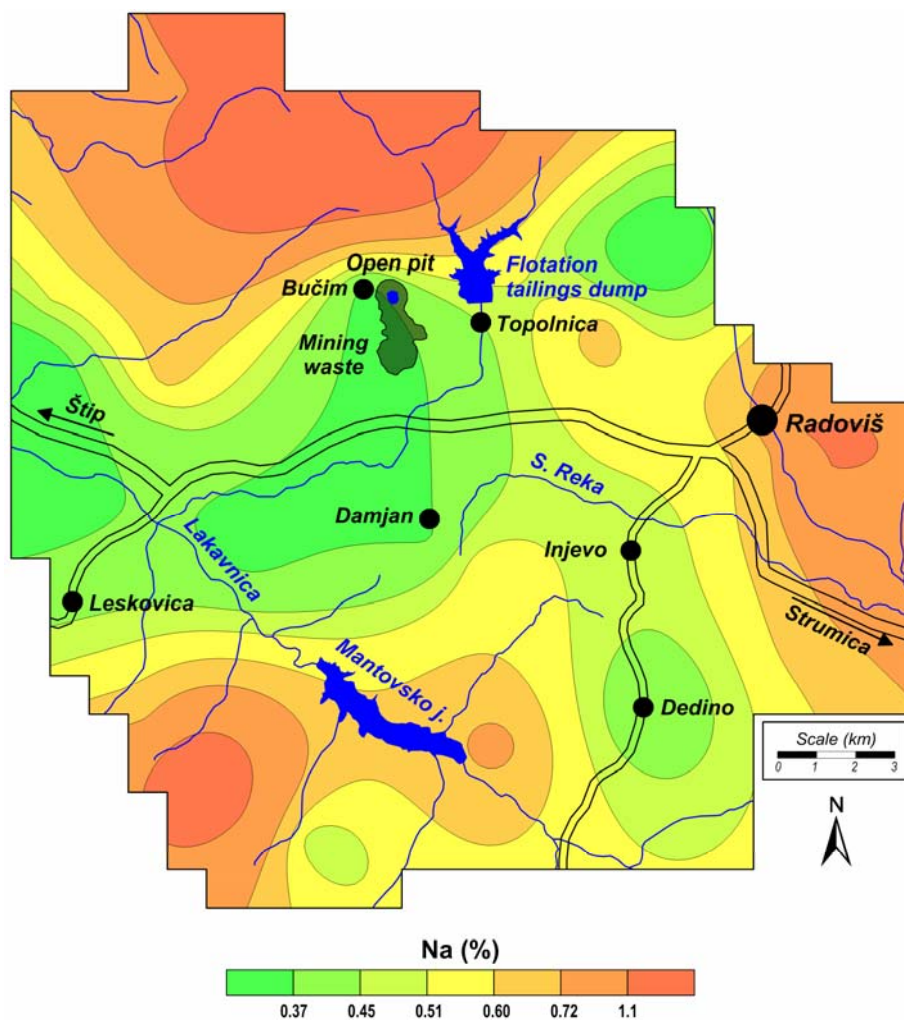
**Карта 38.** Просторна распределба на калиум во прав од поткровни греди  
**Map 38.** Spatial distribution of potassium scores in attic dust



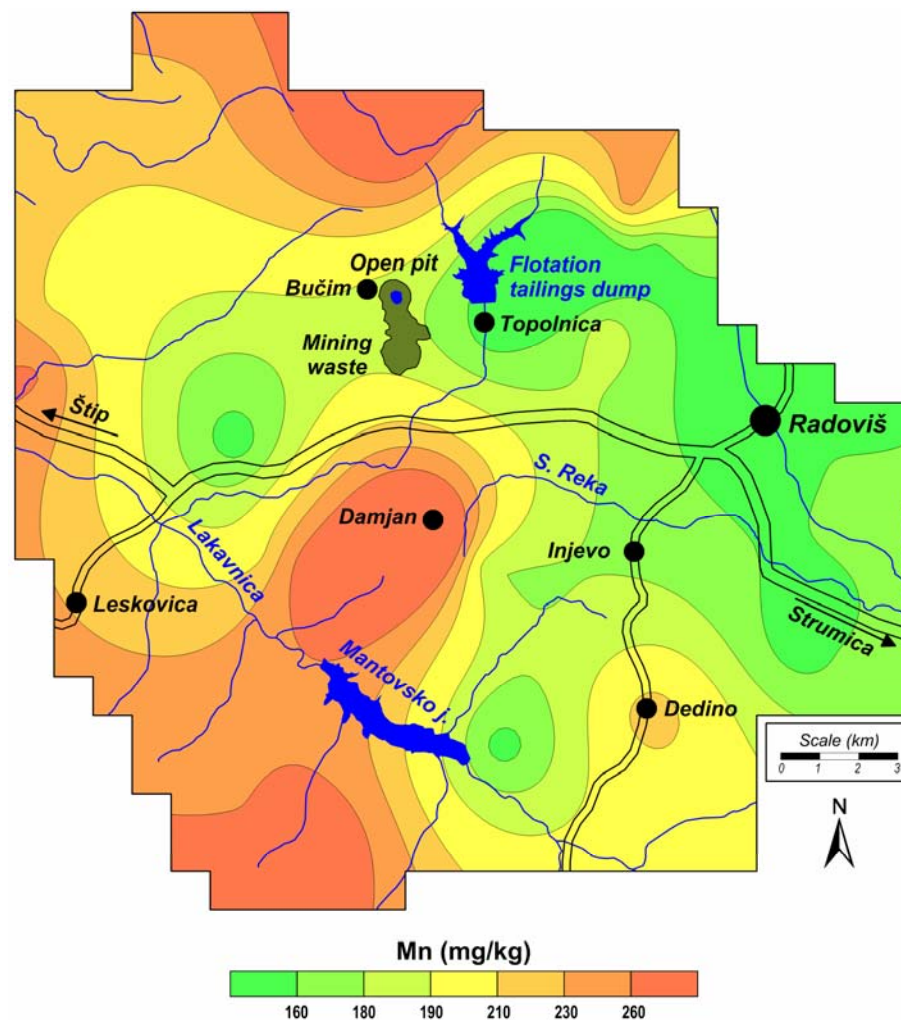
Карта 39. Просторна распределба на литиум во прав од поткровни греди  
 Map 39. Spatial distribution of lithium scores in attic dust



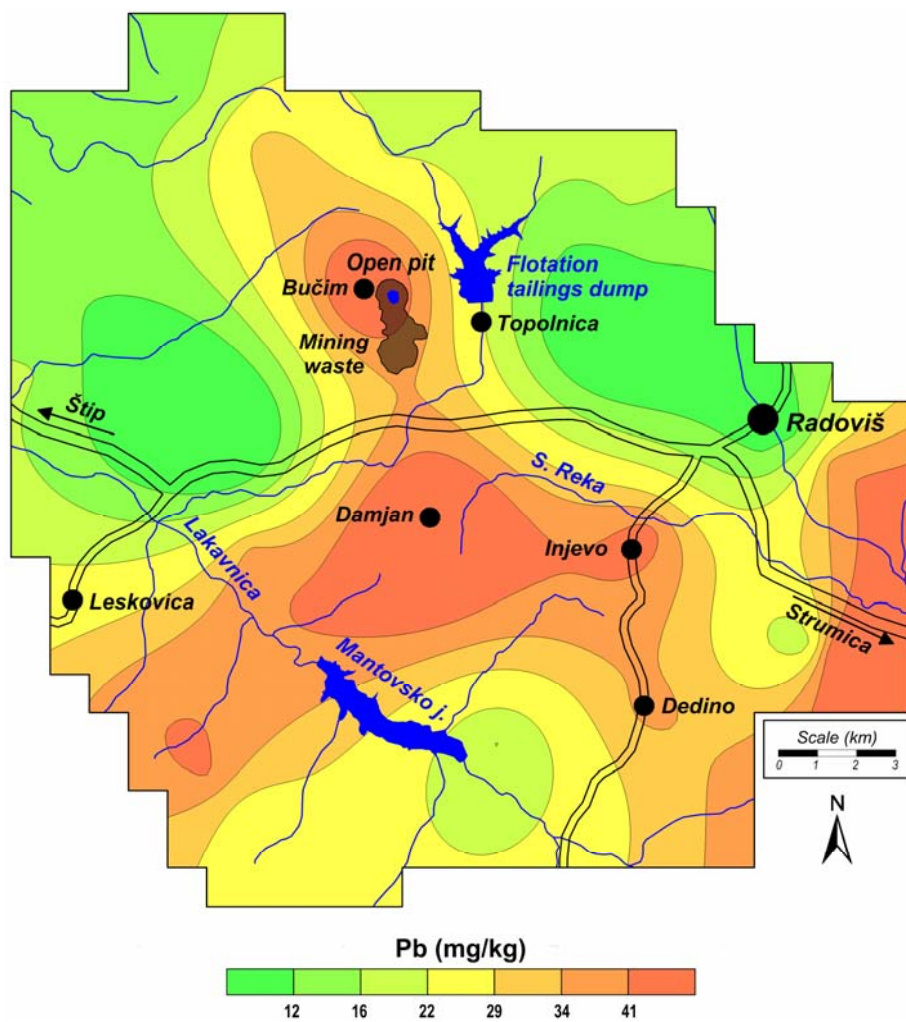
Карта 40. Просторна распределба на магнезиум во прав од поткровни греди  
 Map 40. Spatial distribution of magnesium scores in attic dust



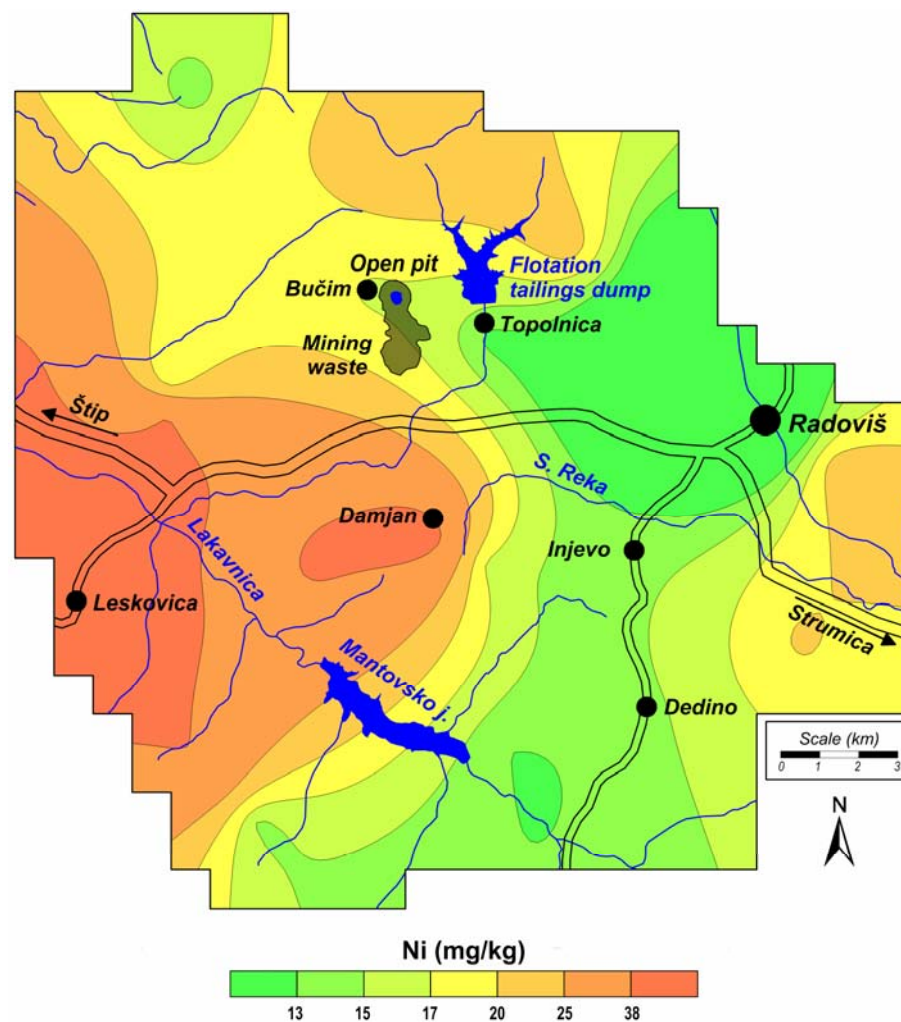
Карта 41. Просторна распределба на манган во прав од поткровни греди  
 Map 39. Spatial distribution of manganese scores in attic dust



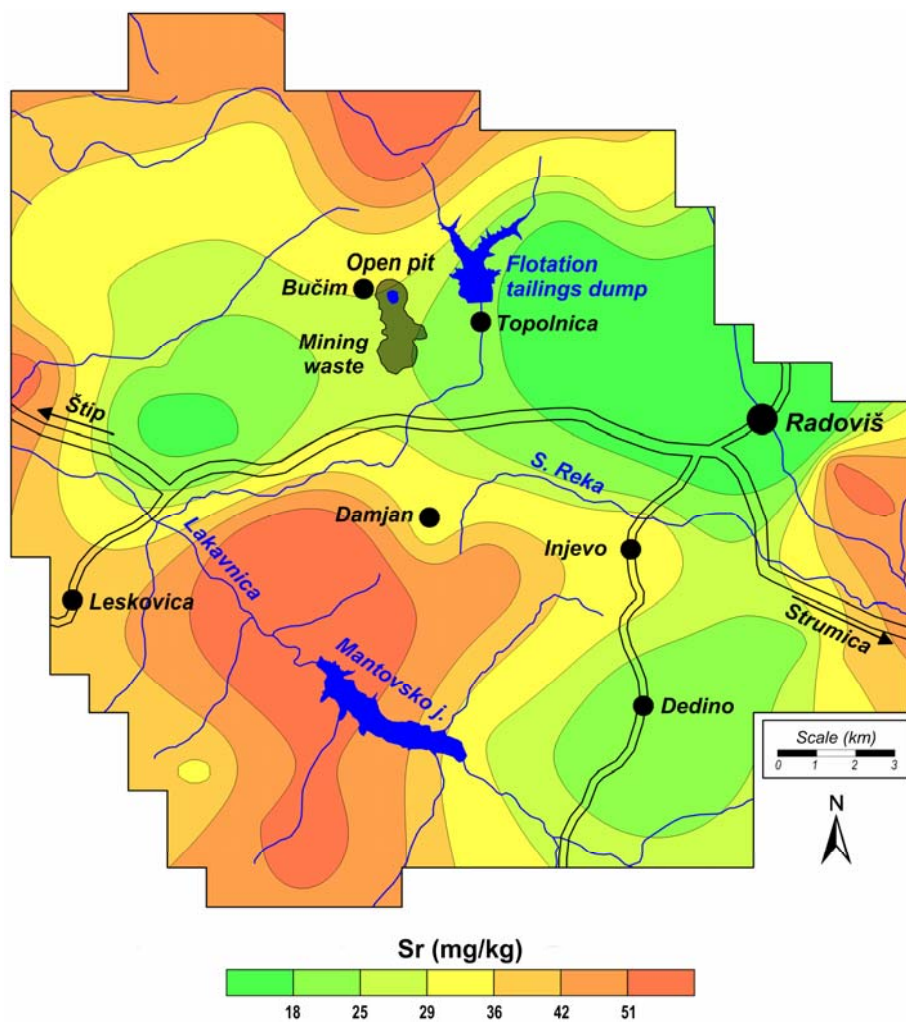
Карта 42. Просторна распределба на натриум во прав од поткровни греди  
 Map 40. Spatial distribution of sodium scores in attic dust



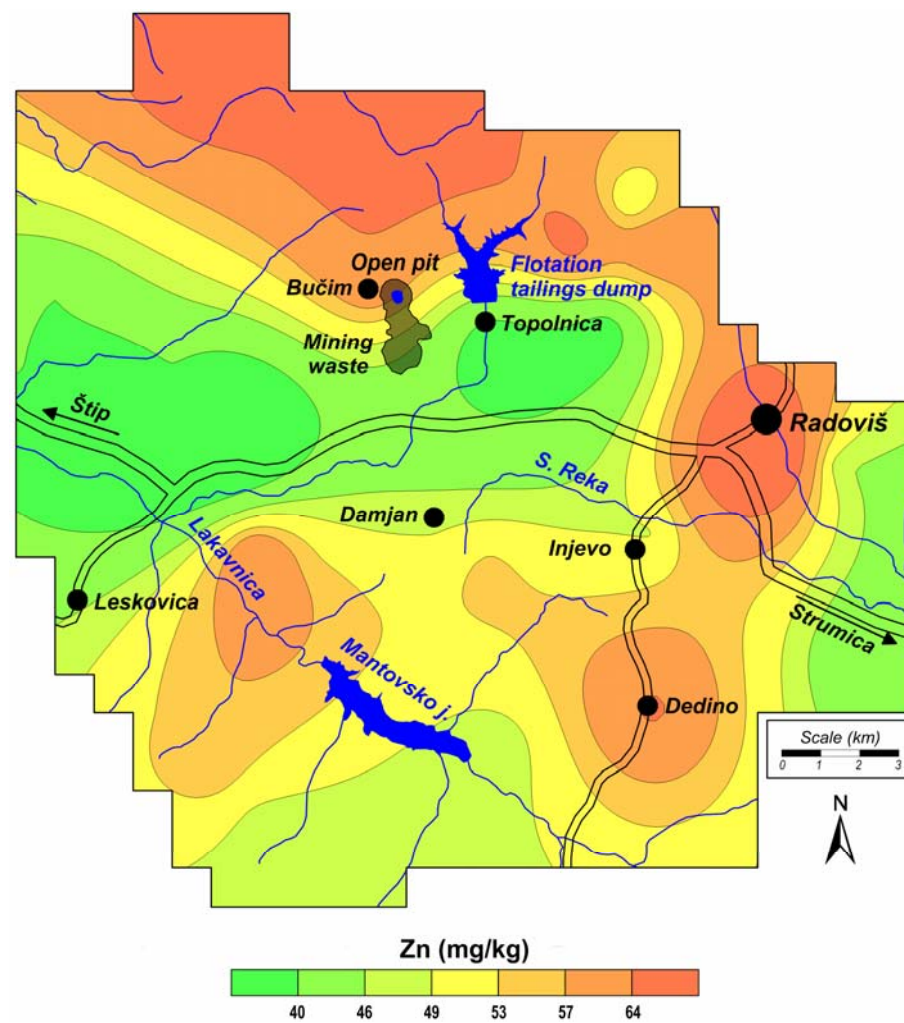
**Карта 43.** Просторна распределба на никел во прав од поткровни греди  
**Map 43.** Spatial distribution of nickel scores in attic dust



**Карта 44.** Просторна распределба на олово во прав од поткровни греди  
**Map 44.** Spatial distribution of lead scores in attic dust

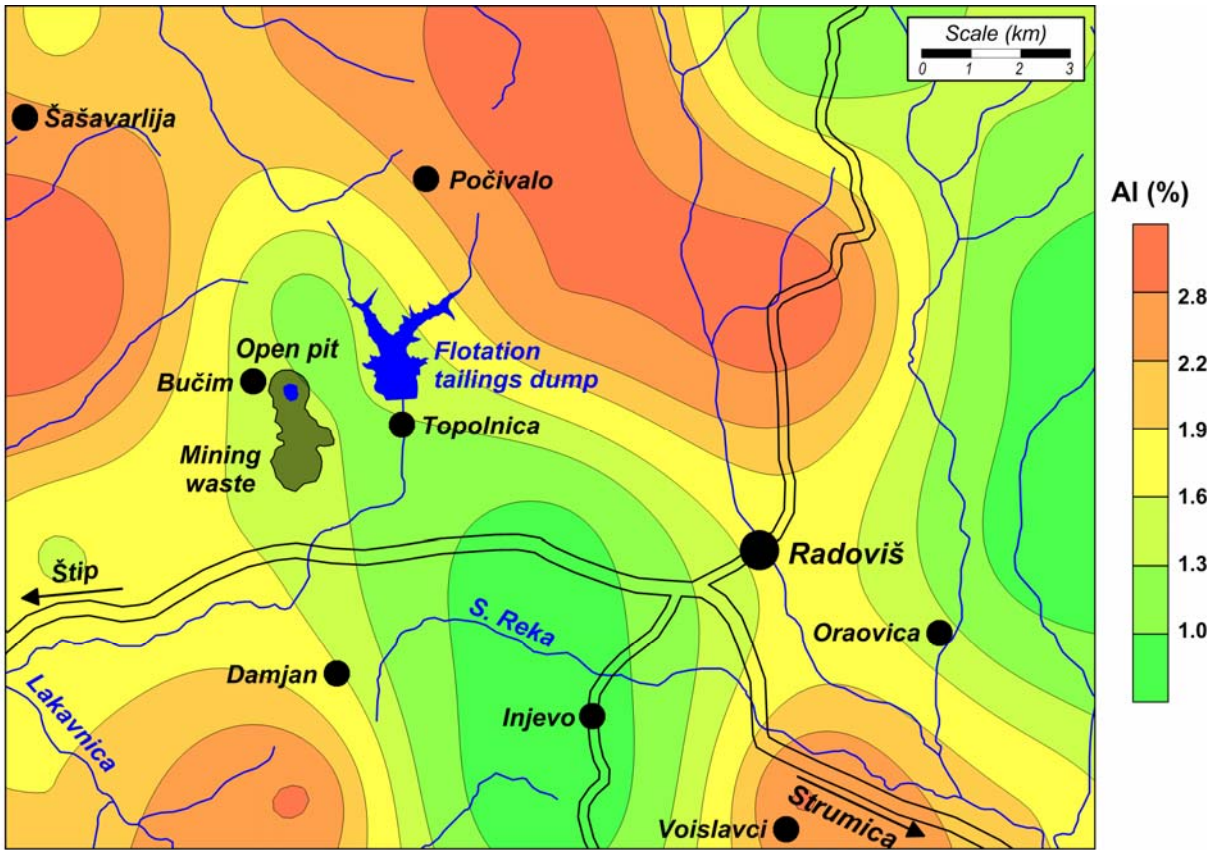


**Карта 45.** Просторна распределба на стронциум во прав од поткровни греди  
**Map 45.** Spatial distribution of strontium scores in attic dust

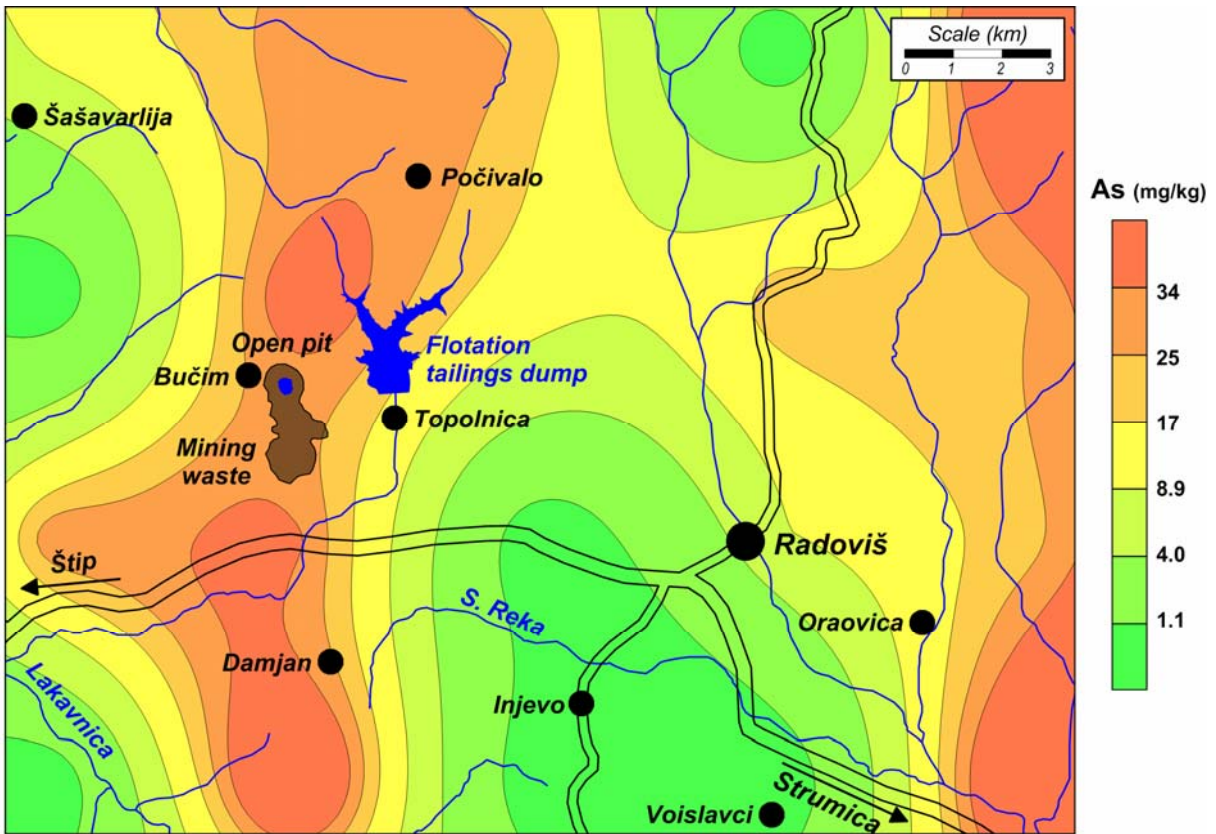


**Карта 46.** Просторна распределба на цинк во прав од поткровни греди  
**Map 46.** Spatial distribution of zinc scores in attic dust

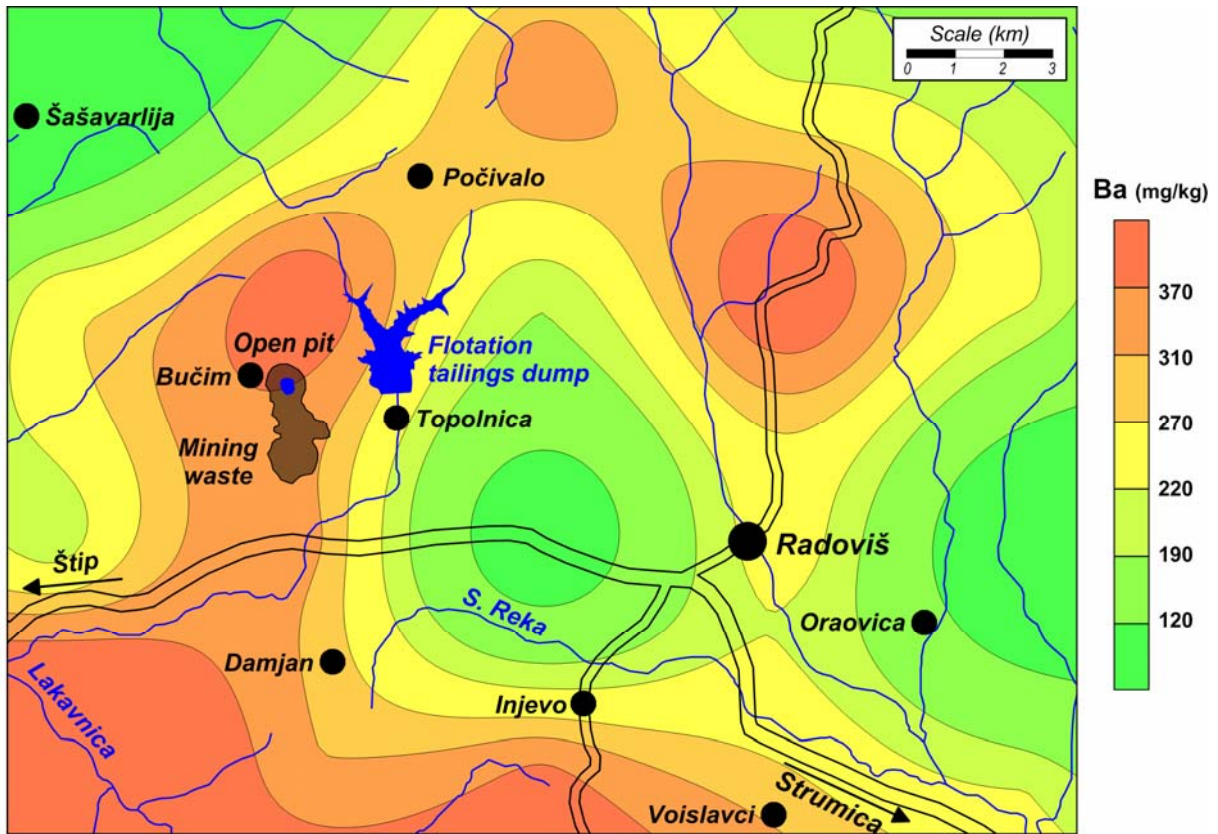




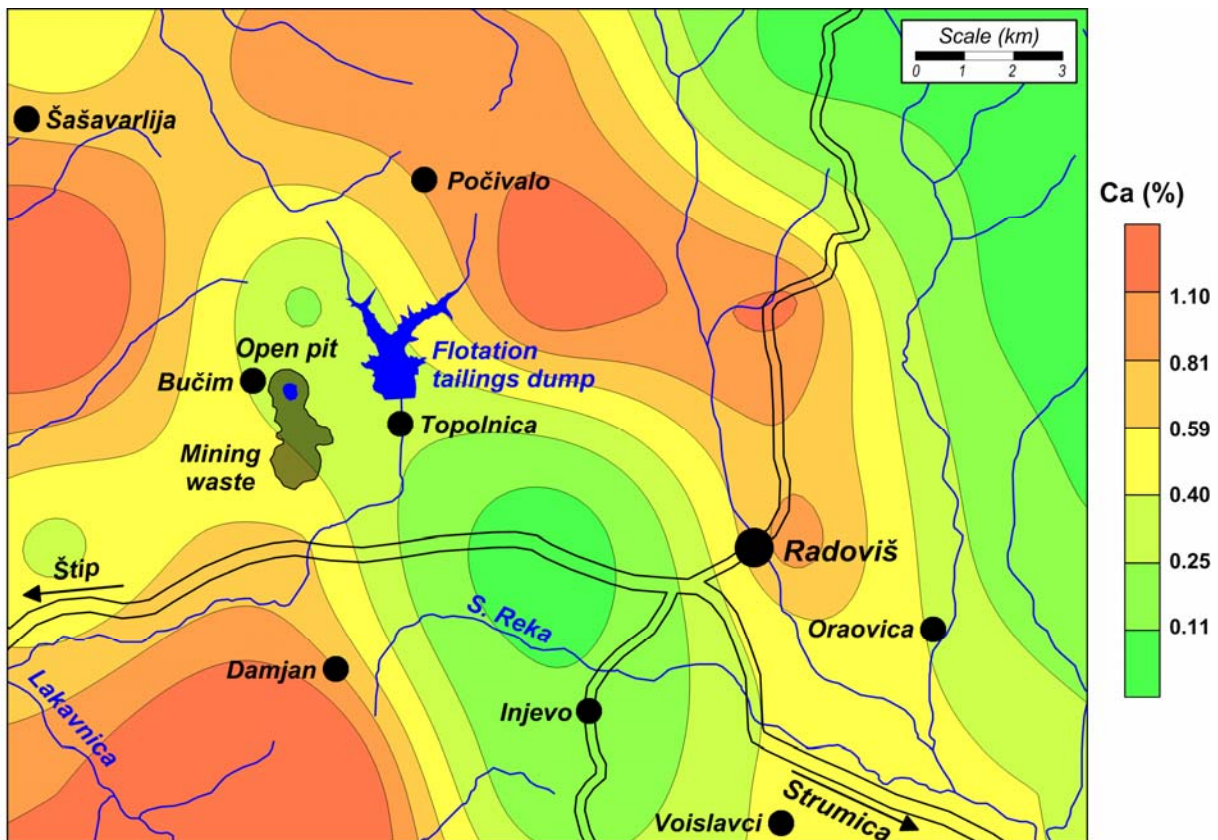
Карта 47. Просторна распределба на алуминиум во почвата  
 Map 47. Spatial distribution of aluminum in soil



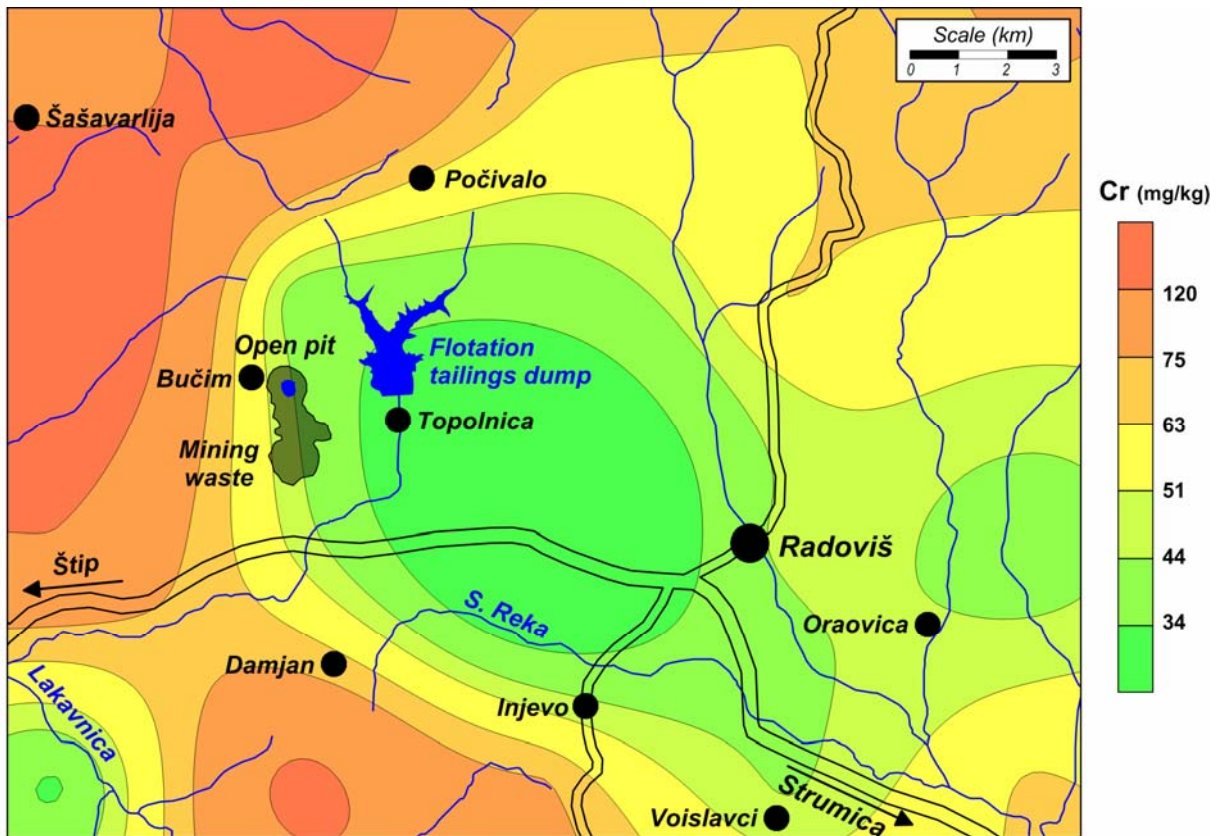
Карта 48. Просторна распределба на арсен во почвата  
 Map 48. Spatial distribution of arsenic in soil



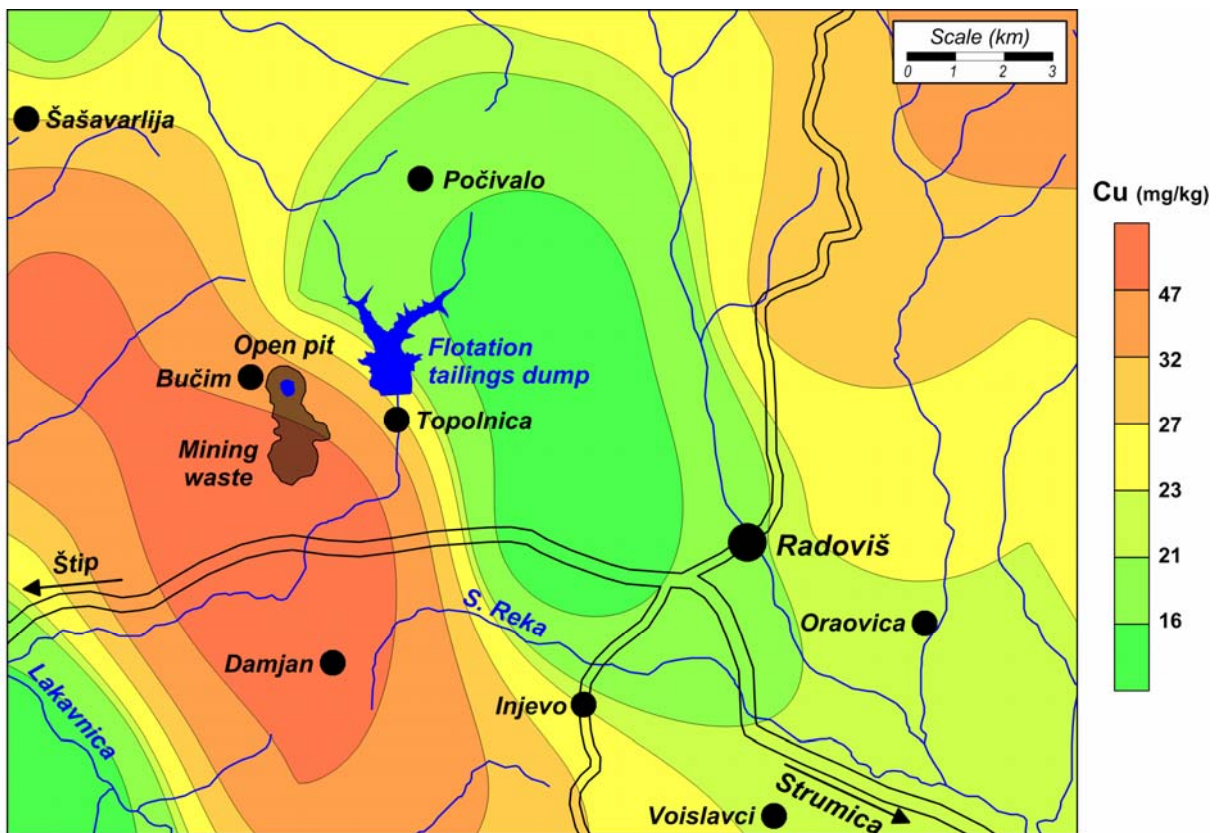
Карта 49. Просторна распределба на бариум во почвата  
 Map 49. Spatial distribution of barium in soil



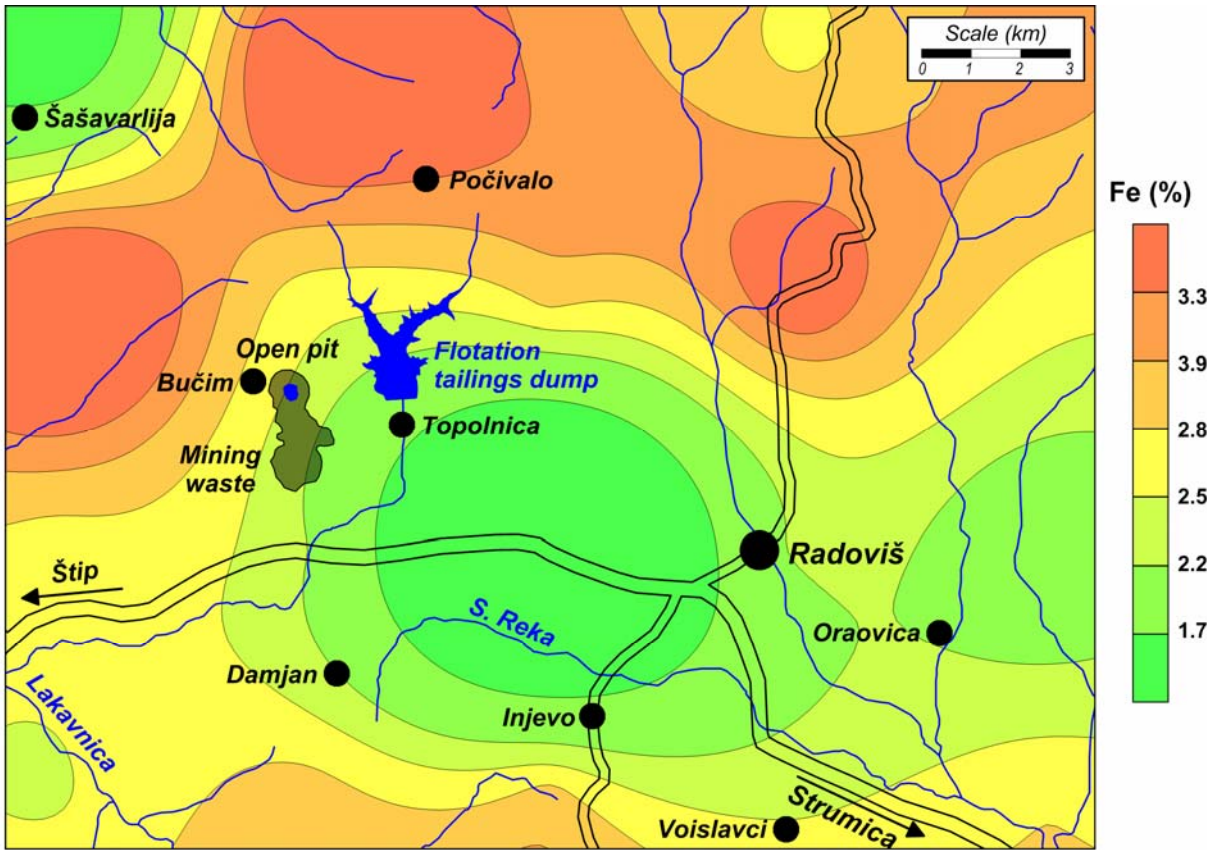
Карта 50. Просторна распределба на калциум во почвата  
 Map 50. Spatial distribution of calcium in soil



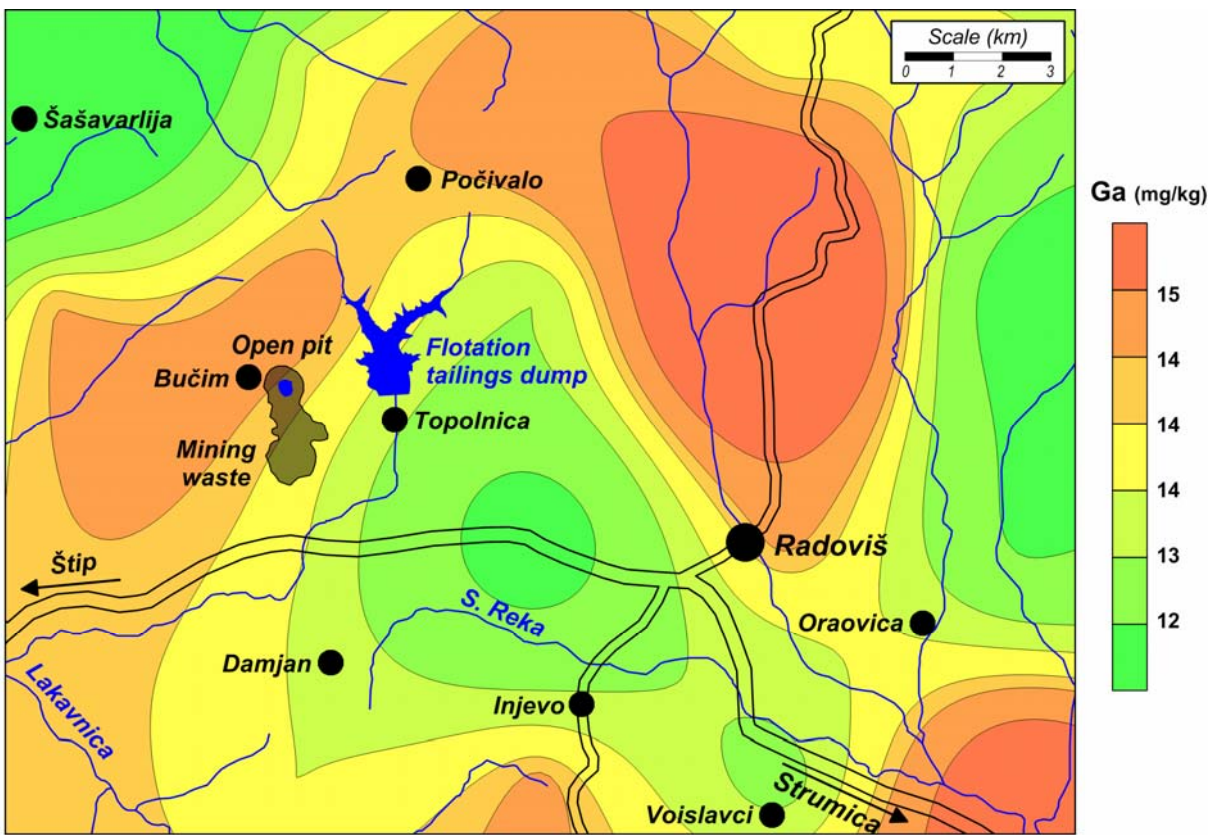
Карта 51. Просторна распределба на хром во почвата  
 Map 51. Spatial distribution of chromium in soil



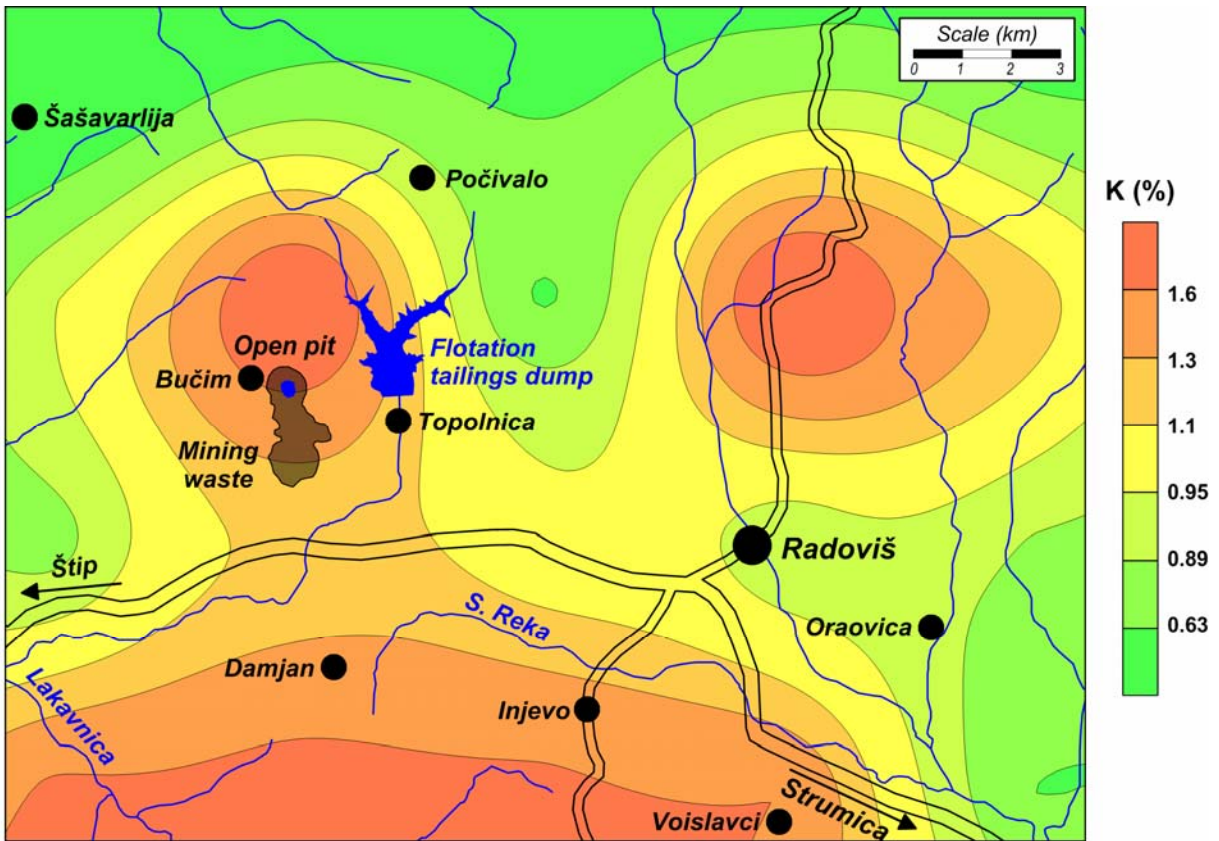
Карта 52. Просторна распределба на бакар во почвата  
 Map 52. Spatial distribution of copper in soil



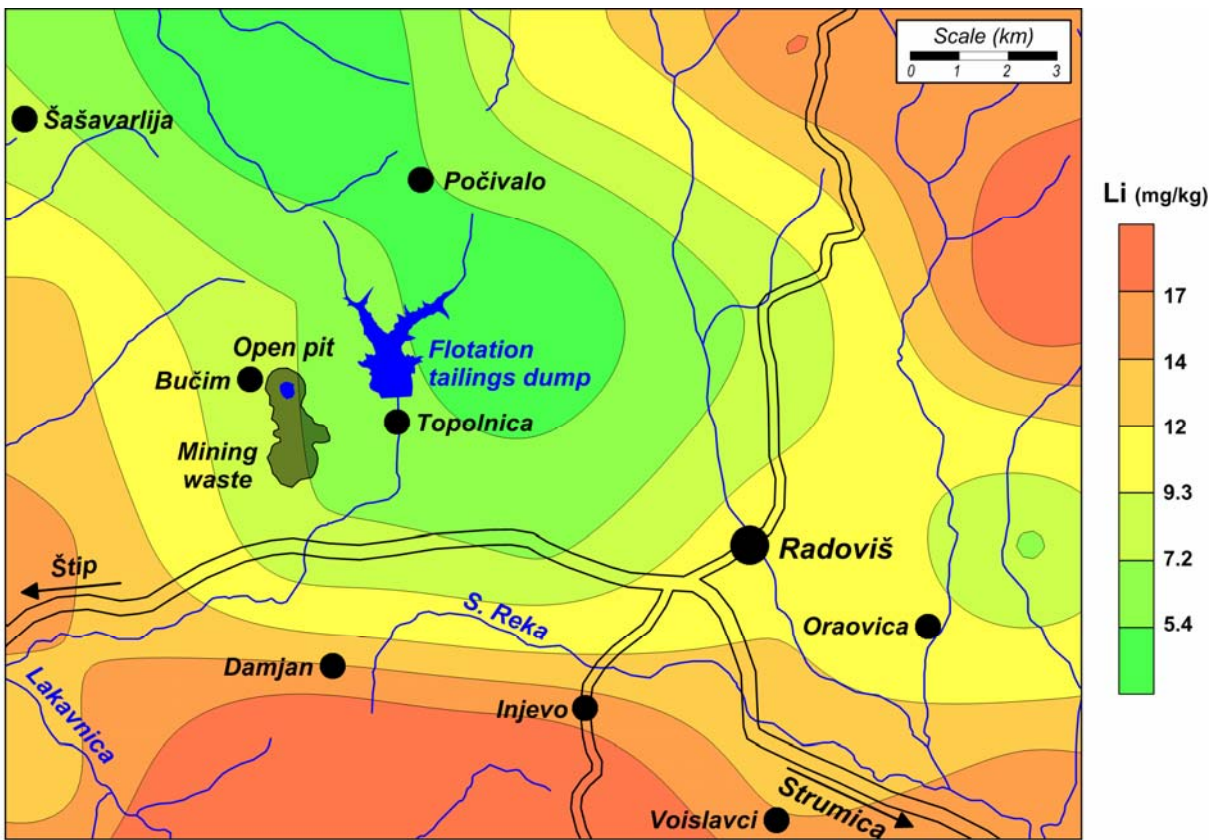
Карта 53. Просторна распределба на железо во почвата  
 Map 53. Spatial distribution of iron in soil



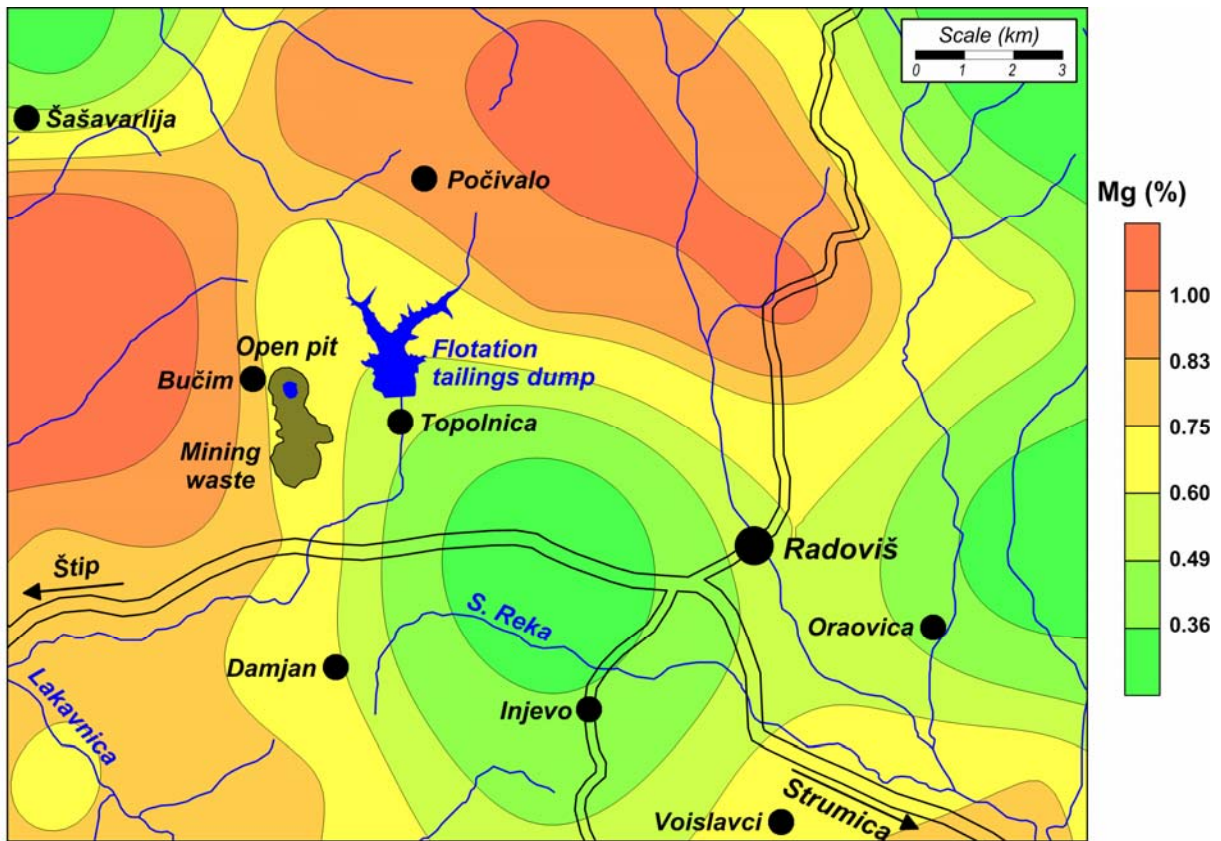
Карта 54. Просторна распределба на галиум во почвата  
 Map 54. Spatial distribution of gallium in soil



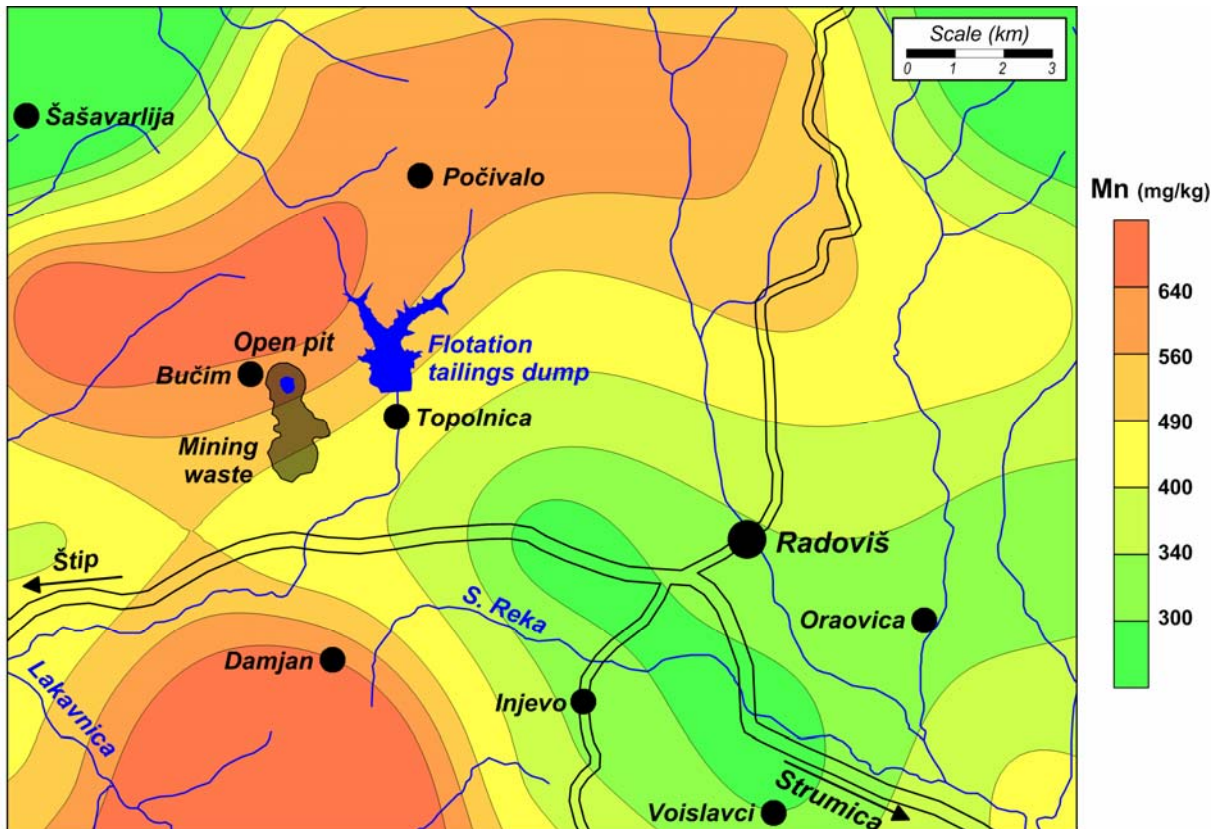
Карта 55. Просторна распределба на калиум во почвата  
 Map 55. Spatial distribution of potassium in soil



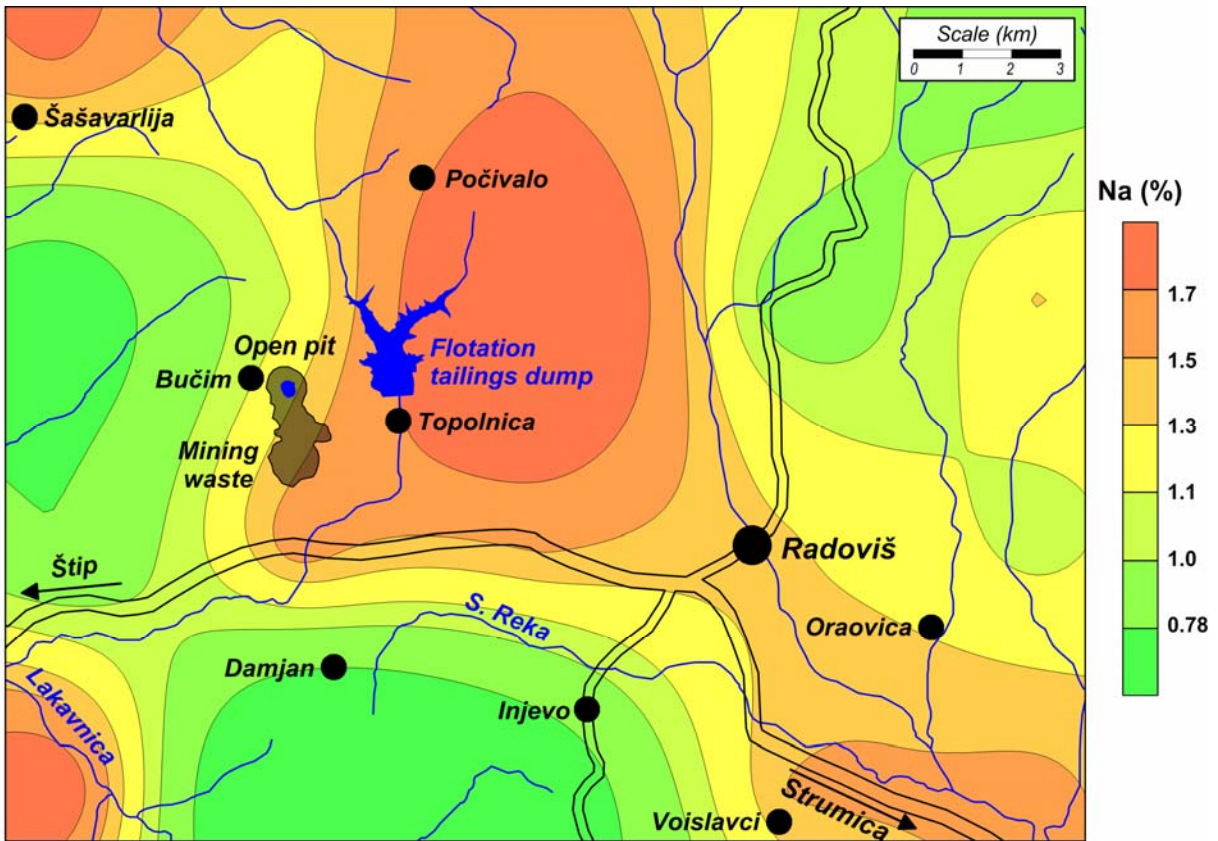
Карта 56. Просторна распределба на литиум во почвата  
 Map 56. Spatial distribution of lithium in soil



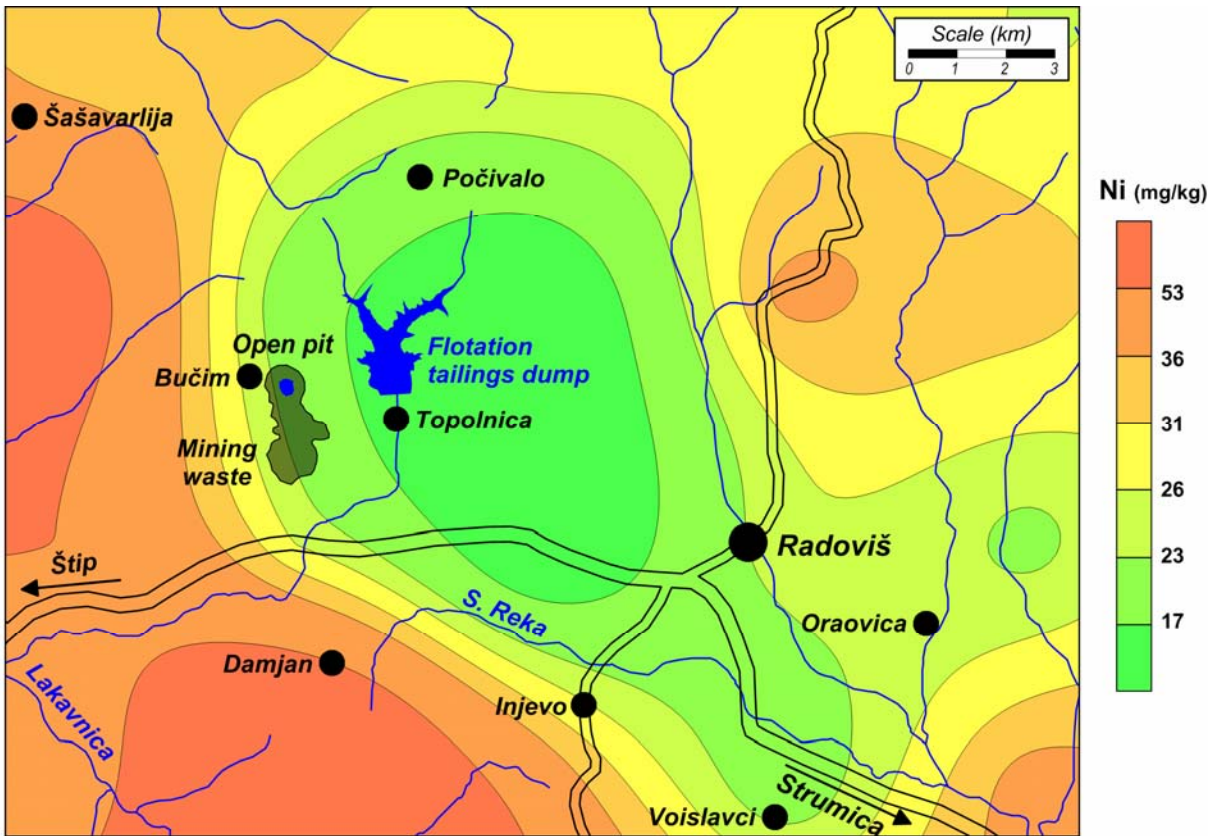
Карта 57. Просторна распределба на магнезиум во почвата  
 Map 57. Spatial distribution of magnesium in soil



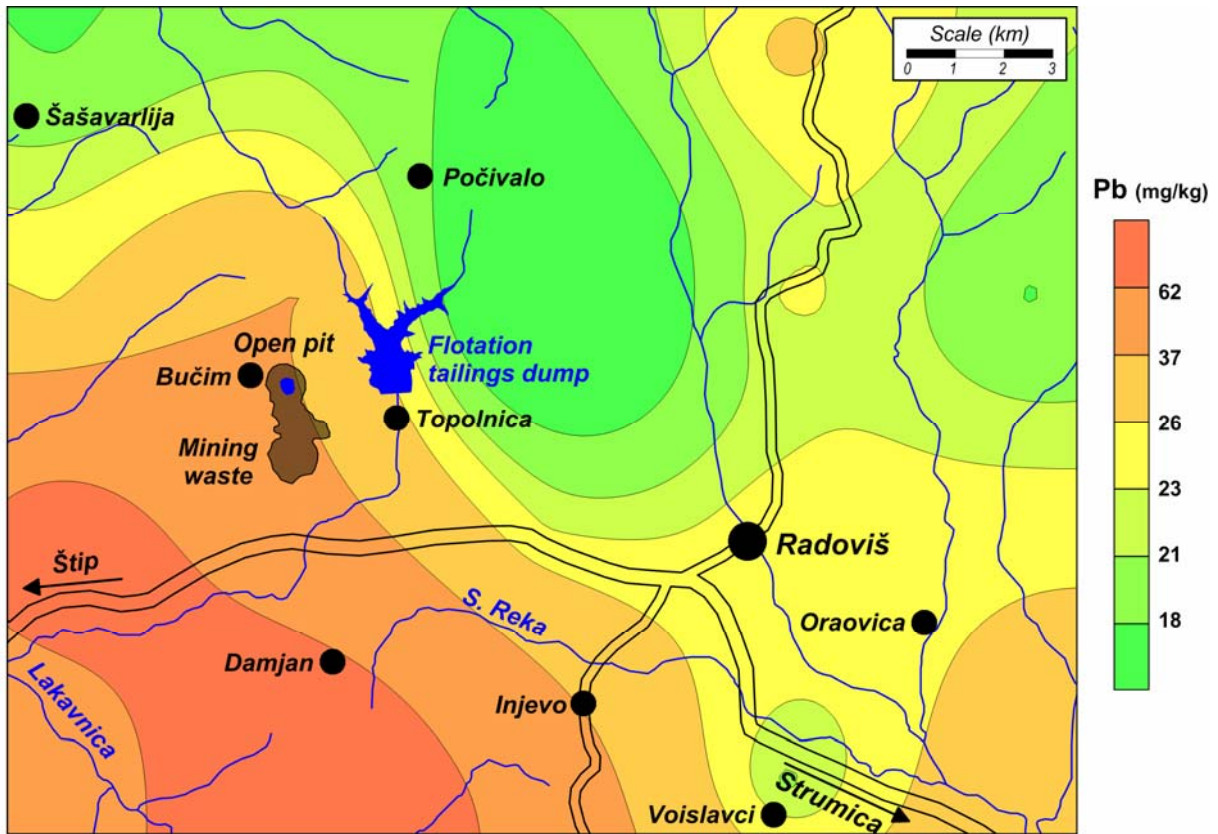
Карта 58. Просторна распределба на манган во почвата  
 Map 58. Spatial distribution of manganese in soil



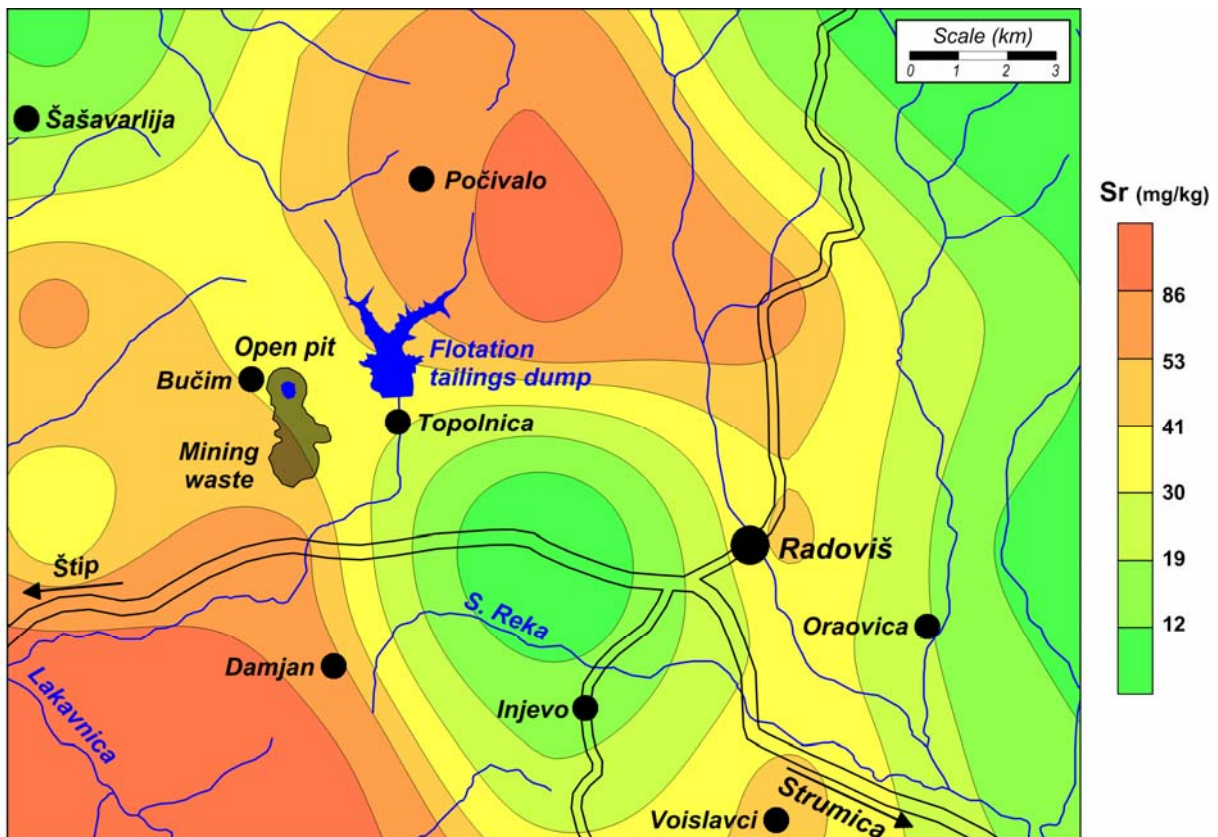
Карта 59. Просторна распределба на натриум во почвата  
 Map 59. Spatial distribution of sodium in soil



Карта 60. Просторна распределба на никел во почвата  
 Map 60. Spatial distribution of nickel in soil

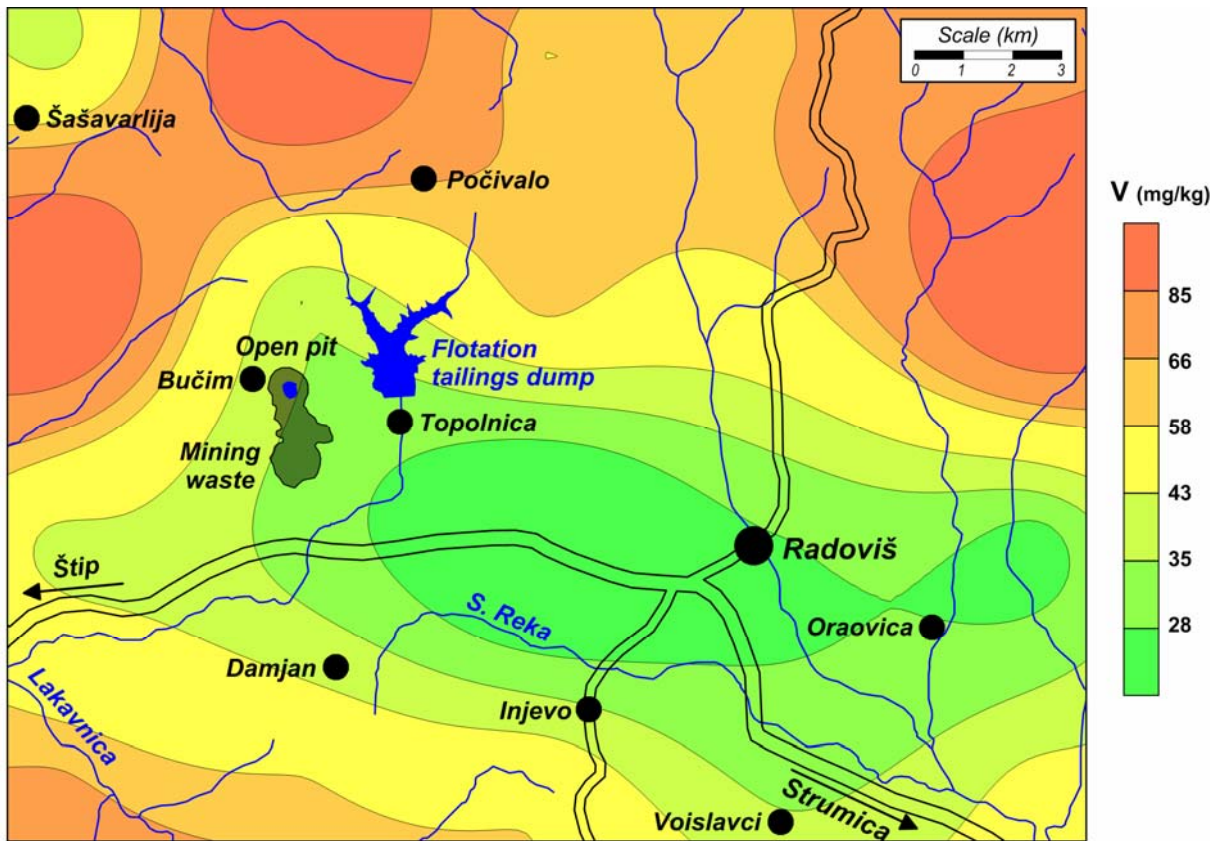


Карта 61. Просторна распределба на олово во почвата  
 Map 61. Spatial distribution of lead in soil

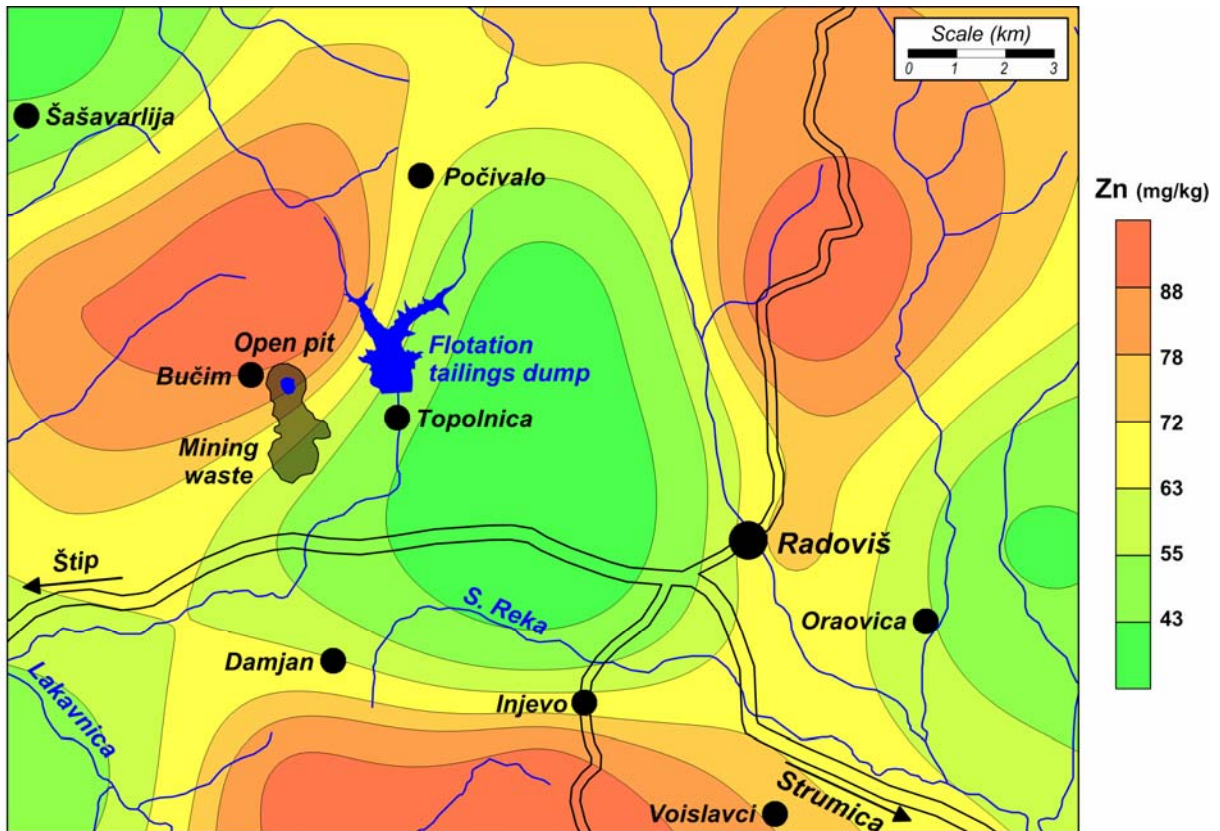


Карта 62. Просторна распределба на стронциум во почвата  
 Map 62. Spatial distribution of strontium in soil





Карта 63. Просторна распределба на ванадиум во почвата  
 Map 63. Spatial distribution of vanadium in soil



Карта 64. Просторна распределба на цинк во почвата  
 Map 64. Spatial distribution of zinc in soil

Трајче Стафилов, Билјана Балабанова, Роберт Шајн, Катерина Бачева, Блажо Боев  
ГЕОХЕМИСКИ АТЛАС НА РАДОВИШ И НЕГОВАТА ОКОЛИНА И ДИСТРИБУЦИЈА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ  
ВО ВОЗДУХОТ

Trajče Stafilov, Biljana Balabanova, Robert Šajn, Katerina Bačeva, Blažo Boev  
GEOCHEMICAL ATLAS OF RADOVIŠ AND THE ENVIRONS AND THE DISTRIBUTION OF HEAVY METALS  
IN THE AIR

Издавач:  
Природно-математички факултет, Скопје  
Факултет за природни и технички науки, Штип  
Земјоделски факултет, Штип

Editor:  
Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje  
Faculty of Natural and Technical Science, Štip  
Faculty of Agriculture, Štip

Лектура (англиски):  
Снежана Кирова  
Лектура (македонски):  
Георги Георгиевски

English language adviser:  
Snežana Kirova  
Macedonian language adviser:  
Georgi Georgievski

Коректура:  
Алена Георгиевска

Proof-reader:  
Alena Georgievska

Технички уредник:  
Благоја Богатиноски

Technical editor:  
Blagoja Bogatinoski

Печатено во:  
2-ри Август – Штип

Printed by:  
2<sup>nd</sup> August, Štip

Тираж: 500

Copies: 500

CIP Каталогизација во публикација Национална и универзитетска библиотека „Св. Климент Охридски“, Скопје

504.3.053:546.6/.8(497.741)

ГЕОХЕМИСКИ атлас на Радовиш и неговата околина и дистрибуција на тешки метали во воздухот / Трајче Стафилов ... [и др.]. – Скопје : Природно-математички факултет, 2010. – 88 стр. : илустр. ; 28 см.

На насл. стр. : Geochemical atlas of Radoviš and the environs and the distribution of heavy metals in the air. – Текст напредно на мак. и англ. јазик. – Автори: Трајче Стафилов, Биљана Балабанова, Роберт Шајн, Катерина Бачева, Блажо Боев. – Библиографија: стр. 57–59. Содржи и прилог = appendix: Карти на просторна распределба на елементите во мов, во прав од потпорни греди и во почвата = Maps of spatial distribution of the elements in moss, in attic dust and in soil].

ISBN 978-9989-668-86-9

1. Ств. насл. на наспор. насл. стр. 2. Стафилов, Трајче [автор]

а) Аерозагадување – Тешки метали – Радовиш и Радовишко  
COBISS.MK-ID 85726474