

УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” - ШТИП

ОДДЕЛЕНИЕ: ИНЖЕНЕРСТВО ЗА ЗАШТИТА НА ЖИВОТНАТА СРЕДИНА



**MODELING OF CHEMICAL ELEMENTS IN SOIL, WATER AND AIR POLLUTION
AROUND GOLESH Fe - Ni MINE IN KOSOVO**

**МОДЕЛИРАЊЕ НА ХЕМИСКИ ЕЛЕМЕНТИ ВО ЗАГАДУВАЊЕТО НА ПОЧВА,
ВОДА И ВОЗДУХ ОКОЛУ РУДНИКОТ ЗА Fe - Ni ВО ГОЛЕШ, КОСОВО**

Ментор:

проф. д-р Тодор Серафимовски

Кандидат:

м-р Елида Лецај

Бр. индекс: 31321

Штип, 2026

Членови на Комисија за оценка:

Ментор: проф. д-р Тодор Серафимовски

Член: Проф. д-р Горан Тасев

Член: Проф. д-р Соња Лепиткова

Член: Проф. д-р Марија Хаџи-Николова

Интерен ментор: Проф. д-р. Проф. д-р Тодор Серафимовски

Екстерен ментор: Проф. д-р. Мусај Пачаризи

Членови на Комисија за оценка и одбрана: Претседател:

Член:

Член:

Научна тема:

Научна област:

Дата на промоција: _____

Дата на промоција: _____

ПРЕДГОВОР

Би сакала да започнам со изразување на мојата искрена благодарност до некои навистина посебни поединци, без кои не би можела да го завршам ова патување.

Ви благодариме проф. д-р Тодор Серафимовски. Зборовите не можат целосно да искажат колку сум среќна што те имав како мој ментор. Нашите безброј состаноци секогаш ми помагаа да најдам јасност секогаш кога се чувствував заглавена. Вашето влијание длабоко ги обликуваше моите идеи и начинот на кој пристапувам кон истражувањето. Вашиот стил на водење ќе остане модел што ќе го носам со себе во мојот иден професионален живот.

Исто така, сакам да изразам длабока благодарност до проф. д-р Горан Тасев, кој не беше само научен ментор, туку и редок пример за понизност, посветеност и вистинска љубезност. Работењето со вас беше голема привилегија, и вашата непоколеблива поддршка беше камен-темелник во секој чекор од мојот академски пат.

Посебна благодарност до проф. д-р Мусај Пачаризи, кој беше првиот што ми ги отвори вратите во ова академско патување и кој посветено ме водеше низ моите првични чекори, поддршка која продолжи до ден-денес преку неговите непроценливи совети.

Искрено благодарам на проф. Билјана Балабанова за топлото добредојде и срдечното гостопримство. Таа отсекогаш ја отвораше својата врата со великодушност и подготвеност, создавајќи поддржувачка и охрабрувачка средина што го олеснуваше секој чекор од овој процес.

На моите колеги кои ми го збогатија академскиот живот на толку многу начини, Аделина, Бахри, Берат и Мајлинда. Се чувствувам навистина среќна што ги споделив овие години со такви прекрасни пријатели.

Јас сум вечно благодарна на мајка ми, сестра ми и брат ми за нивната непоколеблива поддршка во текот на овој долг пат, што секогаш беа таму кога ми требаа. Посебна благодарност им должам на мојот сопруг и нашите две ќерки Миа и Ема. Имам неверојатна среќа што те имам во мојот живот. Ниту еден збор на благодарност никогаш не може да биде доволен за оние кои беа мои столбови низ сите високи и падови, кои веруваа во моите одлуки и ги прифатија моите успеси и неуспеси со отворени срца.

АПСТРАКТ

Ова докторско истражување претставува сеопфатна геохемиска и интегрирана проценка на дистрибуцијата, изворите и однесувањето на тешките метали во животната средина во почвата, површинските води и атмосферските биоиндикатори (мовови) во рудникот Голеш Фе-Ни во Косово. Студијата е спроведена во сложена ултрамафична геолошка, геохемиска и статистичка средина за да се направи разлика помеѓу природните (геогени) и антропогените извори на контаминација.

Вкупно 225 примероци од животната средина се систематски собрани, вклучувајќи 165 примероци од почва, 30 примероци од површинска вода и 30 примероци од мов (*Homalothecium lutescens*), што овозможува високо компатибилна проценка на патиштата на контаминација. Хемиските анализи се извршени со користење на напредни техники на индуктивно поврзана плазма (ICP-MS и ICP-OES), обезбедувајќи висока аналитичка прецизност и чувствителност за траги и главни елементи во акредитирани лаборатории.

Истражувањето ги интегрира класичните геохемиски пристапи со напредни мултиваријантни статистички методи користејќи го софтверот Past 4.11, вклучувајќи исто така дескриптивна статистика, корелација анализа, факторска анализа, кластерска анализа и индекси на загадување како што се фактор на контаминација (CF), фактор на збогатување (EF) и индекс на геоаккумуляција

(Igeo). Овие алатки овозможуваат робусно толкување на моделите на дистрибуција на метали и диференцијација помеѓу геогените и антропогените извори.

Резултатите покажуваат дека областа Голеш се карактеризира со значително високи концентрации на Ni, Cr, Co и Fe, што го одразува силното влијание на ултрамафичната литологија. Сепак, моделите на просторна дистрибуција и факторите на збогатување јасно укажуваат на дополнителни антропогени придонеси, особено во близина на рударските операции, транспортните патишта на руда и индустриските преработувачки капацитети. Концентрациите на метали континуирано се намалуваат со зголемување на растојанието од изворите на загадување, потврдувајќи ја доминантната улога на индустриските активности во локалното загадување.

Атмосферското таложење, оценето преку биомониторинг на мов, покажува значителна акумулација на тешки метали, истакнувајќи ја важноста на транспортот на честички во воздухот како клучен пат на загадување на животната средина. Анализата на водата покажува локализирано загадување под влијание на површинското истекување и индустриските активности, иако повеќето вредности останаа во рамките на умерените нивоа на загадување.

Интеграцијата на геолошки, геохемиски и статистички податоци потврдува дека областа Голеш претставува сложен еколошки систем, каде што збогатувањето на природната позадина и антропогените влијанија динамично комуницираат. Студијата ги идентификува рударските и металуршките активности како главни двигатели на дистрибуцијата на тешки метали, наредени на веќе богатата со метали геолошка подлога.

Оваа студија обезбедува научна основа за мониторинг на животната средина, проценка на ризикот и одржливо управување со областите погодени од рударството во Косово и слични ултрамафични терени.

Клучни зборови: Тешки метали, почва, вода, мов, рударство на Голеш, ICP-MS, ICP-OES

ABSTRACT

This doctoral research presents a comprehensive geochemical and integrated assessment of heavy metal distribution, sources and environmental behavior in soil, surface water and atmospheric bioindicators (mosses) within the Golesh Fe-Ni mining area in Kosovo. The study was conducted within a complex ultramafic geological, geochemical and statistical environment to distinguish between natural (geogenic) and anthropogenic sources of contamination.

A total of 225 environmental samples were systematically collected, including 165 soil samples, 30 surface water samples and 30 moss (*Homalothecium lutescens*) samples, enabling a highly compatible assessment of contamination pathways. Chemical analyses were performed using advanced inductively coupled plasma techniques (ICP-MS and ICP-OES), providing high analytical precision and sensitivity for trace and major elements in accredited laboratories.

The research integrates classical geochemical approaches with advanced multivariate statistical methods using Past 4.11 software, also including descriptive statistics, Correlation Analysis, Factor Analysis, Cluster Analysis and pollution indices such as Contamination Factor (CF), Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (I_{geo}). These tools enabled a robust interpretation of metal distribution patterns and differentiation between geogenic and anthropogenic sources.

The results show that the Golesh area is characterized by significantly high concentrations of Ni, Cr, Co and Fe, reflecting the strong influence of ultramafic lithology. However, the spatial distribution patterns and enrichment factors clearly indicate additional anthropogenic contributions, especially in the vicinity of mining operations, ore transport routes and industrial processing facilities. Metal concentrations decrease continuously with increasing distance from pollution sources, confirming the dominant role of industrial activities in local pollution.

Atmospheric deposition, assessed through moss biomonitoring, shows significant accumulation of heavy metals, highlighting the importance of airborne particle transport as a key pathway of environmental pollution. Water analysis shows localized

pollution influenced by surface runoff and industrial activities, although most values remained within moderate pollution levels.

Integration of geological, geochemical and statistical data confirms that the Golesh area represents a complex environmental system, where natural background enrichment and anthropogenic inputs interact dynamically. The study identifies mining and metallurgical activities as the main drivers of heavy metal distribution, superimposed on an already metal-rich geological substrate.

This study provides a scientific basis for environmental monitoring, risk assessment and sustainable management of mining-affected areas in Kosovo and similar ultramafic terrains.

Keywords: Heavy metals, Soil, Water, Moss, Golesh mining, ICP-MS, ICP-OES

ТАБЕЛА НА СОДРЖИНА

ТАБЕЛА НА СОДРЖИНА	8
СПИСОК НА ФИГУРИ.....	11
СПИСОК НА ТАБЕЛИ.....	13
СПИСОК НА АКРОНИМИ.....	17
1 ВОВЕД.....	18
2 ОПШТИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОШИРОКОТО ПОДРАЧЈЕ НА ЛОКАЛНОСТА ГОЛЕШ	26
3 ИСТОРИСКИ ПОДАТОЦИ ПОВРЗАНИ СО ДЕЈНОСТА НА РУДНИК ГОЛЕШ 29	
4 МЕТАЛОГЕНЕТСКА ПОЛОЖБА НА КОМПЛЕКСОТ НА НОСЕЊЕ НА РУДИОТ ГОЛЕШ.....	32
4.1 Депозит и појави фероницел.....	33
5 ГЕОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ОБЛАСТА ГОЛЕШ	37
6 ИНДУСТРИСКИ КАПАЦИТЕТ ГОЛЕШ КАКО ИЗВОР НА ЗАГАДУВАЊЕ МЕТАЛИ ДО СОСЕДНАТА ЖИВОТНА СРЕДИНА	44
7 МОЖНОСТИ ЗА ЗАГАДУВАЊЕ НА ПОЧВАТА И ВОДАТА ОД ДРУГИ ИЗВОРИ НЕ ПОВРЗАНИ СО КАПАЦИТЕТОТ НА GOLESH.....	48
8 РЕПРЕЗЕНТАТИВНИ ТЕШКИ МЕТАЛИ И СОДРЖИНИ ЕЛЕМЕНТИ КАКО ЗАГАДУВАЧКИ ВО ИСПИТУВАНАТА ОБЛАСТ ГОЛЕШ	52
9 ИСТРАЖУВАЧКИ ДЕЛ	57
9.1 СТУДИСКО ПОДРАЧЈЕ	57
9.2 ПРИМЕРКИ.....	62
9.2.1 Земање мостри од почва.....	64
9.2.2 Земање примероци од мов	70
9.2.3 Земање мостри од вода	76
10 РЕЗУЛТАТИ	80
10.1 Почва.....	80
10.1.1 Статистичка анализа на примероци од почва анализирани со ICP- MS 80	
10.1.2 Корелациона анализа на тешки метали во 22 примероци почва ..	85
10.1.3 Фактор на контаминација (CF)	88

10.1.4	Проценка на атмосферското загадување врз основа на анализа на факторот на збогатување	95
10.1.5	Факторска анализа	105
10.1.6	Кластер	113
10.1.7	Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоакumulација (Igeo) во примероци од почва	115
10.1.8	Статистички анализи на примероци од почва анализирани со ICP-OES	130
10.1.9	Корелациона анализа на тешки метали во 26 примероци почва	135
10.1.10	Фактор на контаминација (CF)	138
10.1.11	Факторска анализа	145
10.1.12	Кластер	151
10.1.13	Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоакumulација (Igeo) во примероци од почва	152
10.2	Мов	158
10.2.1	Статистичка анализа на примероци од мов анализирани со ICP-OES	158
10.2.2	Корелациона анализа на тешки метали во 23 примероци од мов	163
10.2.3	Фактор на контаминација (CF)	166
10.2.4	Факторска анализа	170
10.2.5	Кластер	172
10.2.6	Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоакumulација (Igeo) во примероци од мов	178
10.2.7	Статистичка анализа на примероци од мов анализирани со ICM – MS	183
10.2.8	Корелациона анализа на тешки метали во 10 примероци од мов	188
10.2.9	Фактор на контаминација (CF)	191
10.2.10	Факторска анализа	195
10.2.11	Кластер	197
10.2.12	Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоакumulација (Igeo) во примероци од мов	203
10.3	Вода	209

10.3.1	Статистичка анализа на примероци од вода анализирани со ICP-OES	209
10.3.2	Корелациона анализа на тешки метали во примероци од вода..	215
10.3.3	Фактор на контаминација (CF)	218
10.3.4	Факторска анализа.....	225
10.3.5	Кластер	232
10.3.6	Статистичка анализа на примероци од вода анализирани со ICP-MS	236
10.3.7	Корелациона анализа на тешки метали во примерок од вода	239
10.3.8	Фактор на контаминација (CF)	242
10.3.9	Факторска анализа.....	247
10.3.10	Кластер.....	251
10.3.11	Статистичка интерпретација.....	256
11	НАОДИ	261
12	ЗАКЛУЧОЦИ	263
13	РЕФЕРЕНЦИ.....	266

СПИСОК НА ФИГУРИ

Слика 1 Локација на главните наоѓалишта и појави на Ni-силикатни и Ni-носни железни руди на запад и исток од офиолитскиот појас во југоисточна Европа, по (Serafimovski et al., 2013).....	28
Figure 1 Location of main deposits and occurrences of Ni-silicate and Ni-bearing iron ores in the west and east of the ophiolitic belt in southeastern Europe, after (Serafimovski et al., 2013).....	28
Слика 2 Наоѓалиште на фероникел и индустриска област Чикатова.....	31
Figure 2 Ferronickel deposit and industrial area of Çikatovë.....	31
Слика 3 Геолошка карта на Косово која ја прикажува распространетоста на офиолитот.....	38
Figure 3 Geological map of Kosovo showing the distribution of ophiolitic	38
Слика 4 Структурна карта на Косово	40
Figure 4 Structural Map of Kosovo	40
Слика 5 Геолошка карта на Голешкиот масив	41
Figure 5 Geological Map of the Goleš Massif.....	41
Слика 6 Геолошки профил А–В низ Голешкиот масив	42
Figure 6 Geological Profile A–B through the Goleš Massif.....	42
Слика 7 Ни-силикатно наоѓалиште на Душката (Чикатова)	43
Figure 7 Ni-silicate deposit of Dushkaja (Çikatova).....	43
Слика 8 Предел на отворено рударство во ултрамафичниот масив Голеш.....	58
Figure 8 Open-pit mining landscape in the Goleš ultramafic massif.....	58
Слика 9 Локација на областа за проучување	61
Figure 9 Location of the Study Area	61
.....	65
Слика 10 Сушење на примероци.....	65
Figure 10 Drying of samples	65
Слика 11 Мелење на примероци.....	66
Figure 11 Grinding of samples	66
Слика 12 Карта на локации за земање примероци од почва	69
Figure 12 Map of Soil Sampling Locations	69
Слика 13 Собирање на мов и подготовка за лабораторија.....	71

Figure 13 Collection of mosses and preparation for the laboratory	71
Слика 14 Карта на локации за земање примероци од мов	75
Figure 14 Map of Moss Sampling Locations	75
Слика 15 Собирање на вода и подготовка за лабораторија	76
Figure 15 Collection of water and preparation for laboratory.....	76
Слика 16 Карта на локации за земање примероци на вода.....	79
Figure 16 Map of Water Sampling Locations	79
Слика 17 Хиерархиски кластер дендрограм на примероци од почва.....	115
Figure 17 Hierarchical Cluster Dendrogram of Soil Samples	115
Слика 18 Просторна распределба на примероци од почва (ICP-MS)	129
Figure 18 Spatial Distribution of Soil Samples (ICP-MS).....	129
Слика 19 Хиерархиски кластер дендрограм на примероци од почва.....	152
Figure 19 Hierarchical Cluster Dendrogram of soil samples	152
Слика 20 Просторна распределба на земање примероци од почва (ICP-OES)	157
Figure 20 Spatial Distribution of Soil Sampling (ICP-OES)	157
Слика 21 Хиерархиски кластер Дендрограм на примероци од мов.....	175
Figure 21 Hierarchical Cluster Dendrogram of moss samples	175
Слика 22 Просторна дистрибуција на мостри од мов (ICP-OES).....	182
Figure 22 Spatial Distribution of Mosses Sampling (ICP-OES).....	182
Слика 23 Хиерархиски кластер Дендрограм на примероци од мов.....	199
Figure 23 Hierarchical Cluster Dendrogram of moss samples	199
Слика 24 Просторна распределба на земање примероци од мов (ICP-MS)....	208
Figure 24 Spatial Distribution of Moss Sampling (ICP-MS).....	208
Слика 25 Хиерархиски кластер дендрограм на примероци од вода	232
Figure 25 Hierarchical cluster dendrogram of water samples	232
Слика 26 Просторна распределба на земање примероци на вода (ICP-OES) 235	
Figure 26 Spatial Distribution of Water Sampling (ICP-OES).....	235
Слика 27 Хиерархиска кластерска анализа на примероци од вода	252
Figure 27 Hierarchical cluster analysis of water samples.....	252
Слика 28 Просторна распределба на земање примероци на вода (ICP-MS) ..	255
Figure 28 Spatial Distribution of Water Sampling (ICP-MS).....	255

СПИСОК НА ТАБЕЛИ

Табела 1 Геолошки резерви на наоѓалишта на Ni–Co во Косово	45
Table 1 Geological Reserves of Ni–Co Deposits in Kosovo	45
Табела 2 Описна статистика на концентрациите на почвените елементи (mg/kg, n=150).....	83
Table 2 Descriptive Statistics of Soil Element Concentrations (mg/kg, n=150)	83
Табела 3 Пирсонова корелација матрица – елементи на почвата ($r \geq 0,70$)	87
Table 3 Pearson Correlation Matrix – Soil Elements ($r \geq 0.70$)	87
Табела 4 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од почва - стандарди на ЕУ.....	90
Table 4 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in soil samples - EU standards	90
Табела 5 Фактор на збогатување (EF) на елементи во трагови во почвите (Fe Реф., n=150).....	100
Table 5 Enrichment Factor (EF) of Trace Elements in Soils (Fe Ref., n=150)	100
Табела 6 Факторска анализа на елементите на почвата (F1–F4)	108
Table 6 Factor Analysis of Soil Elements (F1–F4)	108
Табела 7 Индекс на геоакумулација (Igeo) – Контаминација на почвата.....	122
Table 7 Geoaccumulation Index (Igeo) – Soil Contamination	122
Табела 8 Описна статистика на концентрациите на почвените елементи (mg/kg)	133
Table 8 Descriptive Statistics of Soil Element Concentrations (mg/kg)	133
Табела 9 Пирсонова корелација матрица – елементи на почвата ($r \geq 0,70$, n=26)	137
Table 9 Pearson Correlation Matrix – Soil Elements ($r \geq 0.70$, n=26)	137
Табела 10 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од почва - стандарди на ЕУ.....	140
Table 10 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in soil samples - EU standards	140
Табела 11 Фактор на збогатување (EF) на елементи во трагови во почвите (Fe Реф., n=150).....	144
Table 11 Enrichment Factor (EF) of Trace Elements in Soils (Fe Ref., n=150)	144
Табела 12 Факторска анализа на елементите на почвата (F1–F4)	148

Table 12 Factor Analysis of Soil Elements (F1–F4)	148
Табела 13 Индекс на геоакумулација (Igeo) – Контаминација на почвата	155
Table 13 Geoaccumulation Index (Igeo) – Soil Contamination	155
Табела 14 Описна статистика на 23 елементи во примероци од мов (mg/kg). 162	
Table 14 Descriptive Statistics of 23 Elements in Moss Samples (mg/kg)	162
Табела 15 Пирсон корелација матрица – 23 елементи во мос примероци ($r \geq 0,70$, $n=18$).....	165
Table 15 Pearson Correlation Matrix – 23 Elements in Moss Samples ($r \geq 0.70$, $n=18$)	165
Табела 16 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од мов - стандарди на ЕУ	169
Table 16 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in moss samples-EU standards	169
Табела 17 Факторска анализа на почвените елементи (F1–F4) во примероци од мов, Вчитување $\geq 0,70$	171
Table 17 Factor Analysis of Soil Elements (F1–F4) in moss samples, Loading ≥ 0.70	171
Табела 18 Фактор на збогатување (EF) на елементи во трагови во примероци од мов (Референца Fe).....	177
Table 18 Enrichment Factor (EF) of Trace Elements in Moss Samples (Fe Reference)	177
Табела 19 Индекс на геоакумулација (Igeo) – Мостри од мов - Референца во Норвешка	180
Table 19 Geoaccumulation Index (Igeo) – Moss samples - Norway reference	180
Табела 20 Описна статистика на 46 елементи во примероци од мов.....	186
Table 20 Descriptive Statistics of 46 Elements in Moss Samples	186
Табела 21 Пирсон корелација матрица – Мосови примероци ($r \geq 0,70$, $n=10$) според ICP-MS.....	190
Table 21 Pearson Correlation Matrix – Moss samples ($r \geq 0.70$, $n=10$) by ICP-MS	190
Табела 22 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување со загадување (PLI) во примероци од мов - Норвешки стандарди.....	194

Table 22 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in moss samples - Norway standards	194
Табела 23 Факторска анализа на примероци од мов (F1–F4), Вчитување $\geq 0,70$	196
Table 23 Factor Analysis of moss samples(F1–F4), Loading ≥ 0.70	196
Табела 24 Фактор на збогатување (EF) на примероци од мов (Fe Ref.)	202
Table 24 Enrichment Factor (EF) of Moss Samples (Fe Ref.).....	202
Табела 25. Индекс на геоаккумуляција (Igeo) – Примероци од мов.....	205
Table 25.Geoaccumulation Index (Igeo) – Moss Samples	205
Табела 26 Описна статистика на примероци вода во 22 елементи (mg L ⁻¹)... 214	
Table 26 Descriptive Statistics of water samples in 22 elements (mg L ⁻¹).....	214
Табела 27 Пирсонова корелација матрица за 22 елементи во примероци од вода (p<0,05 N=30)	217
Table 27 Pearson Correlation Matrix for 22 elements in water samples (p<0.05 N=30)	217
Табела 28 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од вода за 18 елементи, n=30	223
Table 28 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in water samples for 18 elements ,n=30	223
Табела 29 Факторска анализа на примероци од вода (F1–F4), ($\geq 0,50$).....	231
Table 29 Factor Analysis of Water samples (F1–F4), (≥ 0.50)	231
Табела 30 Описна статистика на примероци вода во 34 елементи (mg L ⁻¹) со ICP-MS.....	238
Table 30 Descriptive Statistics of water samples in 34 elements (mg L ⁻¹) with ICP-MS	238
Табела 31 Пирсон корелација матрица за 17 елементи во примероци од вода (p<0,05, N=12)	239
Table 31 Pearson Correlation Matrix for 17 elements in water samples (p<0.05, N=12))	239
Табела 32 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од вода – ($\mu\text{g/L}$)	244

Table 32 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in water samples – (µg/L).....	244
Табела 33 Факторска анализа на примероците на Eater (F1-F4), ($\geq 0,50$)	247
Table 33 Factor Analysis of Eater samples (F1–F4), (≥ 0.50)	247

СПИСОК НА АКРОНИМИ

A - асиметрија (искривување)

AAS – Атомска апсорпциона спектрометрија

CF – Фактор на контаминација

CV – Коефициент на варијација

EF – Фактор на збогатување

EU – Европски стандард

FA – Факторска анализа

GM – Геометриска средина

ICP-MS – Индуктивно споена плазма масовна спектрометрија

ICP-OES – Индуктивно поврзана плазма оптичка емисиона спектрометрија

Igeo – Индекс на геоакumulација

K – Куртоза

LOD – Граница на откривање

LOQ – Граница на квантификација

Макс – максимална вредност

MED – Медијана

Минимум – минимална вредност

N – Број на примероци

P25 – 25-ти процент

P75 – 75-ти процент

PCA – Анализа на главна компонента

PLI – Индекс на оптоварување со загадување

SD – Стандардна девијација

SE – Стандардна грешка

V – Варијанса

WHO – Светска здравствена организација

X – Аритметичка средина

X(BC) – Поправена средна вредност

1 ВОВЕД

Човечката активност во природата може да ја направи Земјата позелена, водата почиста и воздухот поздрав, но може да предизвика и загадување и уништување. Ова зависи од тоа како општествата ги користат природните ресурси, од нивниот економски и културен развој и од грижата што ја покажуваат за идните генерации. Загадувањето на животната средина со тешки метали е значаен глобален проблем, особено поради неговите влијанија врз здравјето на луѓето и екосистемите. Тековниот развој на антропогени активности го интензивираше ослободувањето на органски и неоргански загадувачи во животната средина. Меѓу главните фактори кои придонесуваат за овој процес се брзата индустријализација, употребата на хемикалии во земјоделството и емисиите од транспортот и другите технолошки извори (Fazekašová & Fazekaš, 2019; Kaur et al., 2023; Mathew et al., 2022; Q. Zhang et al., 2023).

Во рамките на широкиот спектар на загадувачи, тешките метали се сметаат за едни од најпроблематичните компоненти, бидејќи предизвикуваат длабоки последици врз вегетацијата, фауната и квалитетот на животната средина во целина. За разлика од органските загадувачи, кои можат да претрпат процеси на биоразградување, тешките метали се карактеризираат со висока стабилност и способност да се биоакумулираат долж синџирот на исхрана, станувајќи извор на долгорочен ризик (Bayraklı et al., 2023; Inobeme et al., 2023).

Иако природно се наоѓаат во сите сегменти на животната средина, концентрациите на тешки метали во почвата се зголемуваат со постојана брзина. Тоа е затоа што почвата функционира како примарен резервоар, каде што се депонираат загадувачи од воздухот, водата и другите извори, со што се создава висок потенцијал за нивно ширење во екосистемот и за изложување на живите организми.

Затоа, односот човек-средина останува одлучувачки и за зачувување и за деградација на екосистемите. Во почвата, тешките метали се многу упорни, отпорни на распаѓање, склони кон акумулација и покажуваат значителна токсичност (Ogunkunle & Fatoba, 2014).

Тешките метали сочинуваат посебна група на хемиски елементи со висока атомска тежина и густина, обично над 5 g/cm^3 . Тие вклучуваат елементи кои имаат физички својства слични на класичните метали, како што се метален сјај, добра електрична и топлинска спроводливост и способност да формираат сложени врски со различни органски и неоргански соединенија (Csuros & Csuros, 2016). Сепак, она што ги разликува од обичните метали е нивната висока токсичност и биолошка неповратност, што ги прави меѓу најопасните загадувачи во животната средина (Brian J. Alloway, 2013). Во зависност од нивното биолошко значење и токсичност, тешките метали се поделени во две категории: есенцијални метали, кои се неопходни за физиолошките процеси на организмите во многу мали количини, како што се железо, бакар, цинк, манган и кобалт. Меѓутоа, во прекумерни концентрации, дури и овие елементи можат да станат токсични (Alina Kabata-Pendias, 2007; Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Kulkarni, 2012).

Несуштински или токсични метали, кои немаат биолошка функција и предизвикуваат штетни ефекти дури и при многу ниски концентрации, како што се олово, кадмиум, жива, шествалентен хром и арсен (Brian J. Alloway, 2013; Kulkarni, 2012; Tchounwou et al., 2012a).

Потеклото на тешките метали во животната средина е и природно и антропогено. Природните извори вклучуваат ерозија на карпи, вулкански ерупции, атмосферски влијанија на метални минерали и транспорт на минерална прашина со ветер и вода. Од друга страна, антропогените извори, кои се најважни во модерното време, се тесно поврзани со рударските активности, металуршките процеси, хемиските индустрии, употребата на пестициди и минерални ѓубрива и согорувањето на фосилните горива. (Shahzad, et al., 2024).

Еден од најитните проблеми, како што сега знаеме, е тоа што загадувањето на почвата со тешки метали е широко распространето во секоја земја во светот и стана сериозен еколошки проблем (Niu et al., 2024; Wang et al., 2015). Тешките метали природно се појавуваат во Земјината кора и обично се наоѓаат во ниски концентрации во почвите. However, anthropogenic activities have substantially

elevated their levels, particularly through intensive and long-term mining operations. Како резултат на тоа, контаминацијата со тешки метали во почвите околу рударските области се појави како критично глобално еколошки проблем. Следствено, опсежно истражување е посветено на истражување на нивната дистрибуција и влијанија во почвите погодени од рударството ширум светот (Ding et al., 2017; Facchinelli et al., 2001; Pan et al., 2016). Особено, областите во близина на рударската и металуршката индустрија се повеќе изложени на загадување на почвата, бидејќи во текот на процесот на екстракција и преработка на минерали, значителни количини на тешки метали се ослободуваат и се таложат во почвата (Wuana & Okieimen, 2011). Во овие области, концентрацијата на метали како никел и железо и некои други тешки метали често значително ги надминува природните нивоа поради дисперзијата на рударскиот отпад и металната прашина (L. Wang et al., 2025; YANQUN et al., 2005a).

Во незагадените почви, природната содржина на никел обично се движи од 2 до 100 mg/kg, во зависност од геолошкиот состав на карпите и содржината на ултрабазните минерали (Kulkarni, 2012). Железото, иако е суштински елемент и главна компонента на минералите во почвата, во многу високи концентрации може негативно да влијае на достапноста на други хранливи материи во почвата и да влијае на развојот на растенијата (Domy C. Adriano, 2001; McBride, 1994).

Покрај тоа, тешките метали во почвата може да се префрлат во течни форми преку процесот на лужење, продирајќи во подземните води и зголемувајќи го ризикот од биоаккумуляција во синџирот на исхрана (Tchounwou et al., 2012b). Високото присуство на тешки метали во почвата во близина на рударските области директно влијае на квалитетот на животната средина, зголемувајќи ја токсичноста на почвените микроорганизми, ограничувајќи го растот на растенијата и создавајќи долгорочни негативни ефекти врз екосистемите (H. Chen et al., 2015; YANQUN et al., 2005b).

Во водните екосистеми, тешките метали обично се присутни во многу ниски концентрации (обично во редот на микрограми на литар, $\mu\text{g/L}$), но поради нивната висока растворливост и способност да формираат стабилни комплекси

со органски и неоргански соединенија, тие можат лесно да циркулираат и да се распрснуваат во водната средина (Baral et al., 2024; Nama Aziz et al., 2023; Tchounwou et al., 2012c). Присуството на овие метали во водата е под влијание на физички и хемиски фактори како рН вредност, температура, содржина на органска материја и редокс потенцијал, кои ја одредуваат нивната хемиска форма и биорасположивост (Brezonik et al., 2020; C. Zhang et al., 2014).

Во близина на рударските подрачја, загадувањето на водата е особено изразено како резултат на киселинско одводнување на рудникот, кое содржи големи количини на метали како што се железо, бакар, цинк, олово, кадмиум и арсен (Akciil & Koldas, 2006; O'Sullivan, 2005). Овие кисели води произлегуваат од оксидацијата на сулфидните минерали, предизвикувајќи значително намалување на рН вредноста и зголемување на растворливоста на металите, што доведува до трајно загадување на околните реки и езера (Johnson & Hallberg, 2005). Тешките метали кои влегуваат во вода може да се наталожат во седименти, да се апсорбираат од водни организми или да останат растворени во водната колона, во зависност од физичко-хемиските услови (El-Sharkawy et al., 2025; Miranda et al., 2021). Ова го зголемува ризикот од биоаккумуляција и биоизголемување долж синџирот на исхрана, што влијае на организмите на повисоки трофични нивоа, вклучувајќи ги и луѓето (Marchais-Roubelat & Roubelat, 2011). Хроничната изложеност на метали како што се Pb, Cd и As е поврзана со токсични ефекти врз нервниот систем, црниот дроб, бубрезите и репродуктивните функции (Jaishankar et al., 2014).

Покрај здравствените влијанија, загадувањето на водата со тешки метали предизвикува губење на водната биолошка разновидност, оштетување на микрофлората и фауната и намалување на еколошкиот квалитет на живеалиштата (Bury, 2009). Овие ефекти се постојани, бидејќи тешките метали не се разградуваат биолошки и можат да останат активни во водната средина многу долги периоди (Briffa et al., 2020).

Покрај почвата, загадувањето на воздухот е уште една важна димензија на влијанието на тешките метали и другите хемиски загадувачи. Атмосферското загадување е едно од најзагрижувачките прашања за здравјето на луѓето и

животната средина на глобално ниво(Morera-Gómez et al., 2020; Ofremu et al., 2024). Во земјите во развој, недостатокот на напредни технологии за филтрирање и намалување на емисиите ја влошува ситуацијата, што ја прави уште поалармантна и опасна(Pikula et al., 2021; Webb et al., 1992; Zhu et al., 2018). Затоа, проучувањето на загадувањето на воздухот стана критично и брзо растечко поле во современата наука за животната средина(Boev et al., 2022; Sopaj et al., 2021). Загадувањето на воздухот содржи честички и опасни гасови, кои главно се испуштаат од индустриските активности, сообраќајот, согорувањето на фосилните горива, земјоделството и природните процеси како што е ерозијата на карпите, а особено рударските активности(W. Chen et al., 2023; Kapusta & Sobczyk, 2015; Pi et al., 2018).

Посебна група хемиски загадувачи со големо влијание врз почвата и атмосферата се тешките метали. Овие елементи претставуваат висок токсичен потенцијал и директно влијание врз живите организми(Ваšева et al., 2014; Bajraktari et al., 2019; Serafimovski et al., 2020). Поради нивната способност да се биоакумулираат во живите организми, тие предизвикуваат неповратни биолошки оштетувања. Некои метали, како што се никел, хром, бакар и цинк, можат да бидат особено опасни за човековото здравје при високи нивоа на изложеност(Dreshaj Lecaj et al., 2024; Pačarizi et al., 2021). Понатаму, тешките метали се меѓу најпроблематичните загадувачи на животната средина, бидејќи се стабилни и не се разградуваат лесно, акумулирајќи се во почвата, водата и атмосферата(Pačarizi et al., 2023).

Косово се наоѓа во југоисточниот дел на Европа, во рамките на централниот Балкански Полуостров и се карактеризира со сложена геолошка и тектонска рамка (Afrim Koliqi et al., 2016).

Офиолитските формации во Косово се од особено металогенско значење, бидејќи тие се домаќини на значителна минерализација на хромит и латеритски никел формирани под тропски до суптропски временски услови. Интензивната физичко-хемиска промена на карпите од серпентинит доведе до развој на атмосферски кори богати со латеритски наслаги од никел и боксит (Sokol Matij, 2014).

Рударските активности претставуваат еден од најзначајните антропогени извори на збогатување на тешки метали во животната средина, особено во региони со интензивна експлоатација на ултрабазични и метални карпи. Од геолошка перспектива, Косово е дел од металогенската провинција на централниот меридијан, која се протега низ балканскиот регион и е поврзана со континентална рифтогенеза и интензивна магматска активност (Zeqiri et al., 2024).

Масивот Голеш, кој се наоѓа во централно Косово, претставува една од најважните ултрабазични геолошки целини во регионот и е тесно поврзан со латеритската минерализација на Fe–Ni. Овој масив е дел од Вардарската офиолитна зона и претежно е составен од перидотити и серпентинити, кои се препознаваат како примарни извори на никел и хром. Долготрајните временски услови под поволни климатски услови доведоа до формирање на латеритски профили збогатени со тешки метали, што ја прави областа особено погодна за рударски активности (H. Çadraku, 2022).

Наслагите Fe–Ni на Чикатова е Вјетер се сместени на јужната маргина на перидотитниот масив Дорошевц, кој припаѓа на вардарската офиолитска зона (Bajraktari-Gashi et al., 2020). Оваа тектоно-магматска поставеност, комбинирана со седиментни и метаморфни единици од различна возраст, игра одлучувачка улога во генезата на рудата и, следствено, во хемиските и минералешките карактеристики и на рудите и на металуршките згури.

Интензивните рударски операции на масивот Голеш, вклучувајќи екстракција, дробење и транспорт на руда, ја променија природната геохемиска рамнотежа на животната средина. Овие активности го олеснуваат ослободувањето на тешките метали од примарните минерали во секундарните фази, зголемувајќи го потенцијалот за контаминација на почвите, површинските води и седиментите. Ситнозрнестите честички генерирани за време на рударските процеси се особено важни вектори за транспорт на тешки метали, придонесувајќи за локалните и регионалните влијанија врз животната средина (Dashtey, 2024).

Со оглед на геолошката предиспозиција на масивот Голеш за збогатување на тешки метали и долгата историја на ископување во областа, систематските геохемиски истражувања се од суштинско значење за да се процени дистрибуцијата, мобилноста и однесувањето на тешки метали врз животната средина. Разбирањето на врската помеѓу нивоата на геолошка позадина и контаминацијата предизвикана од рударството е од клучно значење за разликување на природните геогени извори од антропогени влезови и за развој на ефективни стратегии за мониторинг и санација. Следствено, масивот Голеш претставува клучна област за проучување за оценка на влијанието врз животната средина на ископувањето врз динамиката на тешки метали во ултрабазичните терени на балканскиот регион. Во масивите Голеш и локалитетите во околината досега не се пријавени истражувања за загадување на животната средина со метали во почвата, водата и воздухот.

Целта и хипотезите на истражувањето

Целта на овој истражувачки проект е утврдување на хемиски елементи во масивот Голеш и локалитетите во близина на наоѓалиштата на рударски отпад во Главица и Магуре.

Целта на оваа докторска студија е:

- Определување на хемиски елементи како што се (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V и Zn) на некои различни локации на целата територија на масивот Голеш;
- Одредување на хемиски елементи во неземјоделски и земјоделски примероци почва;
- Се истражува определување на хемиски елементи од изворите и реките од регионот.
- Определување на хемиски елементи во примероците од мов како биоиндикатор за загадување на воздухот;
- Споредување на резултатите од исти елементи во различни медиуми (почва, вода и мов) и различни локации;
- Подготовка на карти за дистрибуција на хемиски елементи врз основа на нивните концентрации;
- Користење на кластерската анализа и анализата на главни компоненти како алатка за одредување на потеклото на хемиските елементи.

Врз основа на геологијата на теренот на масивот Голеш, и присуството на отворени рудници и депонии за рударски отпад, очекуваме дека:

- Концентрациите на железо, магнезиум, никел и хром би можеле да бидат повисоки отколку во другите делови на Косово.

Концентрацијата на металите се намалува со зголемување на растојанието од рудниците.

2 ОПШТИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОШИРОКОТО ПОДРАЧЈЕ НА ЛОКАЛНОСТА ГОЛЕШ

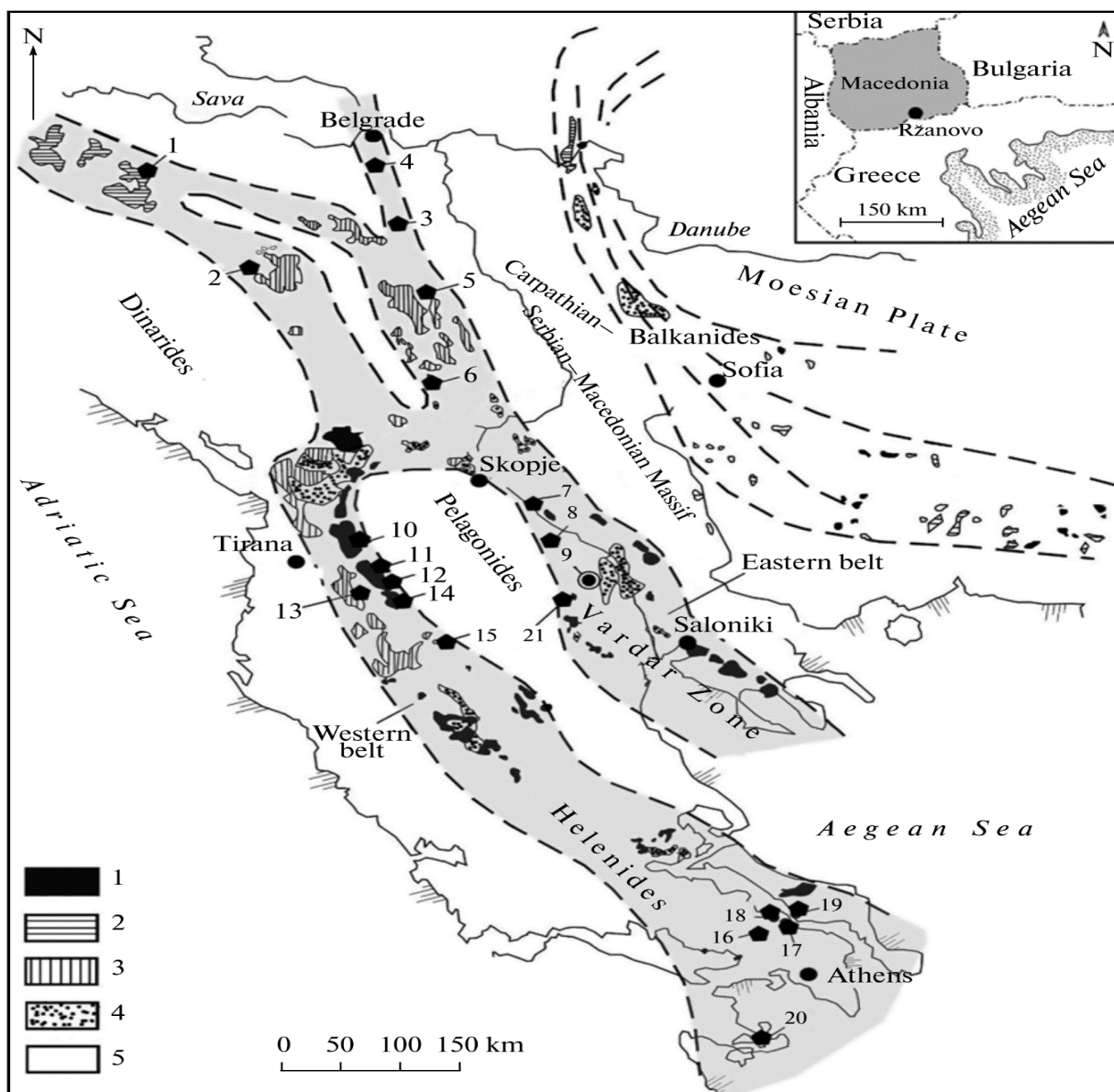
Пошироката локалитет Голеш претставува една од најзначајните геолошки и металогени зони на Косово, сместена во Вардарската зона, главна тектонска единица на централниот Балкански Полуостров. Оваа зона одигра фундаментална улога во формирањето на офиолитски комплекси и придружните латеритски наслаги Fe-Ni, кои се широко распространети низ регионот (Dilek & Thy, 2009; A. H. F. Robertson, 2006).

Тектонската еволуција на областа е директно поврзана со затворањето на океанот Тетис, чии остатоци сега се зачувани како офиолитски листови составени главно од лави од перзолит, харцбургит, дунит и базалти. Овие карпи се особено застапени во јужната Вардарска зона, локално наизменично со седиментни низи од Тријас и Јура депонирани на континенталната падина (Ivan Zagorchev et al., 2008). Јура перидотитите и нивните латеритски атмосферски продукти го обезбедија примарен изворен материјал за формирање на Ni-силикатни и Fe-Ni руди кои ги карактеризираат наоѓалиштата како Голеш, Главица и Чикатова (Boev et al., 2018).

Регионот бил подложен на сложена тектоно-магматска активност за време на доцниот јура до раниот креда. Процесот на опдукција, кој продолжил приближно 15-30 милиони години, вклучувал пробивање на фрагменти од океанска кора над континенталната маргина на српскиот, македонски масив. Во текот на оваа фаза, субдукцијата на океанската плоча кон североисток генерирала гранит магматизам и интензивна деформација, означувајќи ја младата кимериска орогенеза (A. H. F. Robertson, 2006). Овие тектонски настани доведоа до превиткување, раседување и вметнување на формации од Јура и пред Јура.

По обдукцијата и издигнувањето на офиолските масиви, континенталното атмосферско влијанија започна под тропски до суптропски климатски услови, создавајќи дебели латеритски атмосферски мантии богати со Fe, Ni и Co (Serafimovski et al., 2013).

Вардарската зона се протега повеќе од 1000 km во правец СЗ-ЈИ, од север на Белград преку Србија и Македонија до Егејското Море, каде што се поврзува со зоната Измир, Анкара во северна Грција. Во рамките на овој појас, бројните наоѓалишта на Fe-Ni, вклучувајќи ги Голеш, Главица и Ржаново, го означуваат геохемскиот и структурниот континуитет на офиолитските терени низ Балканот (Bortolotti et al., 2013; A. H. F. Robertson et al., 2009; Serafimovski et al., 2013). Офиолитските појаси на Косово се дел од источниот крак на Вардарската зона, кој се протега паралелно со западниот појас Мирдита во Албанија. Нивната северна и југоисточна ориентација укажува на јасна геотектонска врска помеѓу зоните на Србија, Косово, Северна Македонија и северна Грција, што го потврдува заедничкото потекло на овие океански комплекси. Од металогенска перспектива, овие формации се од особено значење, бидејќи содржат големи наоѓалишта на никел, железо, кобалт и хром, што ја прави областа Голеш еден од најважните индустриски центри на Балканот за преработка на латеритни руди на никел (Blažo Boev, 1996; Serafimovski et al., 2013). Овие геолошки карактеристики ја прават областа Голеш важна локација за разбирање на металогенската еволуција на јужниот балкански офиолит.



Слика 1 Локација на главните наоѓалишта и појави на Ni-силикатни и Ni-носни железни руди на запад и исток од офиолитскиот појас во југоисточна Европа, по (Serafimovski et al., 2013).

Figure 1 Location of main deposits and occurrences of Ni-silicate and Ni-bearing iron ores in the west and east of the ophiolitic belt in southeastern Europe, after (Serafimovski et al., 2013).

(1) Дунит и харцбургит, (2) харцбургит, (3) лерзолит, (4) седиментни карпи и лави од перници, (5) други карпи. Ni-силикатно и Ni-носечко железо (броеви на сликата): 1, Конјух (Co, Ni, Fe); 2, Мокра Гора (Fe-Ni); 3, Липовак (Fe-Ni); 4, Ва (Ni-силикатни); 5, Велуц (Ni); 6, Глоговац (Ni); 7, Главица (Ni); 8, Велес-Клера (Fe-Ni); 9, Р аново (Fe-Ni); 10, Кукеш (Fe-Ni); 11, Пискаш (Fe-Ni); 12, Бустрак (Fe-Ni); 13, Гумаз (Fe-Ni); 14, Гурии Кук (Fe-Ni); 15, Билиќ (Fe-Ni); 16,

Херонија (Fe–Ni); 17, Беотија (Fe–Ni); 18, Ларимна (Fe–Ni); 19, Централна Ебоја (Fe–Ni); 20, Арголис (Fe–Ni); 21. Алмопилас (Fe–Ni).

3 ИСТОРИСКИ ПОДАТОЦИ ПОВРЗАНИ СО ДЕЈНОСТА НА РУДНИК ГОЛЕШ

Рудникот Голеш, лоциран во централниот дел на Косово во близина на селото Магура, претставува еден од најзначајните ултрамафични масиви во зоната Вардар, кој се карактеризира со значителна минерализација на никел и кобалт (Serafimovski et al., 2013). Првите документирани податоци за вените на магнезит во ултрамафичниот комплекс Голеш датираат од 1923 година, што го означува најраното забележано откритие на наоѓалишта на магнезит во Косово (Maksimović, 1962; Matijević, 1980). Геолошките и рударските активности во оваа област имаат долга и сложена историја, тесно поврзана со економскиот и индустрискиот развој на Косово.

Откривањето на минерализацијата на никел и кобалт во регионот Голеш за прв пат беше потврдено во 1958 година, кога геолошките истражувања идентификуваа руди во ридот Голеш (Maksimović, 1962).

Во 1961 година започнало детално истражување на наоѓалиштата на никел, а до 1965 година Геолошкиот институт „Гео завод“ од Белград го потврдил постоењето на економски значајни резерви на никел во локалитетот „Кодрина“ (Главица) во рамките на масивот Голеш (Minir Dushi, 2017; Terzin, 1960). Систематските истражувачки активности продолжија помеѓу 1961 и 1963 година под организирани програми финансирани од Секретаријатот за индустрија, трговија и комуникации.

Голема пресвртница во развојот на рударскиот сектор се случи на 13 ноември 1963 година, со основањето на Рударското претпријатие за изградба на никел „Магура“, со седиште во Липјан. Ова претпријатие беше одговорно за организирање геолошки истражувања, евалуација на ресурсите и подготовка за експлоатација на наоѓалишта на никел низ Косово (Minir Dushi, 2017).

Истражувачките и рударските активности беа придружени со обемни лабораториски студии и полуиндустриски испитувања, фокусирани на технолошката обработка на рудите на никел. И хидрометалуршките и пирометалуршките методи беа евалуирани за да се утврдат најефикасните правци за економска обработка (Zivanovic. S et al., 1986).

Во овој период, беа идентификувани две главни области за ископ на никел-кобалт: наоѓалиштето „Кодрина“ во рамките на масивот Голеш и наоѓалиштата Чикатова (Душкаја и Сука) лоцирани во регионот Дренас (Koliqi.A, 2003; Koliqi. A & Pesci. N, 1989).

Наоѓањето Кодрина, сместено во перидотитниот масив Голеш, е поврзано со серпентинити и претставува типична силикатна никелова руда формирана во атмосферската кора на ултрамафичните карпи (Karamata. S & Knezevic. V, 1956). Геолошките истражувања ги дефинираа димензиите на ова наоѓалиште на приближно 1050 m во должина и 960 m во ширина. До 1970 година, истражното дупчење потврди значајни резерви категоризирани како В + С, проценети на 7,37 милиони тони руда, со просечни оценки од приближно 1,33% Ni и 0,06% Co (Afrim Koloqi et al., 2016; Minir Dushi, 2017).

Рударските операции значително се проширија во текот на 1970-тите и 1980-тите. Индустрискиот комплекс Фероникели во Дренас е изграден во 1978 година, со пробно производство кое започна во 1984 година и целосно производство започна во 1985 година (GIZ, 2019). За време на својот врв, комплексот вработуваше речиси 2000 работници и постигна годишно производство до 6.800 тони никел во 1989 година (ROuO. Feronikel, 1986).

Помеѓу 1985 и 1998 година интензивно се вршеше рударско и металуршко производство; сепак, периодот од 1991 до 1998 година беше обележан со опаѓање на производството поради политичката нестабилност, економските предизвици и намалената оперативна ефикасност. Рударските активности на крајот престанаа во 1997-1998 година (GIZ, 2019).

Никелот извлечен од овие наоѓалишта има значајно индустриско значење, првенствено се користи во производството на нерѓосувачки челик и специјални

легури. Приближно 65% од глобалното производство на никел се користи во производството на челик, што ја истакнува неговата стратешка важност во индустриските апликации (Sager, 2025).

Генерално, рударскиот регион Голеш одигра клучна улога во металогениот и економскиот развој на Косово. Неговата долга историја на истражување, експлоатација и индустриска обработка обезбедува силна основа за современи геолошки, еколошки и геохемиски студии, особено оние фокусирани на дистрибуцијата на тешки метали и влијанието на рударските активности врз животната средина (Bedri Durmishaj et al., 2014; Demková et al., 2017).



Слика 2 Наоѓалиште на фероникел и индустриска област Чикатова

Figure 2 Ferronickel deposit and industrial area of Çikatovë

Слика 2 претставува панорамски приказ на наоѓалиштето на фероникел и придружната индустриска инфраструктура во областа Чикатово, Косово, што претставува една од главните латеритски појави на Fe-Ni кои го снабдуваат комплексот NewCo Фероникели. Студијата од 2008 година ја претставува најновата сеопфатна евалуација на преостанатите ресурси.

Оваа историска и геолошка рамка обезбедува цврста основа за сегашната дисертација, која се надоврзува на претходните истражувачки напори при примена на современи аналитички техники за проценка на дистрибуцијата на никел, поврзаните елементи во трагови и потенцијалните еколошки импликации во рударскиот регион Голеш.

4 МЕТАЛОГЕНЕТСКА ПОЛОЖБА НА КОМПЛЕКСОТ НА НОСЕЊЕ НА РУДИОТ ГОЛЕШ

Областа на Косово е дел од Тетис-евроазискиот металогенетски појас (ТЕМБ). Формирана е за време на мезозојскиот и постмезозојскиот период, во областа на поранешниот океан Тетис, на јужната граница на Евроазија, со афро-арапските и индиските плочи на југ. Се протегаше од западниот Медитеран преку Алпите и југоисточна Европа преку Мал Кавказ до Хидукуш и Тибетската висорамнина до Бурма и Индонезија, поврзувајќи се со Металогенетскиот појас на Западен Пацифик. Карпато-балканскиот регион е една од областите на ТЕМБ, која се одликува со своите специфичности (Janković, 1977)

Може јасно да се идентификуваат неколку големи металогенетски провинции на просторот на поранешна Југославија и на балканскиот простор: алпски, динарски, српски македонски, карпато балкански, хеленски металогенетски провинции. Косово припаѓа на две од овие металогенетски единици: српско-македонската металогенетска покраина и динарската металогенетска покраина. Границата меѓу српско-македонската металогенетска покраина и динарската металогенетска покраина е јужната, западна маргина на Вардарската зона (Karamata, 2006).

Главната минерализација на Косово е поврзана со офиолитскиот комплекс од средниот до горниот јура (подиформни, перидотит-пироксенитни наоѓалишта со содржина на Cr, Ti, Fe). Во истата геолошка, геотектонска положба, се појавуваат и наоѓалишта на хидротермални масивни сулфиди со пирит и бакар (значајни наоѓалишта во базен-вологенален развој на Албанија). Спорадично, минерализацијата на Ni и Cu може да се најде во јура утромафитичните единици. Тие беа формирани на сличен начин како Cr и Ti, со течна сегрегација за време

на магматска диференцијација (Sokol Mati, 2014). Во рударската област Дреница-Доброшевац познати се стари латеритни наоѓалишта на Fe боксит и Ni-Co со магнезит: Чикатово, Главница, Трстеник, Магура итн.

4.1 Депозит и појави фероникел

Депозитите на фероникел во Косово се доминантно развиени во централниот дел на земјата и се тесно поврзани со ултрамафичните комплекси кои припаѓаат на Вардарската зона. Никелот и кобалтот се појавуваат заедно во овие геолошки средини и се генетски поврзани со атмосферските влијанија и промената на перидотитските и серпентинитичните карпи. Најзначајните појави се лоцирани во масивот Голеш и околните области, вклучително и Главница (Кодрина), Чикатова (Душкаја и Сука), Магура и понатаму на север кон Бакс и Трстеник (Janković, 1977; Serafimovski et al., 2013)

Овие појави припаѓаат на три главни генетски типови: (i) хидросиликатни наслаги на никел формирани преку латеритско атмосферско влијанија на ултрамафичните карпи, (ii) латеритни ферикрети кои носат Ni-Cr поврзани со формации на горната креда и (iii) минерализација на магматски сулфид поврзана со течни процеси на сегрегација на телото. Меѓу нив, хидросиликатниот тип е економски најзначаен, што ја формира основата за производство на фероникел во Косово (Minir Dushi, 2017).

Ултрамафичниот масив Голеш формира грубо пирамидално тело, чија основа е оцртана со селата Станковц (запад), Харилак (североисточно) и Магуре (југоисточно), протегајќи се приближно 7 km во должина и 4,5 km во ширина. Масивот претставува сегмент од балканскиот офиолитски појас, кој е дел од Вардарската зона, формиран за време на затворањето на Неотетијанскиот океан (Dilek et al., 2007; Tremblay et al., 2015).

Самиот рудник Голеш се наоѓа во близина на селото Магуре, во општина Липјан, на планината Голеш (1.019 m), приближно 3 km западно од меѓународниот аеродром во Приштина (H. S. Çadraku, 2022). Првично експлоатирано како операција со отворен коп, наоѓалиштето на магнезит

(MgCO₃) подоцна премина во подземно ископување пред неговото затворање во 2002 година.

Рудникот за силикатен никел Главица, лоциран на околу 20 километри југозападно од Приштина, се наоѓа во перидотитскиот масив Голеш на источната падина на ридот Главица. Депозитот се протега на север на југ на приближно 1.050 m и зафаќа околу 32 хектари (Zenun Elezaj, 2009).

Масивот Голеш е составен главно од ултрамафични карпи, претежно харцбургит, со подреден перзолит, енстатит дунит и дунит, сите силно погодени од серпентинизацијата долж нивните рабови и главните зони на фрактура. Локално, масивот е покриен со реликви на палеогени латеритски атмосферски кори, што укажува на продолжена субаерска изложеност (Karamata & Knežević, 1956).

Во југоисточниот дел на масивот, во близина на селата Медвече и Вреље, се појавуваат дунитни леќи и слоеви проткаени со харцбургит и серпентинит. Овие карпи се домаќини на минерали од спинел група, главно хромит и магнетит, кои претставуваат преостанати фази од процесите на делумно топење (Ilich & Tošović, 1988).

Историски гледано, овие наоѓалишта на фероникел ја формираа основата за развој на рударски и металуршки активности во централно Косово, особено со основањето на Топилницата за фероникел. Рудите извлечени од локални наоѓалишта се користат или независно или помешани со увезени латеритни руди за да се постигнат оптимални металуршки перформанси.

Од минералошките и хемиските анализи на нетронитските зони, тие прикажуваат најголема содржина на никел ($\approx 1,0\text{--}1,3\%$), додека содржината на железо и придружните оксиди (SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃) е сè поразновидна. Посебна карактеристика на рудите е многу високата влажност, која во некои случаи достигнува и до 40%, како и природните внатрешни (кристални) растенија, кои влијаат на подобрување на ефикасноста на пирометалуршките процеси (Gashi. Z et al., 2011). Ваквите карактеристики се карактеристични за

хидротермалните венски системи развиени кај кршливи ултрамафни домаќини (Fallick et al., 1991).

Врз основа на математичката пресметка на материјалниот биланс за 2017 година, леарницата преработила вкупно 828.743 тони Fe–Ni руда, кои потекнуваат и од домашни наоѓалишта и од увезени латеритни руди. Оваа количина претставува 63,93% од планираното полнење, што покажува дека иако количината на искористена руда е помала од првично планираното производство на Fe–Ni за 36,07%, металуршките перформанси на процесот останале ефикасни (GIZ, 2019).

Зголеменото производство на никел постигнато во 2017 година се припишува на неколку клучни фактори, вклучително и употребата на висококвалитетна латеритна руда од Гватемала ($Ni \approx 2\%$), подобрените термички услови во ротационите печки поради зголемената употреба на миленичиња-кокс и намалената потрошувачка на тешко масло, како и поволните климатски услови во текот на зимскиот период. ефикасност.

Покрај влезот на рудата, технолошкиот процес инкорпорираше 128.748,8 тони лигнит, 29.529,28 тони милениче-кокс и 7.312,28 тони тешка нафта, со вкупно полнење од 594.307,07 тони. Ова полнење беше обработено во електричната печка, при што беа добиени 61.794,79 тони нерафиниран метал Fe–Ni и 517.047 тони згура. Последователното рафинирање во конвертори, поддржано од 17.242,8 тони вар и варовник и 5.666 тони кислород, резултираше со производство на 37.680,93 тони легура Fe–Ni и 43.257,87 тони згура (Gashi. Z & Halilaj. B, 2018).

На крајот, процесот на производство на фероникел во 2017 година даде приближно 6.425 тони никел, произведен во форма на грануларна легура. И покрај намаленото искористување на планираните количества руда, производството на никел ја надмина планираната вредност за 15,14%, што го потврдува поволниот квалитет на експлоатираните наоѓалишта и ефективноста на технолошкиот процес.

Овие резултати покажуваат дека наоѓалиштата на фероникел експлоатирани од Комплексот Фероникели не се само геолошки значајни, туку и економски одржливи, овозможувајќи ефикасно обновување на металите дури и при намалени услови за внесување руда.

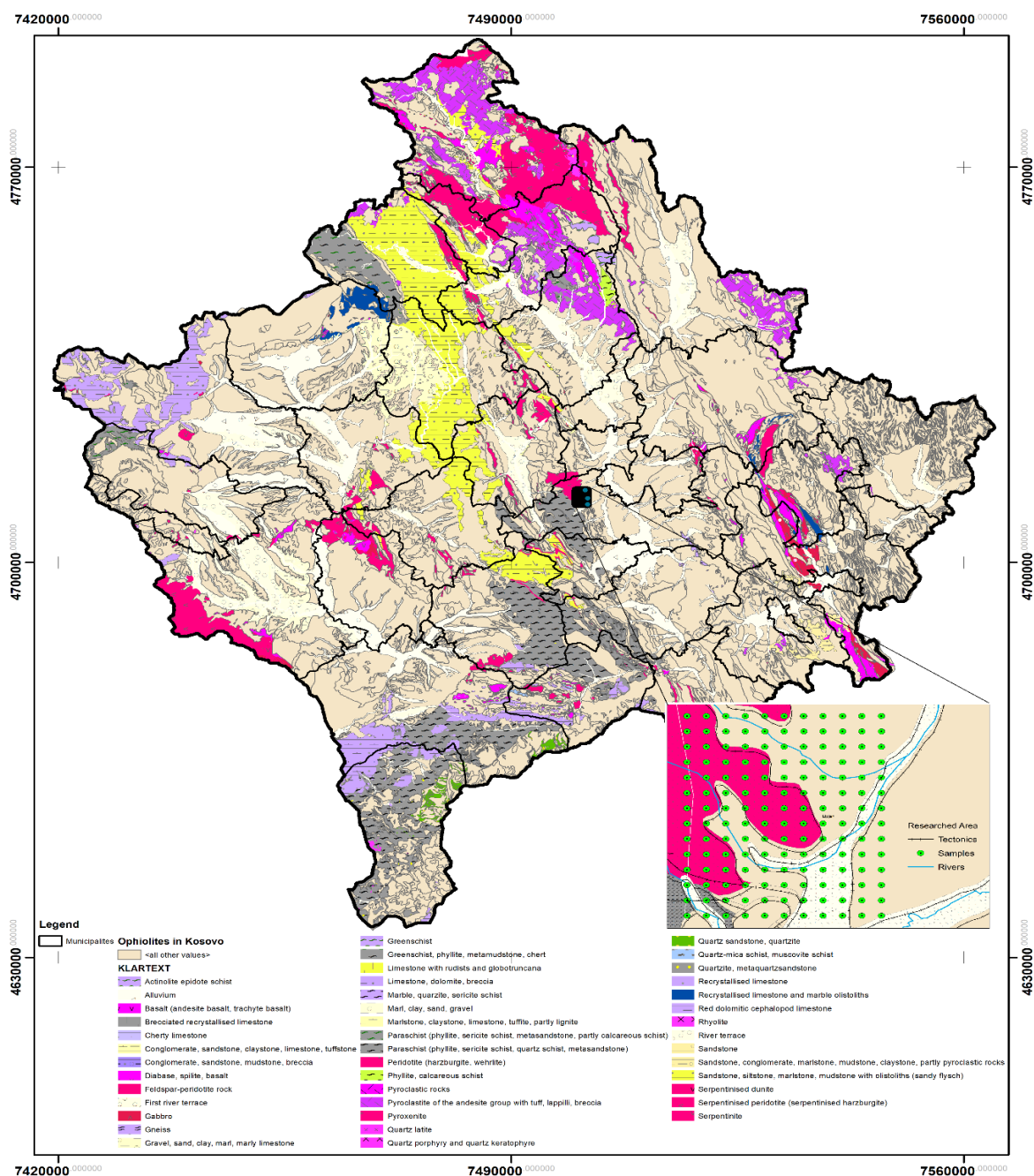
5 ГЕОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ОБЛАСТА ГОЛЕШ

Геологија на Косово

Косово претставува многу сложена и хетерогена геолошка структура, која се протега од доцниот протерозоик до холоценот, одразувајќи бројни тектонски, магматски и седиментни процеси. Во регионалната структура доминираат две главни тектонски единици: Вардарската зона и зоната Дреница-Кораб, разделени со тектонски линии со општо ориентација СЗ-ЈИ (Dimitrijevic & Dimitrijevic, 2009; Karamata, 2006).

Една од најважните карактеристики е присуството на офиолитски појаси, составени од ултрабазични и мафични карпи како што се серпентинити, харцбургити и дунити, кои претставуваат фрагменти од мезозојската океанска литосфера Тетис. Овие појаси се резултат на процесите на опдукција при затворањето на Вардарскиот океан и се од големо металогенско значење за наоѓалиштата Ni, Co, Cr и Fe (A. Robertson et al., 2009).

Ултрамафичниот масив Голеш претставува еден од најважните офиолитски комплекси на Косово и на Балканот, сместен помеѓу Вардарската зона и Динарскиот појас. Овој масив се смета за остаток од јура океанската литосфера, поставен во сегашната положба преку сложени тектонски процеси (Faul et al., 2014; Serafimovski et al., 2013).



Слика 3 Геолошка карта на Косово која ја прикажува распространетоста на офиолитот

Figure 3 Geological map of Kosovo showing the distribution of ophiolitic

Слика 3 ја прикажува геолошката карта на Косово, илустрирајќи ја просторната дистрибуција на офиолитските комплекси и сродните литолошки единици низ територијата.

Масивот Голеш е главно составен од ултрамафични карпи, во кои доминираат:

Харцбургитите – го сочинуваат централниот дел и се карактеризираат со висока содржина на оливин (70–90%) и енстатит (10–20%), со типична мантија текстура (грануларна и порфиорокластична) (A. Robertson et al., 2009) .

Дунити – богати со оливин (>90%), со големо економско значење и значителни резерви.

Серпентинити - формирани со хидротермална промена на перидотити, кои содржат минерали како што се лизардит, антигорит и хрисотил (Schwarzenbach et al., 2014).

Истражувањата покажуваат дека оливинот ја сочинува главната маса на овие карпи, додека пироксените и хромите се појавуваат во помали проценти, што го рефлектира потеклото од осиромашената обвивка (остаток од осиромашен мантил).

Во периферните области, овие карпи се покриени со плиоценски седименти на косовскиот басен, составени од глина, песок, тиња и чакал, депонирани во пост-орогени екстензивни фази (Retkoceri et al., 2024).

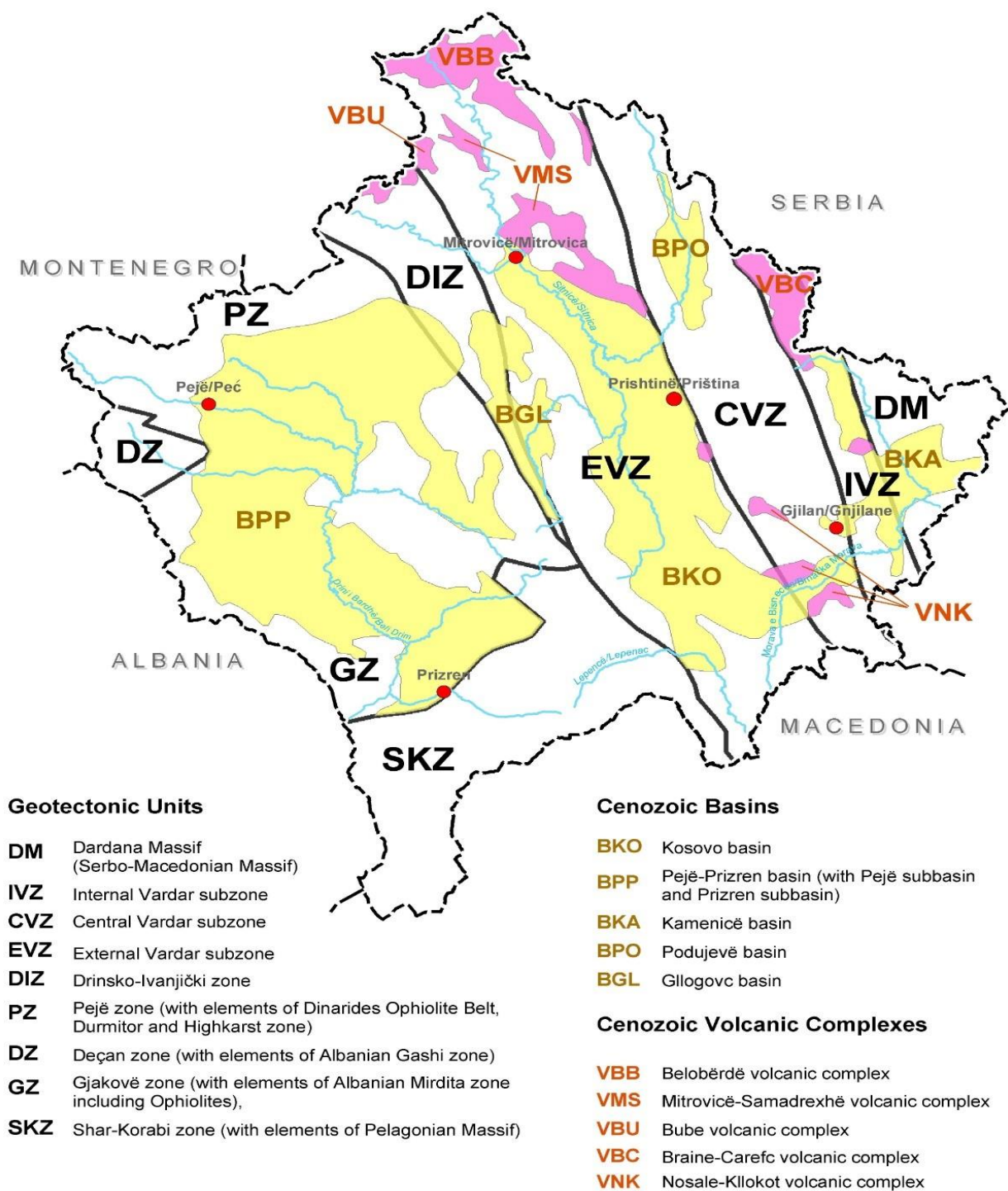
Минерализацијата на никелот во Голеш е од латеритски (суперген) тип и е директно поврзана со: долгорочна хемиска промена на ултрамафичните карпи, тропско-суптропски климатски услови за време на кенозоикот и структурната стабилност на масивот.

Првично, никелот се инкорпорира во кристалната структура на примарните минерали како што се оливин и пироксен. За време на процесите на серпентинизација, оксидација, никелот станува подвижен и повторно се акумулира во секундарните фази, формирајќи добро развиени латеритски профили (Minir Dushi, 2017).

Латеритскиот профил на Голеш (особено во секторот Главица–Чикатови) претставува една од најразвиените структури во регионот, со дебелина до 60–80 m.

Таа е поделена на неколку главни зони: Лимонит (оксидна) зона, богатата со Fe (гетит, хематит), пониска содржина на Ni, нетронитична (глина) зона, главна

економска зона, содржина Ni > 1%, зона сапролит (транзиција), која содржи Ni силикати кои ги поврзуваат горните зони со основната карпа (C. Mulina, 1973).



Слика 4 Структурна карта на Косово

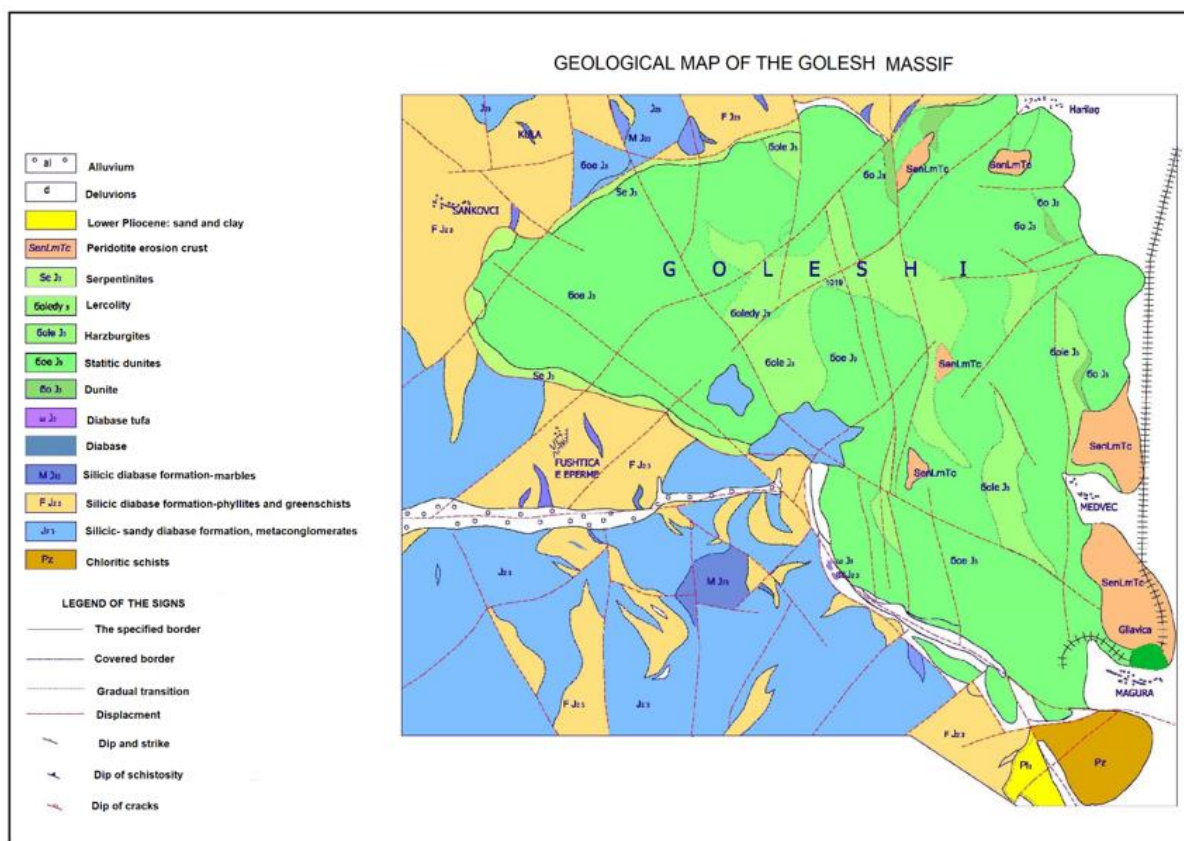
Figure 4 Structural Map of Kosovo

Оваа вертикална зона директно ги контролира: содржината на метал, металуршките својства и однесувањето при индустриска обработка.

Во рамките на минерализацијата на Чикатова и Кодрина се издвојуваат неколку главни рудни тела: Душкаја, Сука и Кодрина.

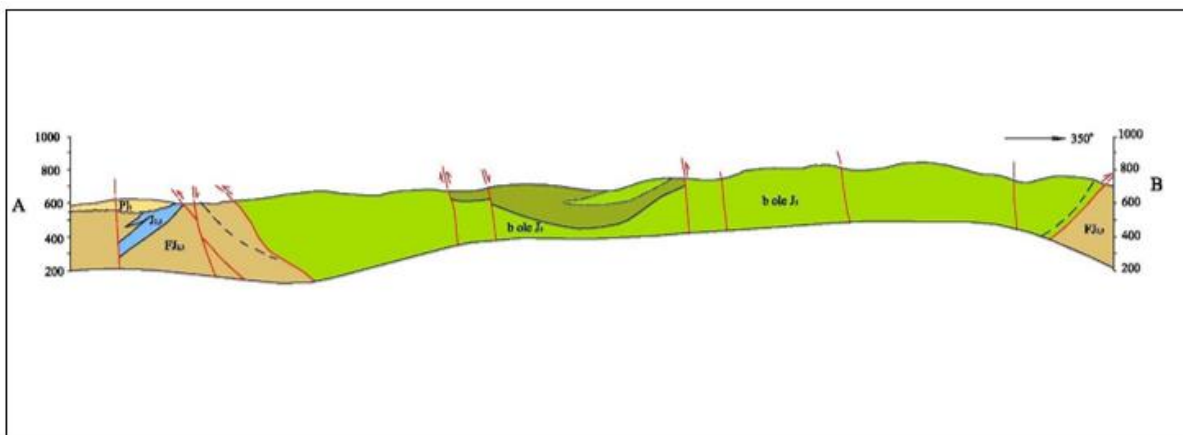
Рудното тело на Сука се карактеризира со морфологија на залиха, составена од неколку независни леќи, кои не се поврзани една со друга. Од генетска гледна точка, тоа е поврзано со квартерна алтерација кора.

Во хидрогеолошка смисла, подземните води главно се јавуваат во контакт со серпентинити и не претставуваат сериозна пречка за експлоатација, бидејќи може да се исцедат со пумпи (Haas et al., 2019; Maffione & van Hinsbergen, 2018).



Слика 5 Геолошка карта на Голешкиот масив

Figure 5 Geological Map of the Goleš Massif



Слика 6 Геолошки профил А–В низ Голешкиот масив

Figure 6 Geological Profile A–B through the Goleš Massif

Геолошките карактеристики на наоѓалиштата Голеш овозможуваат нивна експлоатација со површински методи (отворен коп), со користење на системот: ископ - утовар - транспорт.

Главните фактори кои го фаворизираат овој метод се: поволната дебелина на обвивката, релативно правилната форма на телата на рудата и големото странично проширување. Овој процес вклучува: отстранување на капакот, ископ на нивоа и транспорт со тешки возила.

Рудите Голеш се класифицирани како латеритни силикатни руди, со типични карактеристики: Ni: 0,9-1,4%, Fe: 15-35%, високо MgO и SiO₂ (Minir Dushi, 2017).

Недостатокот на сулфидни фази значи дека преработката се врши главно со пирометалуршки методи, особено технологија.

Високата содржина на Fe е поволна за производство на фероникел, додека високата содржина на SiO₂ и MgO бара внимателна оптимизација на составот на полнежот.

Масивот Голеш претставува модел систем за латеритски наоѓалишта на фероникел на Балканот, покажувајќи сличности со наоѓалиштата во Албанија, Северна Македонија и Грција.

Овој систем е резултат на интеракцијата на: долгорочни тектонски процеси, климатски услови и супергенски геохемиски процеси (Karamata, 2006).

Како таков, тој претставува важна научна и индустриска референца за проучување на генезата на фероникелот и за развој на стратегии за одржлива експлоатација.



Слика 7 Ни-силикатно наоѓалиште на Душкаја (Чикатова)

Figure 7 Ni-silicate deposit of Dushkaja (Çikatova)

Рудното тело на Сука се наоѓа јужно од последните куќи во Чикатова е Вјетер. Од генетска гледна точка, ова рудно тело е поврзано со кватернарната атмосферска кора. Има морфологија од типот на залиха која се состои од седум рудни леќи со неправилни форми кои не се меѓусебно поврзани. Геолошката структура на рудното тело вклучува: рудна зона, зона на силицификации и метаморфозирани песочници, А-зона на железни хидроксиди со Fe-оолити, Б-нонтронитна рудна зона и С-опал маса (слика 7).

6 ИНДУСТРИСКИ КАПАЦИТЕТ ГОЛЕШ КАКО ИЗВОР НА ЗАГАДУВАЊЕ МЕТАЛИ ДО СОСЕДНАТА ЖИВОТНА СРЕДИНА

Рударските и индустриските активности во Косово, особено оние поврзани со ултрамафичната и латеритската минерализација, со децении создадоа важна индустриска зона со значителни влијанија врз животната средина (Zeqiri et al., 2024b). Во овој контекст, рударско-индустрискиот комплекс Голеш претставува клучна единица за анализа на индустрискиот капацитет и потенцијалот за загадување со тешки метали, лоциран спроти два други главни центри за екстракција на метали во Косово: рудниците за никел Главица-Чикатове и производството на магнезит Магура-Голеш.

Во овој контекст, рударско-индустрискиот комплекс Голеш претставува клучна единица за проценка на односот помеѓу индустрискиот капацитет и загадувањето со тешки метали. Комплексот е просторно позициониран спроти два главни центри за екстракција на метал: рудниците за никел Главица-Чикатове и областа за производство на магнезит Магура-Голеш, формирајќи тријада на индустриско влијание во централно Косово (Lecaj et al., 2025).

Близината и функционалната меѓусебна поврзаност на овие единици резултираа со преклопување на патеките на загадување кои влијаат на почвите, површинските води, системите за подземни води и квалитетот на атмосферата. Иако геолошкото потекло на никел-кобалтните латерити и наоѓалиштата на магнезит се разликува, нивната индустриска експлоатација произведува споредливи еколошки стресови, особено во однос на дисперзијата и акумулацијата на металите. Индустриски капацитет на областа Главица-Чикатова и потенцијално влијание на загадувањето.

Рудниците Главица и Чикатове, со кои стопанисува Фероникели, ги претставуваат најважните наоѓалишта на никел и кобалт во Косово. Проценетите геолошки резерви во категориите A+B+C1 изнесуваат 85.968 тони, со просечна содржина од 1,41% Ni и 0,05% Co, прикажани во Табела 1 (Minir Dushi, 2017).

Табела 1 Геолошки резерви на наоѓалишта на Ni–Co во Косово

Table 1 Geological Reserves of Ni–Co Deposits in Kosovo

Mine	Category	Ore (tons)	Ni (%)	Co (%)
Gllavica	A+B+C1	83022.2	1.41	0.05
Çikatovë	A+B+C1	2945.8	1.41	0.05
Total	A+B+C1	85,968	1.41	0.05

Помеѓу 1982 и 1999 година, беа извлечени приближно 7,09 милиони тони руда со просечна оценка од 1,21% Ni, додека во текот на 1984–1997 година беа произведени вкупно 36.728 тони никел метал. Овие активности за екстракција и преработка создадоа големи количини отпаден материјал, вклучително стерилен покрив, прашина збогатена со Ni, Co, Fe и Cr и процесни води со зголемен потенцијал за загадување (Mati. S, 2014).

Долготрајниот прекин на индустриската активност по 1997 година и пред повторното започнување со работа во 2007 година остави зад себе неуправувани депонии за отпад и напуштена инфраструктура, кои денес делуваат како постојани извори на загадување со дифузни метали. Слични еколошки ризици по затворањето поврзани со наследените рударски локации се широко документирани во меѓународните проценки (ICMM, 2005).

Отворените рударски операции генерираат значителни количини прашина збогатена со Fe, Ni, Cr и Co, особено за време на дупчење, минирање, товарење и транспортни активности. Овие честички лесно се распрснуваат со ветер и се таложат на околните почви и вегетација. Покрај тоа, изложените латеритни површини и куповите отпадни карпи се многу подложни на ерозија, што придонесува за мобилизирање на седименти богати со метали во блиските површински води за време на врнежите.

Фазите на металуршката обработка дополнително ги интензивираат емисиите на метали. Работата на ротирачката печка произведува фини честички и гасовити емисии кои содржат метали во трагови, додека топењето на електричните печки генерира големи количини на згура збогатена со железо,

магнезиум и резидуален никел. Иако згура често се смета за нуспроизвод со ограничена еколошка реактивност, долгорочното атмосферско влијание и фрагментацијата може да доведат до постепено ослободување на метали во почвите и подземните води (Ibrahimi. I, 2005).

И покрај разликите во минералологијата и технологијата на преработка помеѓу производството на фероникел и магнезит, механизмите на загадување на животната средина се во голема мера аналогни низ индустриската област Голеш.

а) Емисии од индустриска прашина

Активностите на рударството и преработката создаваат фини честички способни да пренесуваат фази што носат метал на значителни растојанија. Во латеритските области како што е Главица-Чикатове, прашината е збогатена со Ni, Co, Fe и Cr, додека во ултрамафичните зони на Голеш најчесто содржи MgO, SiO₂, CaO, Fe и Cr. Атмосферската дисперзија и последователното таложење резултираат со прогресивно збогатување на околните почви и седименти, особено надолу од индустриските капацитети (Rizaj. M et al., 2009).

б) Контаминација на површинските и подземните води

Отворените депонии, изложените латеритни профили и застарената индустриска инфраструктура го олеснуваат навлегувањето и истекувањето на водите што содржат метал. Потенцијалните загадувачи вклучуваат: Ni и Co исцедени од латеритски отпаден материјал, Cr, Fe и растворени фази кои содржат Mg од ултрамафични и магнезитни остатоци, сезонските врнежи го подобруваат транспортот на металот, што доведува до акумулација во системи за одводнување и средини со ниско-енергетски таложење.

в) Неуправувани индустриски материјали и наследно загадување

На поширокото подрачје на Голеш, откриени се напуштени технички контејнери, застарена индустриска опрема и остатоци со непознат хемиски состав. Дополнително, историското загадување од нафтени деривати поврзани

со индустриски машини дополнително го зголемува ризикот од контаминација на почвата и подземните води.

Комплексот Фероникели, вклучувајќи ги отворените рудници Главица и Чикатове, капацитетите за подготовка на руда и фабриката за топење во Дренас, го сочинуваат најголемиот индустриски извор на загадување со метали во воздухот, почвата и водата во централно Косово. Минеролошкиот состав на латеритните руди на Fe-Ni, во комбинација со високотемпературните пирометалуршки процеси, резултира со континуирано ослободување на Ni, Co, Cr, Fe, честички прашина, гасови од согорување и остатоци од згура во животната средина.

Наодите презентирани во ова поглавје обезбедуваат критична рамка за интерпретација на дистрибуцијата на тешки метали во почвите, водите и седиментите кои се обработуваат во следните аналитички делови од оваа дисертација. Разбирањето на индустриските извори и патиштата на загадувањето е од фундаментално значење за развој на мерки за ублажување и поддршка на долгорочната одржлива експлоатација на ресурсите на фероникел во Косово.

7 МОЖНОСТИ ЗА ЗАГАДУВАЊЕ НА ПОЧВАТА И ВОДАТА ОД ДРУГИ ИЗВОРИ НЕ ПОВРЗАНИ СО КАПАЦИТЕТОТ НА GOLESH

Иако индустриската област Голеша историски придонесува за оптоварување на животната средина со Fe-Ni и прашина богата со магнезиум и производи од атмосферски влијанија од ултрамафичните карпи, околниот регион е под влијание на неколку дополнителни потенцијални извори на контаминација на почвата и водата кои не се директно поврзани со капацитетите за рударство и преработка Голеша. Овие надворешни извори мора да се земат предвид во секое сеопфатно толкување на животната средина, бидејќи тие можат да придонесат за акумулација на метал, изменета хемија на почвата и деградација на квалитетот на водата низ поширокиот регион Магура, Липјан, Дренас (Dong et al., 2018).

Еден од најзначајните извори што не се Голеша е индустрискиот комплекс Фероникели, кој стопанисувал со рудниците за никел во отворен коп Gllavicë и Çikatovë и со голема фабрика за топење. Екстракцијата, дробењето, транспортот и металуршката обработка на латеритни руди генерираат воздушна прашина збогатена со Ni, Cr, Co и Fe, додека згура, залихи и изложена јаловина можат да влијаат на површинските води и почвите преку механизмите за истекување (Gloaguen & Passe, 2017; Kierczak et al., 2021). Овие емисии и честички можат да поминат значителни растојанија, а во зависност од насоката на ветерот и топографијата, може да таложат метали во земјоделските полиња и станбените области далеку подалеку од непосредниот индустриски отпечаток. Бидејќи Фероникели претставува еден од најголемите испуштачи на прашина натоварена со метал во регионот, неговото влијание мора да се признае кога се толкуваат аномалиите на Ni, Cr и Co во почвите што може да изгледаат далеку од самиот рудник, вклучувајќи ги и областите поблиску до Голеша.

Покрај индустриското рударство, природната геолошка позадина од ултрамафичните формации игра улога во зголемувањето на концентрациите на Ni, Cr, Co и Mg во почвите и седиментите на потокот (Gloaguen & Passe, 2017; Kierczak et al., 2021; Motswaiso et al., 2019). Природните атмосферски влијанија на перидотитите и серпентинитите произведуваат фини честички и растворени

метални јони кои можат да се мобилизираат со сезонски врнежи, ерозија на ветер и површинско истекување. Овој природен геохемиски придонес е особено значаен во централните ултрамафични појаси на Косово, каде што високите основни нивоа на Ni и Cr се вообичаени дури и во области со минимално антропогено влијание.

Интензивното физичко и хемиски атмосферски влијанија, особено во услови на сезонски врнежи, промовира: истекување на метали од корисен камен и латерити, транспорт на седименти богати со метали со површинско истекување и прераспределба на загадувачите надолу и во речните системи.

Овие процеси работат независно од индустриската активност, но може да го засилат сигналот за очигледна контаминација, особено за време на периоди со високи врнежи.

Земјоделските практики, употребата на: фосфатни ѓубрива, пестициди и дополнувања на почвата, може да внесат метали во трагови како Cd, Zn, Cu, Pb, а понекогаш и Ni, во земјоделските почви. Поради тоа, долгорочната земјоделска активност може да придонесе за контаминација на почвата што не е поврзана со операциите на рударство или топење.

Локалните извори како што се: согорувањето на јаглен, лигнит или дрво во домаќинството, емисиите од патниот сообраќај и абењето на сопирачките може да испуштаат честички што содржат Fe, Zn, Cu, Pb и други метали во атмосферата. Овие емисии придонесуваат за таложење во воздухот на почвите и вегетацијата, особено во близина на населените места и патните мрежи.

Хемијата на подземните води е под влијание на pH и редокс условите, карбонатниот пуфер, водата, времето на интеракција на карпите. Под редуцирачки или кисели услови, металите може да станат поподвижни, што доведува до зголемени концентрации во подземните води, независно од површинските индустриски инпути.

Како резултат на тоа, разликувањето на природното збогатување од антропогената контаминација може да биде предизвик.

Друг голем придонесувач е Меѓународниот аеродром Адем Јашари во Приштина, кој се наоѓа на само неколку километри од Магуре и Голеша. Аеродромите се глобално познати како значајни извори на загадувачи на животната средина, вклучувајќи јаглеводороди од согорување на воздухопловното гориво, протечено млазно гориво, мазира, хемикалии за одмрзнување, честички од гума од авионски гуми и честички од постојано полетување и слетување на авионот (Bendtsen et al., 2021; Masiol & Harrison, 2014). Емисиите од млазните мотори содржат тешки метали како што се Pb, Cd, Zn и траги Ni, додека истекувањето од тротоарите на аеродромите за време на дождови може да содржи PAH, гликоли, средства против мраз и суспендирани цврсти материи (Anna Maria Sulej-Suchomska et al., 2012; Sulej-Suchomska et al., 2021; Zhao et al., 2024). Поради близината на аеродромот и преовладувачките ветрови, таквите загадувачи може да се транспортираат кон блиските земјоделски површини и одводните канали, што влијае на квалитетот на почвата и водата, независно од било која рударска активност.

Понатаму, националниот автопат и поврзувачките регионални патишта претставуваат уште еден дифузен, но континуиран извор на контаминација. Интензивниот проток на сообраќај придонесува за загадување на почвата и водата преку таложење на честички од абеење на сопирачките и гумите богати со Zn, Cu, Pb и микропластика, истурање на масла и горива, ресуспензија на прашина од патот и емисии на NO_x и SO₂ (Azizov & Beketov, 2025; Constantin et al., 2020; Mierzyńska et al., 2024; Thorpe & Harrison, 2008).

За оптоварувањето на животната средина придонесуваат и други општински и земјоделски активности. Ѓубрива, пестициди и отпадоци од животинско потекло внесуваат хранливи материи, метали во трагови и органски загадувачи во почвите и блиските водотеци. Неформалните локации за депонирање отпад или неуправуваните депонии во руралните населби може да испуштат загадувачи, вклучувајќи Pb, Zn, Cu и јаглеводороди. Септичките системи и испуштањето отпадни води во селата создаваат локализираните зони на контаминација со нитрати, фосфати и патогени, што дополнително ја комплицира еколошката слика (Chahal et al., 2016).

Дополнително, други рударски операции, активни или напуштени, во регионот може да придонесат за метали преку прашина, ерозија на историски јаловина и интеракции на подземните води. Мали каменоломи, постројки за градежен материјал или поранешни индустриски локации, исто така, може да испуштаат честички или хемиски остатоци кои се распрснуваат во околината и потенцијално се преклопуваат со потписи за контаминација што му се припишуваат на Голеши.

Конечно, хидролошките и атмосферските процеси природно ги прераспределуваат загадувачите од повеќе извори. Сезонските поплави, ремобилизацијата на седиментот, флукуациите на подземните води и регионалните шеми на ветерот може да транспортираат честички што носат метал и растворени состојки од далечни извори кон областа Магура, Голеши. Овој меѓусебно поврзан систем значи дека условите на животната средина го одразуваат не само наследството од рударството Голеши, туку и комбинираното влијание на регионалните индустриски, земјоделски, инфраструктурни и природни процеси.

8 РЕПРЕЗЕНТАТИВНИ ТЕШКИ МЕТАЛИ И СОДРЖИНИ ЕЛЕМЕНТИ КАКО ЗАГАДУВАЧКИ ВО ИСПИТУВАНАТА ОБЛАСТ ГОЛЕШ

Ултрамафичниот масив Голеш претставува геохемиски сложена средина каде природно покачените концентрации на магнезиум и никел, богати минерали коегзистираат со антропогени загадувачи кои произлегуваат од историските рударски и индустриски активности. Геолошкиот состав на масивот, во комбинација со децениското ископување, транспортот на рудата, механичката обработка, користењето гориво и лошото управување со отпадот, создаде услови во кои низа тешки метали и придружни елементи може да бидат присутни во околните почви, седименти и водни патишта.

Меѓу нив, никелот, хромот, кобалтот и железото претставуваат доминантни елементи директно поврзани со ултрамафичните литологии и активностите за рударство на фероникел, додека олово, цинк и бакар се примарно поврзани со антропогени влезови.

Никелот е најкритичниот загадувач во областа Голеш поради неговото изобилство во латеритни силикатни руди и неговата покажана подвижност под специфични физичко-хемиски услови. Бројни студии покажуваат дека Ni добиен од ултрамафични терени може да стане биодостапен во почвите и водите, особено кога вредностите на pH се неутрални до малку кисели и се јавува органска комплексност (Brian J. Alloway, 2013; Petelka et al., 2019). Долготрајната изложеност на покачени концентрации на Ni претставува ризици за вегетацијата, почвените микроорганизми и здравјето на луѓето.

Хромот се јавува претежно во тривалентна форма (Cr (III)) во ултрамафичните карпи; сепак, оксидативните површински услови и антропогеното нарушување може да промовираат делумна конверзија во шествалентен хром (Cr(VI)), кој е многу токсичен и подвижен (Dermatas, 2017). Иако минерализацијата на сулфид е отсутна во Голеш, присуството на железни оксиди и фази на манган може да ги олесни трансформациите на хром предизвикани од редокс, особено во нарушените почви и одводните зони.

Кобалтот, иако е помалку изобилен од никелот, најчесто се поврзува со Ni, со латерити и железни оксиди. Неодамнешните еколошки проценки нагласуваат дека Co може да покаже значителна мобилност при променливи услови на редокс и може да се акумулира во земјоделските почви погодени од рударските активности (Srivastava et al., 2022). Поради тоа, неговото присуство во областа Голеш треба да се земе предвид при кумулативните проценки на ризикот.

Железото, иако само по себе не е токсично при типични еколошки концентрации, игра клучна индиректна улога со контролирање на адсорпцијата и ко-таложето на другите метали. Железните оксиди и хидроксиди делуваат како главни мијалници за Ni, Cr, Co, Pb и Zn, но исто така може да станат секундарни извори на контаминација кога ќе се променат условите за редокс (Vodyanitskii, 2010).

Геолошки, Голеш е составен од серпентинизирани ултрамафни карпи кои содржат MgO, Fe₂O₃/FeO, SiO₂ и минор Al₂O₃, со вени на магнезит збогатени со магнетит, лимонит, сидерит и серпентински фрагменти. Хемиските анализи на рудните материјали укажуваат на присуство на MgO (44-47%), SiO₂ (0,2-5,0%), CaO (0,2-1,5%) и R₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃ + FeO: 0,20-1,80 квалитационен, оптимален, оличен серпентин, доломит и железни оксиди (Ilich & Tošović, 1988). Овие минерални фази се карактеристични носители на никел, хром и кобалт како елементи во трагови во ултрамафичните терани. Така, дури и без антропогено влијание, геогената позадина на Голеш инхерентно содржи метали од еколошка грижа.

Меѓутоа, класификацијата на Голеш како „Жишка на животната средина контаминирана со тешки метали и нафтени производи“ од страна на Косовската агенција за заштита на животната средина (КЕРА, 2011) потврдува дека на локацијата е присутна и антропогена контаминација. На (GIZ, 2019) проценката документира значителни количини старо железо, 'рфосана машини, напуштена опрема и бројни тапани што содржат отпадни масла или неидентификувани хемиски остатоци расфрлани низ рудникот. Неколку од овие тапани протекоа, видливо контаминирајќи ја почвата. Загадувачите добиени од нафта (лубриканти, горива, хидраулични масла) може да содржат траги од Pb, Zn, Cu,

V и органски загадувачи, а нивното ослободување во животната средина го интензивира профилот на контаминација веќе под влијание на ултрамафичната геологија.

Антропогената контаминација во областа Голеш е тесно поврзана со историските и тековните индустриски активности, вклучувајќи ископување на отворен коп, транспорт на руда, операции на топење и несоодветно управување со отпадот. Овие активности внесуваат метали во животната средина во форми кои често се поподвижни и биодостапни од нивните геогени.

Оловото и цинкот не се примарни компоненти на рудите на фероникел, но често се откриваат во индустриските средини како нечистотии во горивата, лубрикантите, металните легури и градежните материјали. Нивното присуство во областа Голеш е веројатно поврзано со историска употреба на тешки машини, складирање гориво, отпадни масла и емисии од возила. Оловото е особено загажувачко поради неговата невротоксичност и упорност во почвите. Бакарот најчесто се внесува преку механичко абење на опрема, електрични инсталации и индустриски отпадни материјали. Додека Cu е суштински микронутриент, зголемените концентрации може негативно да влијаат на биотата на почвата и на водните организми (Tóth et al., 2016).

Контаминантите добиени од нафта идентификувани во областа Голеш дополнително ја зголемуваат сложеноста на патиштата за загадување. Маслата и лубрикантите може да дејствуваат како носители на метали во трагови и да го олеснат нивниот транспорт во почвата и подземните води. Покрај тоа, истовремената појава на јаглеводороди и метали може да ја зголеми еколошката токсичност преку синергистички ефекти (Z. Wang et al., 2021).

Емисиите на прашина генерирани историски од дупчење, минирање, дробење, проверка, пренесување и сообраќајот на возила дополнително придонесуваат за оптоварувањето на животната средина. Фините честички добиени од серпентин и железни оксиди се особено ефикасни во пренесувањето на трагите Ni, Cr, Co и Fe, кои можат да се наталожат на блиското земјоделско земјиште, вегетацијата и одводните канали. Отпадниот материјал создаден за време на

подготовката на рудата, кој историски се проценува на 40-50% од масата на суровината, може да содржи и фини ултрамафни честички и остатоци богати со железо, кои, кога се изложени на атмосферски влијанија, придонесуваат за постепено ослободување на металот (DG Environment, 2001).

Дополнителен потенцијал за контаминација произлегува од наследената подземна инфраструктура, вклучувајќи локомотиви, метални вагони, цевководи и подземен резервоар за вода од 450 m³ оставен на место по затворањето на рудникот. Како што овие материјали кородираат, тие можат да ослободат железо, лубриканти, метални фрагменти и придружни елементи во трагови во подповршината. Површинските инсталации, вклучително и деградираните места за складирање гориво и зоните за одржување, претставуваат слични ризици, особено кога се изложени на врнежи и површинско истекување (UNECE, 2022).

Хидролошките услови дополнително ја зголемуваат мобилноста на загадувачите. Мал поток што тече низ рударската област Голеша обезбедува природен транспортен пат за седименти и растворени материјали. За време на врнежите, истекувањето од изложените ултрамафични излети, депонии за отпад, почвите контаминирани со нафта и напуштената инфраструктура може да ги мобилизираат честичките што носат метал во системот за одводнување. Иако Голеша не обработува сулфидни руди, оксидативното атмосферско влијание на ултрамафичните минерали и железните оксиди сè уште може да ослободи траги Ni и Cr во површинските или подповршинските води, особено при флукуирачки услови на pH.

Накратко, репрезентативните тешки метали и придружните елементи кои предизвикуваат загриженост во областа Голеша вклучуваат: Геогени метали од ултрамафичните литологии: Ni, Cr, Co, Fe, Mg, Al, Si.

Антропогени метали и придружни елементи од рударските операции и отпад: Fe, Ni, Cr, Co, Pb, Zn, Cu, загадувачи добиени од нафта, лубриканти и резидуални процесни материјали.

Надворешни (не-Голеша) елементи кои придонесуваат од регионални извори: Pb, Zn, Cu, PAHs, честички.

Воспоставувањето на геохемиска основна линија за Ni, Cr, Co, Fe, Pb, Zn и Cu во почвите и водите е од суштинско значење за прецизно оценување на моменталниот статус на контаминација и идентификување на доминантните патишта кои влијаат на дистрибуцијата на металите низ пределот Голеш.

Почвите претставуваат примарен мијалник за тешки метали во областа Голеш. Акумулацијата на металот е под влијание на текстурата на почвата, содржината на органски материи, pH вредноста и близината до изворите на загадување. Студиите во слични ултрамафични средини за рударство покажуваат дека горниот слој на почвата во близина на капацитетите за рударство и топење често покажува концентрации на метали неколку пати повисоки од регионалните позадински вредности (Bislimi et al., 2021; He et al., 2025) . Во земјоделските области, ова предизвикува загриженост во врска со навлегувањето на културите и безбедноста на храната.

Површинските води што го одводнуваат Голешкиот масив функционираат како транспортни патишта за растворени метали и метали врзани со честички. Сезонските варијации во испуштањето и врнежите силно влијаат на концентрациите на металите, при што врвните вредности обично се забележани за време на настани со висок проток. Подземните води, исто така, може да бидат засегнати преку инфилтрација од контаминирани почви и депонии за отпад, особено кога фрактурата на ултрамафичната основна карпа обезбедува преференцијални патеки за проток (Cotruvo, 2017).

Иако сегашните емисии може да бидат пониски отколку за време на врвната индустриска активност, историското таложење прашина значително придонесе за збогатување на метали во почвите и седиментите. Фините честички збогатени со Ni, Cr и Fe можат да останат во животната средина со децении, постојано редистрибуирајќи ги металите преку процесите на ресуспензија и повторно таложење (Csavina et al., 2011) .

9 ИСТРАЖУВАЧКИ ДЕЛ

9.1 СТУДИСКО ПОДРАЧЈЕ

Областа на студијата се наоѓа во централниот дел на Република Косово и го опфаќа ултрамафичниот масив Голеш заедно со околниот рударски Fe–Ni и индустрискиот комплекс Фероникел. Овој регион претставува една од најважните металогени зони во Косово, која се карактеризира со значителни минерални наоѓалишта на никел, кобалт, магнезиум, хром и железо поврзани со ултрамафичните карпи.

Планината Голеш зафаќа површина од приближно 22,2 km² и припаѓа на централниот планински синџир на планините Каралева во Косово. Нејзиниот највисок врв достигнува 1019 m надморска височина, што го прави најистакнатата кота во централниот дел на земјата (Çavolli, 1997; Krasniqi et al., 2019).

Масивот Голеш се протега околу 7 km во должина и 4,5 km во ширина и се граничи со околните села: Санковц на запад, Харилак на североисток и Магура на југоисток.

Главните рударски и индустриски капацитети се наоѓаат во близина на селото Магура, во општина Липјан, приближно 3 километри западно од меѓународниот аеродром во Приштина. Наоѓањето на никел силикат Главица се наоѓа на околу 20 km југозападно од Приштина, на источната падина на ридот Главица во рамките на перидотитниот масив Голеш. Рудното тело се протега околу 1050 m во должина и зафаќа површина од околу 32 хектари (Bedri Durmishaj et al., 2014b; Ferat Rexhepi et al., 2012; Koliqi. A et al., 2016).



Слика 8 Предел на отворено рударство во ултрамафичниот масив Голеш

Figure 8 Open-pit mining landscape in the Golesh ultramafic massif

Депозитот на магнезит Голеш се наоѓа во овој ултрамафичен масив и зафаќа проценета површина од околу 15 km². Во регионалната геологија доминираат различни видови перидотит, со локално зачувани остатоци од атмосферска кора. Во јужниот дел, перидотитите се во контакт со формацијата на дијабазата и шертата, додека во источните делови на теренот се појавуваат изолирани терциерни формации. Доминантни литологии се харцбургитите и серпентинитите.

Областа Голеш има долга историја на рударско-металуршки активности. Главните наоѓалишта и индустриски операции поврзани со масивот вклучуваат: наоѓалишта на силикатни никел во Главица и Чикатова, наоѓалишта на хидротермални магнезити во близина на Магура, индустриски преработувачки комплекс Фероникел.

Истражувањето на никелот во регионот започна во 1961 година, а индустриската експлоатација продолжи неколку децении, произведувајќи значителни количини метал. Рудникот за магнезит првично работеше како отворен рудник, а подоцна како подземна операција, пред да биде затворен во 2002 година (H. S. Çadraku, 2022).

Соживот на природно метал, богати ултрамафни карпи и долгорочна индустриска активност создаде сложена геохемиска средина каде што и геогените и антропогените извори на метали влијаат на околните почви, води и вегетација.

Областа на проучување се карактеризира со континентална клима, со топли лета и студени зими типични за централно Косово. Просечна годишна температура: 7,2–12,8°C, јули: 24,3–37,4°C и во август: 21,4–37,1°C (ИННК, 2022)

Доминантниот правец на ветерот е од североисточен (СИ), додека северните ветрови се поретки: Просечни годишни врнежи: 597,6 mm, Максимални врнежи: август (34,9 mm) и минимални врнежи: февруари (4,0 mm).

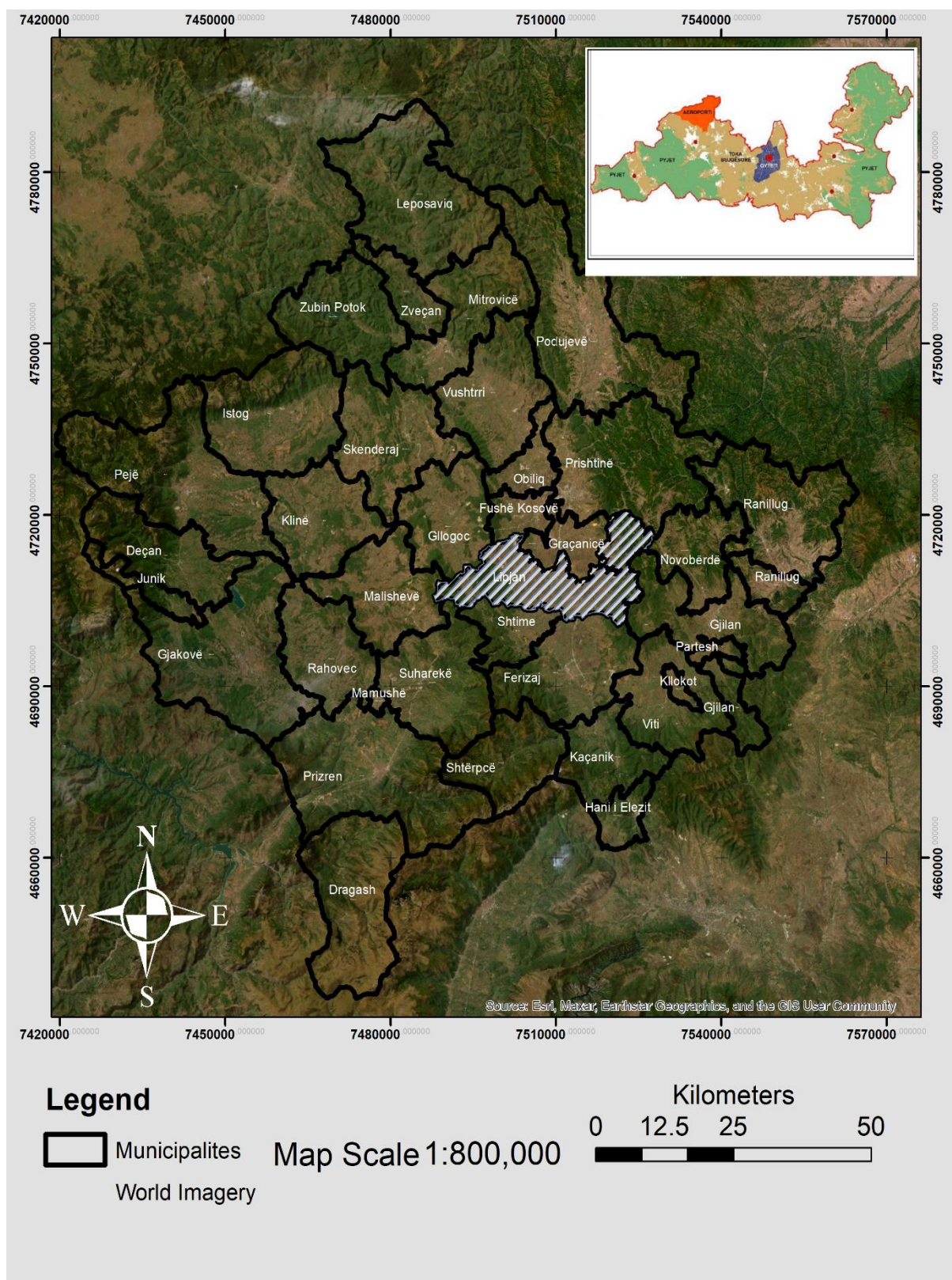
Овие климатски услови ја фаворизираат дисперзијата на ситните честички од прашина генерирани од рударските активности и јаловината, што го олеснува нивното таложење во почвите, површинските води и вегетацијата.

Областа на истражување вклучува три главни еколошки компоненти: површински почви околу индустриската зона и транспортни патишта на руда, површински води во областа на индустриското влијание и мовови како биоиндикатори за атмосферско загадување.

Интеграцијата на овие три еколошки матрици овозможува сеопфатна проценка на природните (геогени) и индустриските (антропогени) влијанија врз дистрибуцијата на тешки метали.

Земањето примероци беше спроведено систематски околу индустриската област Фероникел и масивот Голеш, вклучувајќи локации во близина на: капацитети за индустриска преработка, депонии за отпад, коридори за транспорт на руда и природни контролни локации оддалечени од индустриските извори.

Поради својата ултрамафична литологија, долготрајната историја на рударството и активната индустриска обработка, регионот Голеш Фероникел претставува соодветна природна лабораторија за проучување на однесувањето на тешките метали во почвите, водите, атмосферските биоиндикатори како што се мововите.



Слика 9 Локација на областа за проучување

Figure 9 Location of the Study Area

9.2 ПРИМЕРКИ

Програмата за земање примероци беше дизајнирана да го оцени влијанието врз животната средина на рударските и металуршките активности во ултрамафичниот масив Голеш и индустрискиот комплекс Фероникел. Мрежата за земање примероци беше воспоставена земајќи ги предвид главните еколошки и индустриски фактори кои ја контролираат дисперзијата и акумулацијата на потенцијално токсични елементи.

Статистичката обработка и интерпретацијата на добиените податоци е извршена со помош на специјализирани софтверски пакети. Описна статистика, корелација анализа и основна обработка на податоци беа спроведени со помош на Microsoft Excel. Напредни мултиваријантни статистички анализи, вклучувајќи Факторска анализа, Кластерна анализа и Анализа на главни компоненти (PCA), беа извршени со користење на софтверот PAST (верзија 4.11).

Дизајнот на решетката за земање примероци се засноваше на: локацијата на изворите на индустриско и рударско загадување, доминантната насока на ветерот, насоката на површинските и подземните води, геолошката дистрибуција на ултрамафичните карпи во масивот Голеш.

Во последната фаза од студијата беа собрани вкупно 225 примероци од животната средина од ултрамафичниот масив Голеш и околната индустриска област Фероникел. Кампањата за земање примероци беше дизајнирана да обезбеди сеопфатна проценка на дистрибуцијата на тешки метали во главните еколошки оддели: почва, вода и атмосферски биоиндикатори.

Вкупно 165 примероци почва беа собрани од различни локации низ подрачјето на истражување. Точките за земање мостри беа избрани според близината на индустриските активности, правците за транспорт на руда, местата за депонирање на отпадот и областите за контрола на позадината.

На секоја локација, примероците од почва беа собрани од површинскиот слој до длабочина од приближно 50 cm, со цел да се претстави активниот почвен хоризонт под влијание и на геогените и на антропогените фактори. Секој примерок имаше просечна маса од приближно 1 kg.

Собрани се вкупно 30 примероци вода од површинските водни текови во областа на проучување. Локациите за земање примероци вклучуваа сезонски потоци, канали за одводнување и други површински водни тела потенцијално под влијание на рударските и индустриските активности.

На секоја точка на земање примероци, приближно 1 литар вода беше собран во чисти полиетиленски шишиња. Шишињата беа претходно исплакнати со земената вода пред конечното полнење за да се избегне контаминација.

Покрај почвата и водата, собрани се 30 примероци од мов како биоиндикатори за атмосферското загадување. Избраниот вид беше *Homalothecium lutescens*, мов широко препознатлив по неговата способност да акумулира тешки метали директно од атмосферското таложење.

Секој примерок од мов беше собран од области покриени со природна трева во истражуваниот регион. Приближно 1 кг материјал од мов беше собран на секоја точка на земање мостри. Примероците беа внимателно отстранети со употреба на чисти алатки за да се избегне контаминација, беа ставени во хартиени кеси, етикетирани и транспортирани во лабораторија за понатамошна подготовка и анализа.

Вкупниот број на собрани примероци во последната фаза од студијата беше:

165 примероци почва (приближно по 1 кг, од длабочина од 0-50 см),

30 примероци од површинска вода (приближно по 1 L),

30 примероци од мов (*Homalothecium lutescens*, приближно 1 kg секој).

Овој интегриран пристап за земање примероци овозможи проценка на повеќе одделенија на дистрибуцијата на тешки метали и обезбеди сигурна основа за проценка на нивоата на геогена позадина и антропогените влијанија во областа Голеш-Фероникел.

9.2.1 Земање мостри од почва

На сите места за земање мостри каде што беше планирано земање примероци на терен, примероците беа транспортирани во лабораторија, каде што беше применета стандардна подготовка и аналитичка процедура.

Целта на оваа постапка беше да се обезбедат репрезентативни, хомогени и без контаминација примероци пред хемиската анализа, секој примерок од почва беше ставен во чиста патент кеса. Секој примерок беше означен со: идентификациски број на примерокот, географски координати (X, Y, Z), датум на земање примероци и опис на локацијата на терен. Сите релевантни податоци беа евидентирани во теренски тетратки и дигитални дневници со помош на ГПС опрема, обезбедувајќи следливост на секој примерок од теренот до лабораторијата.

По транспортот во лабораторија, примероците поминаа низ низа подготвителни чекори: примероците од почвата беа сушени на амбиентална температура приближно две недели, дозволувајќи им на влагата да испарува природно без промена на хемискиот состав. Непочвените компоненти како што се камењата, корените и органските остатоци беа отстранети рачно. Скршените примероци беа просеани низ мрежа од 63 μm за да се добие фина фракција погодна за геохемиска анализа. Оваа фина фракција најчесто се користи во еколошките студии бидејќи подобро ги рефлектира процесите на збогатување на металите (Kastrati et al., 2024).



Слика 10 Сушење на примероци

Figure 10 Drying of samples



Слика 11 Мелење на примероци

Figure 11 Grinding of samples

Хемиската анализа на примероците од почвата беше спроведена во три аналитички фази, во различни акредитирани лаборатории, со примена на техники на индуктивно споена плазма.

Фаза I – ICP-MS анализа (почеток на 2024 година)

Во првата фаза од студијата, 30 примероци од почва беа испратени на анализа со помош на индуктивно поврзана плазма масена спектрометрија (ICP-MS) и беа

анализирани 63 елементи. Оваа фаза служеше како прелиминарен геохемиски скрининг за да се процени севкупниот елементарен состав на почвите.

Фаза II - ICP-OES анализа во ActaLab, Канада (почетокот на 2025 година)

Во втората фаза, 65 примероци од почва беа испратени во ActaLab, Канада, за анализа со користење на индуктивно поврзана плазма оптичка емисиона спектрометрија (ICP-OES). Број на анализирани елементи: 38 елементи.

Пред анализата, примероците беа дигестирани со помош на раствор од аква регија, мешавина од концентрирана хлороводородна киселина (HCl) и азотна киселина (HNO₃), вообичаено користени во геохемијата на животната средина за делумно варење на почвите и екстракција на метални фракции достапни во околината.

Фаза III – ICP-MS анализа во UNILAB, Штип (2025)

Во завршна фаза беа анализирани 135 примероци почва во лабораторијата УНИЛАБ во Штип со помош на ICP-MS. Број на анализирани елементи: 41 елемент.

Примероците биле подложени на киселинско варење пред анализата. Процедурата за варење вклучуваше: третман со мешавина од концентрирани киселини, обично HNO₃ и HCl, загревање под контролирани услови за растворање на фазите што содржат метал, филтрирање и разредување до стандарден волумен и внесување на растворот во инструментот ICP-MS за одредување на елементите.

ICP-MS беше избран за: многу ниски ограничувања за откривање, висока чувствителност за елементи во трагови, способност за повеќеелементна анализа во едно тестирање.

Аналитички принципи

И ICP-MS и ICP-OES се засноваат на генерирање на плазма со висока температура (приближно 6000–10,000 K), која ги атомизира и јонизира елементите присутни во растворот на примерокот.

ICP-MS детектира јони врз основа на нивниот сооднос маса-полнење, овозможувајќи анализа на траги и ултра-траги.

Тефлонските садови беа ставени на решетка и вметнати во систем за варење со помош на микробранова печка (модел MARS 5, CEM Corporation). Процесот на минерализација беше спроведен на максимална температура од 180 °C. По минерализацијата, дигестираните примероци беа анализирани со помош на индуктивно поврзан плазма масен спектрометар (ICP-MS), модел 7850, произведен од Agilent Technologies. Анализите се направени во лабораторијата УНИЛАБ, Земјоделски факултет, Универзитетот во Штип.

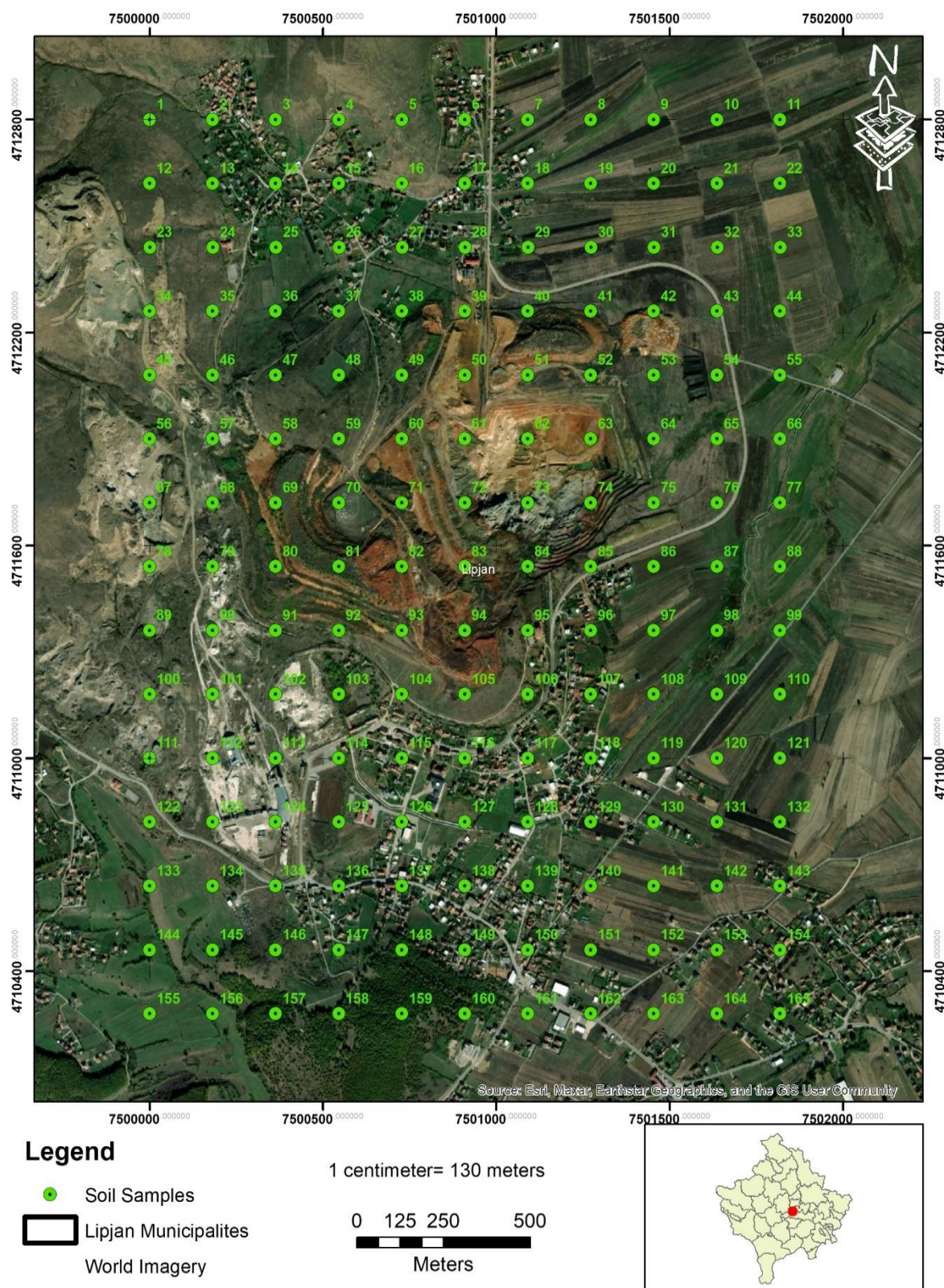
Претходно подготвените фрагменти од примерокот беа анализирани со помош на аналитичкиот инструмент Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), модел 7850, произведен од Agilent Technologies.

ICP-OES ги мери оптичките емисиони спектри произведени од возбудени атоми, погодни за главни и помали елементи.

Најмоќната дигестија се користи во геохемиска анализа и користи хлороводородна, азотна, перхлорна и флуороводородна киселина.

ACTALABS Ancaster, Ontario, L9G 4V5 Canada.

На слика 12 се претставени вкупно 165 локации за земање примероци од почвата во регионот Голеш. Просторната дистрибуција на точките за земање примероци обезбедува сеопфатна покриеност на областа на проучување, овозможувајќи детална проценка на геохемијата на почвата и шемите на потенцијална контаминација.



Слика 12 Карта на локации за земање примероци од почва

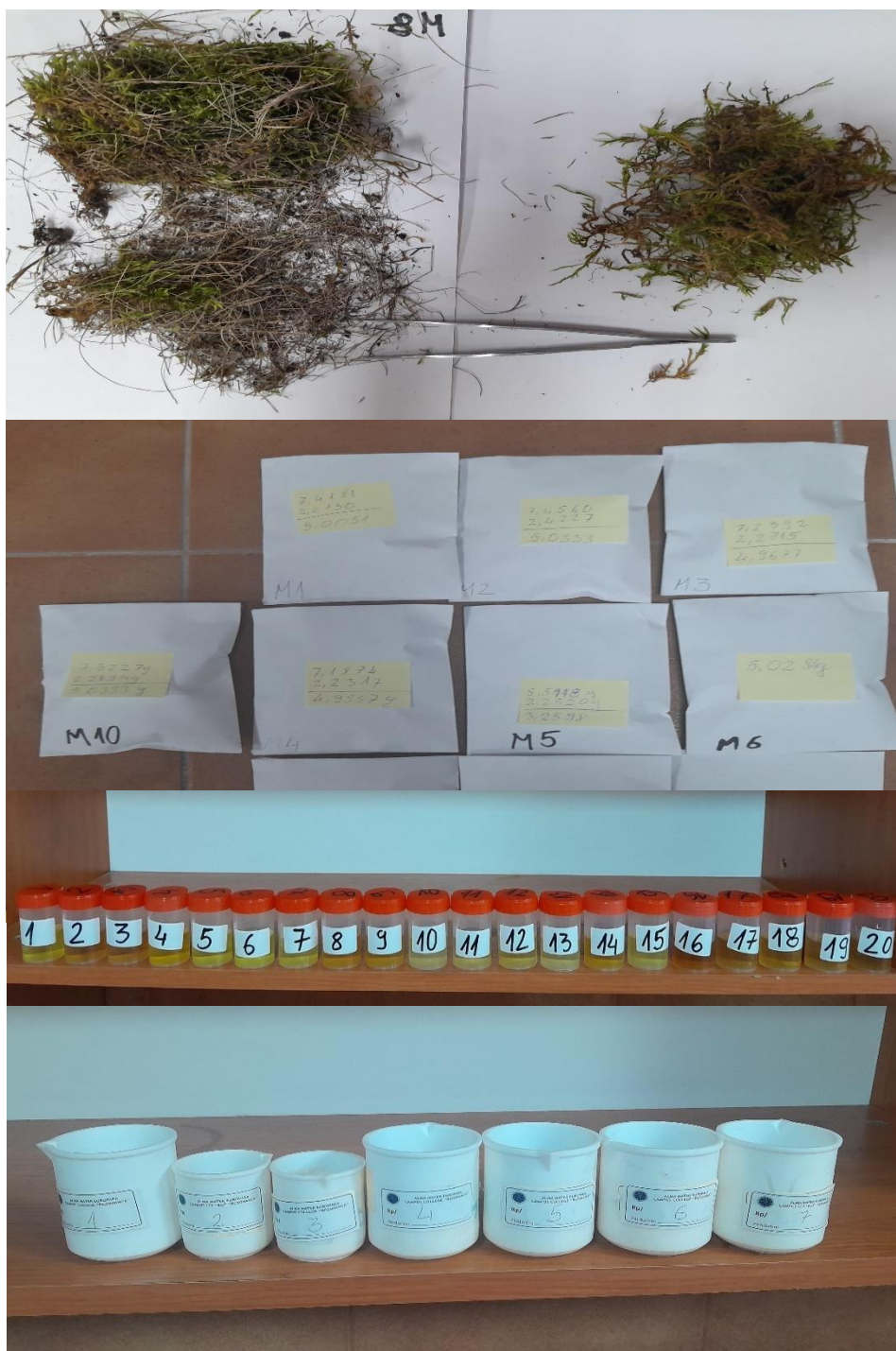
Figure 12 Map of Soil Sampling Locations

9.2.2 Земање примероци од мов

Еден од видовите бриофити широко признат како биоиндикатор за загадување со тешки метали е *Homalothecium lutescens* (фамилија *Brachytheciaceae*), кој е вообичаен во умерените региони на Европа. Овој мов акумулира метали како Pb, Cd, Zn и Cu директно од атмосферата, прашината и, во помала мера, од подлогата, што го прави ефикасен биомонитор (Quyet et al., 2021). Морфолошки, формира бледо до жолто-зелени душеци, со раширени или нагорни стебла прикачени на подлоги како трева, карпи или почва. Неговите гранки се релативно дебели (1-2 мм) и често се закривуваат кога се суви, додека ланцетните листови се приближно 2,5-3 мм и се стеснуваат до ситна точка. Способноста на *H. lutescens* да апсорбира загадувачи главно преку лисјата, наместо преку вистинските корени, ја нагласува неговата чувствителност на атмосферското таложење и ја поддржува неговата вредност за долгорочни програми за следење.

Земањето примероци првично беше спроведено со собирање на 10 примероци од *Homalothecium lutescens* за анализа со ICP-MS, кои беа испратени во UNILAB (Штип). Дополнително, 18 примероци од мов беа анализирани со ICP-OES во лабораторијата на Факултетот за земјоделство и ветеринарна медицина.

Примероците од мов на *Homalothecium lutescens* беа собрани и идентификувани од живеалиштата на пасиштата во регионот Голеш, Косово, за време на кампањата за земање примероци спроведена од август до октомври 2024/25 година, при што сите примероци беа собрани од земја. Локациите за земање примероци беа избрани врз основа на присуството и идентификацијата на целните видови низ различни микро-области. Примероците беа собрани со пластична шпатула и ставени во хартиени кеси за транспорт до лабораторијата; приближно 1 литар материјал од мов беше собран по точка на земање мостри. Протоколот за земање примероци ги следеше европските насоки за земање примероци од мов (Harmens, 2009).



Слика 13 Собирање на мов и подготовка за лабораторија

Figure 13 Collection of mosses and preparation for the laboratory

Пред хемиската анализа, примероците од мов беа подложени на физички предтретман и хомогенизација. Тие се чуваа 5-7 дена на амбиентална

температура (20-25 °C) пред чистење, за да се обезбеди униформа обработка. По сушењето на собна температура, примероците беа подготвени за варење.

Дигестијата на примерокот следеше методот EPA 3052 (Remeteiová et al., 2020). Точно 0,5 g од секој примерок беше измерен со точност од 0,001 g со помош на аналитичка вага и пренесен во садови за варење на тефлон. Потоа се додадени 2 mL водород пероксид (H_2O_2) и 5 mL азотна киселина (HNO_3 , 63%) (Balabanova et al., 2010, 2014). Садовите беа поставени на решетка и вметнати во систем за варење со помош на микробранова печка (MARS 5, CEM Corporation). Минерализацијата беше извршена на максимална температура од 180 °C.

По варењето, растворите беа анализирани со помош на инструмент ICP-MS (Agilent 7850, Agilent Technologies). Анализите се направени на УНИЛАБ, Земјоделски факултет, Земјоделски универзитет, Штип.

Валидацијата на методот вклучуваше евалуација на клучните параметри за изведба како што се LOD, LOQ, линеарност, репродуктивност, точност, прецизност, опсег на работа и несигурност во мерењето, поддржани со сертифицирани стандарди и референтни материјали.

Постапката за калибрација ги користеше следниве стандарди:

- Стандарди за калибрација на ICP (100 mg/L) од Agilent, кои содржат Sb, As, Be, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, Ti, V и Zn;
- Стандард за калибрација на ICP (1000 mg/L) од Agilent, вклучувајќи Al, Ba, Bi, B, Cd, Ca, V, Cr, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Ag, Na, Sr, Tl и Zn.

Оптимизацијата на инструментот беше изведена со помош на решенија PA Tuning, а точноста беше потврдена со помош на сертифицираниот референтен материјал BCR-060 (*Lagarosiphon major*), потврдувајќи дека методот ICP-MS е сигурен и репродуктивен.

Sample preparation protocol (Faculty of Agriculture & Veterinary Medicine, University of Prishtina ICP-OES/ICP-AES route).

За сетот примероци од мов обработени во лабораторијата на Земјоделски и ветеринарен факултет, протоколот за подготовка беше следен. По отстранувањето на другите растенија, лисја, гранчиња и други материјали, примероците од мов беа рачно мелени со помош на ракавици и потоа се сушеа на 40 °C 48 часа. Дигестијата беше изведена во микробрановиот систем користејќи го пристапот на влажно варење.

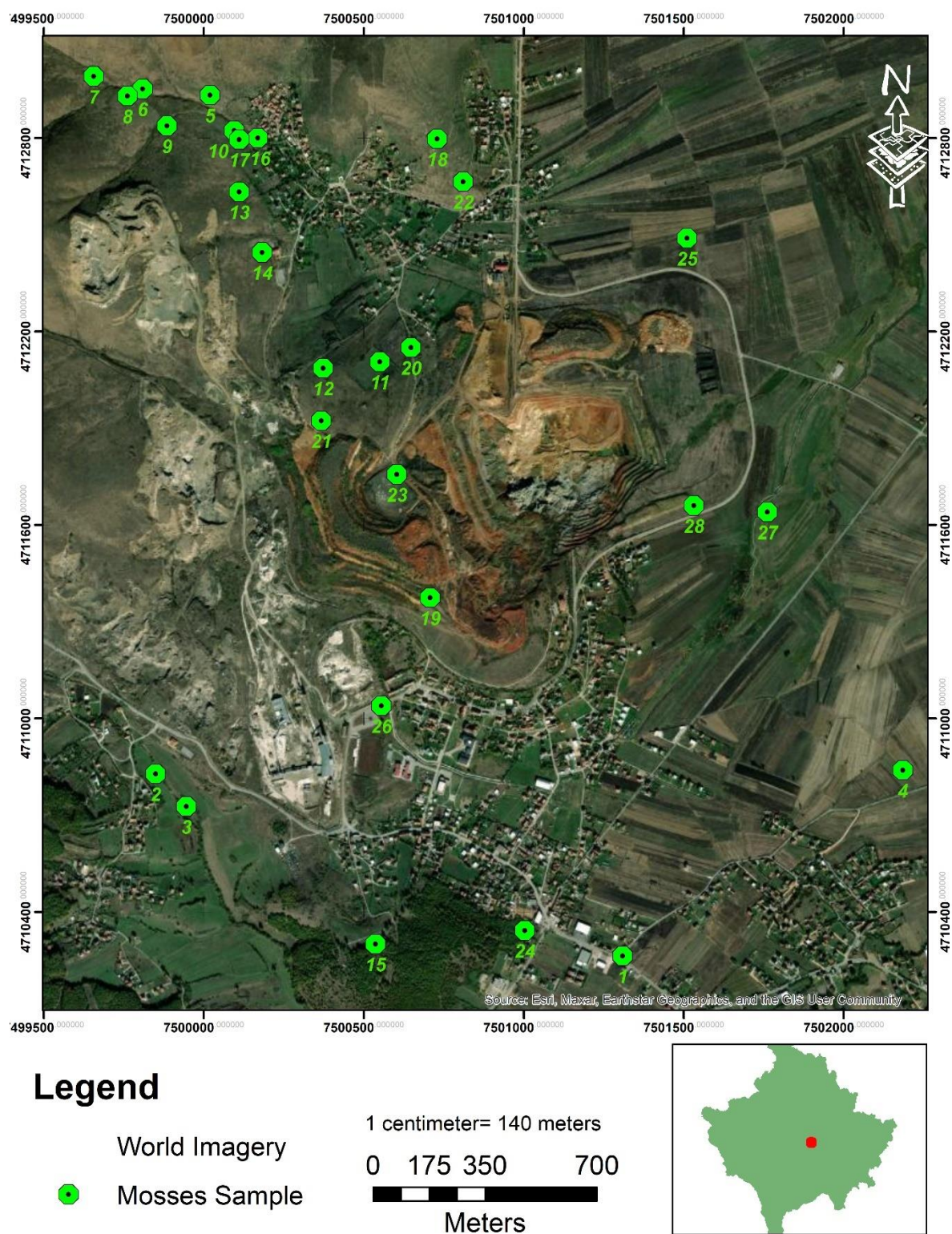
Маса од 0,5 g од еден вид мов беше ставена во тефлонска цевка. Поважно, немаше мешање на видовите мов во поединечните точки за земање примероци (иако три вида беа собрани низ пошироката област на проучување). Во секоја епрувета се додадени 7 mL азотна киселина и 2,5 mL водород пероксид. Смесата беше оставена да реагира 10 минути за да се овозможи првичните реакции да продолжат и гасовите да се ослободат, намалувајќи го акумулацијата на притисокот за време на варењето во микробранова печка.

Тефлонските цевки потоа беа дигестирани во микробрановиот систем (Analytic Jena TOPwave) користејќи ја следната температурна програма: 5 мин до 170 °C, 10 мин. задржување на 170 °C, 1 мин до 200 °C, 15 мин. задржување на 200 °C, 1 мин. до 50 °C и 2 мин. По варењето, растворот беа филтрирани, префрлени во пластични колби од 25 ml, разредена до волумен со редистилирана вода и предадени на елементарна анализа.

Сите употребени реагенси беа со аналитичка оценка или подобра, вклучувајќи азотна киселина (чиста трага, Мерк, Германија) и водород пероксид (стр., Мерк, Германија). За подготовка на сите раствори се користеше редистилирана вода. Стандардните раствори беа приготвени со разредување на основни раствори од 1000 mg/L (стандард со повеќе елементи 11355-ICP).

Со користење на ICP-AES и ICP-MS беа утврдени вкупно 22 елементи: As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V и Zn. ICP-AES (Varian, модел 715ES) се користеше за определување на Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, P, Sr, V и Zn. Обезбедување квалитет/контрола на квалитет (QA/QC) беше извршено со користење на стандардниот метод на додавање, при што се добиваат поврати во опсег од 98,5–101,2% за истражуваните елементи

од ICP-AES. Слика 16 прикажува вкупно 28 локации за земање примероци од мов во рамките на истражуваната област. Распределбата на овие точки за земање мостри овозможува евалуација на атмосферското таложење и акумулација на елементи во мов како биоиндикатор за загадување на животната средина во регионот Голеш.



Слика 14 Карта на локации за земање примероци од мов

Figure 14 Map of Moss Sampling Locations

9.2.3 Земање мостри од вода

Беше спроведено земање мостри од вода за да се процени влијанието на рударските и индустриските активности врз површинските и подземните води во областа Голеш, Фероникел. Местата за земање примероци беа избрани на: површински и сезонски потоци, одводни канали во близина на индустриските области и контролни точки најоддалечени од индустриските извори. Општите процедури за собирање/складирање/транспорт беа засновани на упатствата од серијата ISO 5667 за земање примероци на вода (ISO-5667, 2020).

Примероците беа собрани во специјални полиетиленски шишиња од 1 dm³ (1 L), исчистени и претходно кондиционирани, минимизирајќи ја контаминацијата. На терен, секое шише беше исплакнато 2-3 пати со вода од местото на земање мостри пред конечното полнење (стандардна практика за да се избегне контаминација од контејнерите) (Gashi et al., 2020).

Водата беше собрана првенствено од површинскиот слој на потокот (на пр., ~ 10-15 cm под површината кога е можно), избегнувајќи нарушување на седиментот. Секоја точка беше снимена со GPS, а шишињата беа означени со: број на примерок, координати (X, Y, Z) и датум.

За одредување на растворени метали, примероците беа филтрирани во лабораторија преку мембрански филтер од 0,45 µm пред зачувување на киселина (практика широко користена во мониторингот за одвојување на растворената фракција од честичките) (K.E. Jarvis, 1992).



Слика 15 Собирање на вода и подготовка за лабораторија

Figure 15 Collection of water and preparation for laboratory

Веднаш по собирањето (и по филтрацијата), примероците беа закиселени со ултрачист HNO_3 до $\text{pH} < 2$, за да се минимизира адсорпцијата на металот во сидовите на садот и да се одржи стабилноста на анализот до лабораториска анализа. Ова е стандардна практика опишана во Стандардни методи (APHA) и други аналитички упатства (Actalabs, 2025).

Зачуваните примероци беа складирани и транспортирани на ниски температури (на пр. во ладилни кутии), според општите барања за складирање/транспорт на ISO 5667.

Фаза I – Година 2024 (ICP-MS, Actlabs, Канада)

Во првата фаза од истражувањето (2024) беа избрани 12 примероци вода и испратени на анализа. Примероците беа закиселени до $\text{pH} < 2$ според стандардот и беа испратени во ACTLABS (Анкастер, Онтарио, Канада), каде што 63 елементи беа анализирани со ICP-MS.

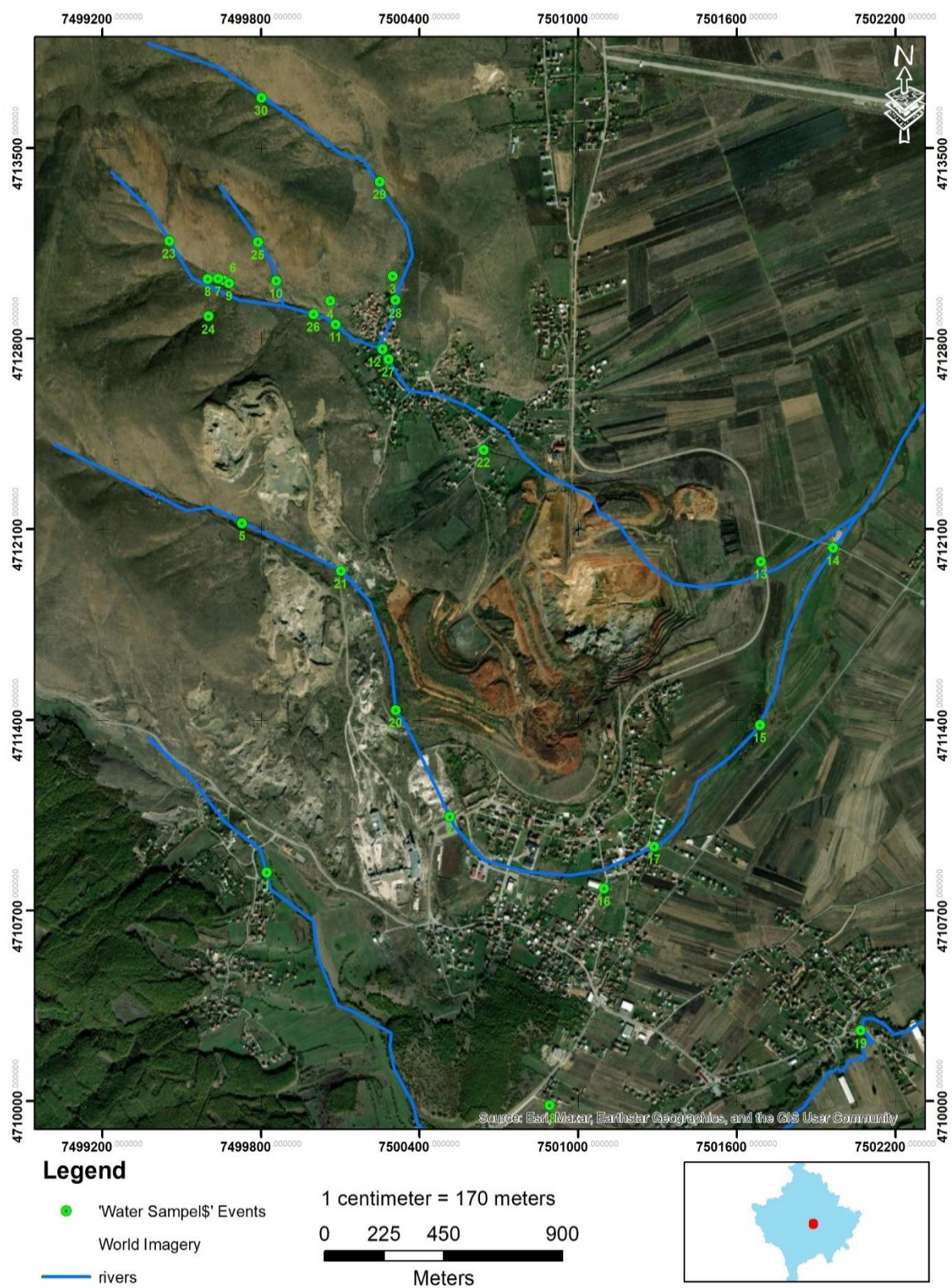
Actlabs известува дека за одредени како примени пакувања вода, се вршат анализи на фракцијата на супернатантот и примероците се закиселуваат до $\text{pH} < 2$. За контрола на квалитетот, лабораториите од овој тип обично користат празни места, стандарди и дупликати во аналитички серии (пристап за QA/QC опишан во нивните услуги).

Фаза II – средината на 2025 година (ICP-OES, Земјоделски и ветеринарен факултет Универзитет во Приштина)

Во втората фаза (средината на 2025 година), 30 примероци вода беа анализирани со ICP-OES на Земјоделскиот и ветеринарниот факултет. Примероците беа подготвени/конзервирани со киселина (HNO_3 , $\text{pH} < 2$) и беа анализирани 22 елементи. Основните правила за закиселување за зачувување на металите во вода и минимизирање на загубите (адсорпција) се дефинирани во упатствата како што се APHA стандардните методи и практиките на методите на ICP.

Слика 16 ја илустрира просторната распределба на 30 локации за земање мостри на вода во рамките на истражуваната област. Презентирани се вкупно

точки за земање мостри кои ги опфаќаат клучните површински водни тела во регионот Голеш. Мрежата за земање примероци е дизајнирана да ги опфати варијациите во квалитетот на водата и да го процени влијанието на природните геолошки фактори и потенцијалните антропогени активности, особено рударските и индустриските процеси, врз хемискиот состав на водата.



Слика 16 Карта на локации за земање примероци на вода

Figure 16 Map of Water Sampling Locations

10 РЕЗУЛТАТИ

10.1 Почва

10.1.1 Статистичка анализа на примероци од почва анализирани со ICP-MS

Описна статистичка анализа за 41 хемиски елемент анализирани во 150 примероци почва беа анализирани со ICP-MS од областа на испитување се прикажани во Табела 2. Статистичките параметри вклучуваат минимална вредност (Min), максимална вредност (Max), аритметичка средина (X), коригирана средна вредност (X(BC)), стандардна грешка (SE), варијанса (VME) (5), проценти P75), искривување (A), куртоза (K), геометриска средина (GM) и коефициент на варијација (CV). Овие индикатори се користат за проценка на статистичката дистрибуција, варијабилноста и хетерогеноста на концентрациите на елементите во почвата. Статистичката анализа покажува дека во геохемискиот состав на почвата доминираат главните литогени елементи како што се Fe, Al, Mg, Ca и K, кои исто така претставуваат највисоки просечни концентрации во споредба со другите елементи. Просечните вредности за Fe (40749,62), Al (26890,93) и Mg (20111,47) јасно го покажуваат влијанието на геолошката подлога во областа на проучување. Овие елементи се типични за ултрамафичните и серпентинитни карпи, кои се карактеризираат со висока содржина на минерали на железо и магнезиум. Поради оваа причина, нивното присуство во високи концентрации се смета главно за природно потекло и е поврзано со процесите на формирање на почвата на овие литологии.

Покрај главните елементи, некои елементи во трагови се исто така присутни во релативно високи концентрации, особено Ni, Cr и Mn. Просечната вредност на Ni (1129,81) и Cr (368,29) е карактеристична за ултрамафичните средини, бидејќи овие елементи се тесно поврзани со минералите што содржат никел и хром. Многу високата максимална вредност на Ni (14602) и Cr (3224,5) укажува на присуство на геохемиски аномалии на некои специфични локации за земање мостри. Овие вредности може да се поврзани со природната минерализација на истражуваното подрачје, но може да го одразуваат и влијанието на рударските и индустриските активности кои историски се случувале во овој регион.

Регионалните студии покажуваат дека концентрациите на елементи во трагови во почвата често се контролирани од два главни фактори: геолошкиот состав на подлогата и антропогени индустриски и рударски активности (Manojlović & Singh, 2012; Spahić et al., 2018; Stafilov, Šajn, & Alijagić, 2024).

Другите потенцијално токсични елементи како што се Pb, Zn, Cu и Cd имаат пониски просечни концентрации, но релативно високи максимални вредности во некои примероци. На пример, Pb достигнува максимална вредност од 155,20, додека Zn достигнува 509, што укажува на нерамномерна распределба на овие елементи во околината. Ова може да биде резултат на влијанието на антропогени активности како што се преработка на руда, индустриски емисии и атмосферско таложење на метална прашина (Arias-Navarro et al., 2024).

Анализата на коефициентот на варијација (CV) покажува значителна варијабилност за многу елементи. Елементите како Bi (670,97%), Sr (418,28%), Sb (345,36%), B (329,00%) и Mo (297,27%) претставуваат многу високи вредности на CV, што укажува на многу хетерогена дистрибуција на нив во областа на проучување. Високата варијабилност сугерира присуство на локализирани геохемиски извори или влијание на човечки активности кои можеби доведоа до акумулација на овие елементи на некои специфични локации.

Исто така, вредностите на асиметрија (A) и куртоза (K) покажуваат дека повеќето елементи не следат нормална статистичка дистрибуција. Високите вредности на овие параметри за елементи како Bi, Be, Mo, Sb и Cd укажуваат на присуство на некои многу високи екстремни вредности, кои влијаат на статистичката дистрибуција на податоците. Ова е типично за геохемиските студии на почвата, каде концентрациите на елементите често се контролирани од локални фактори како што се минералошкиот состав на карпите и антропогените активности.

Генерално, статистичките резултати покажуваат дека врз геохемискиот состав на почвата во истражуваното подрачје влијае комбинација на природни (литогени) и антропогени фактори. Елементите Fe, Al, Mg, Ca и K главно го рефлектираат геолошкиот состав на подлогата, додека високата варијабилност

на елементите како Ni, Cr, Pb, Zn и Cd може да се поврзе со рударските и индустриските процеси што се случиле во овој регион.

Споредбата на резултатите од оваа студија со податоците од Србија, Црна Гора, Северна Македонија и Албанија покажува дека дистрибуцијата на елементи во трагови во областа на проучување следи слични геохемиски обрасци како оние пријавени во регионот на Западен Балкан (Bani et al., 2024). Во повеќето случаи, концентрациите на елементите се контролирани од литолошкиот состав на подлогата и педогените процеси, додека антропогените влијанија се главно локални и поврзани со индустриски и рударски активности.

Табела 2 Описна статистика на концентрациите на почвените елементи (mg/kg, n=150)

Table 2 Descriptive Statistics of Soil Element Concentrations (mg/kg, n=150)

	N	Min	Max	X	X(BC)	SE	V	SD	MED	P25	P75	A	K	CV (%)
Li	150	0.00	44.50	1303.07	8.69	0.64	61.96	7.87	6.40	3.08	12.13	1.85	4.70	90.61
Be	150	0.10	90.90	174.05	1.16	0.62	57.36	7.57	0.12	0.10	0.31	11.40	134.84	652.72
B	150	1.00	735.80	3841.70	25.61	6.88	7099.95	84.26	5.80	1.00	13.93	6.38	45.31	329.00
Na	150	0.01	5873.00	197713.50	1318.09	124.57	2327588.00	1525.64	751.00	100.00	2284.75	1.15	0.22	115.75
Mg	150	0.35	239285.00	3016721.00	20111.47	2761.05	1143507000.00	33815.78	6149.00	100.00	25454.50	3.26	14.17	168.14
Al	150	0.08	140892.00	4033639.00	26890.93	2647.91	1051712000.00	32430.11	14490.00	100.00	46491.25	1.34	1.25	120.60
P	150	0.01	4873.00	52896.22	352.64	42.76	274300.60	523.74	267.00	12.83	471.00	5.33	39.88	148.52
S	150	0.25	4090.00	94966.28	633.11	86.31	1117399.00	1057.07	266.00	100.00	454.25	2.17	3.37	166.97
K	150	0.02	16609.00	535779.90	3571.87	298.60	13374640.00	3657.14	2809.50	100.00	5695.25	1.06	0.77	102.39
Ca	150	0.13	75289.00	511638.70	3410.93	559.90	47023340.00	6857.36	2301.00	100.00	4364.75	8.05	81.81	201.04
Sc	150	0.10	150.30	2113.20	14.09	1.54	354.65	18.83	8.10	4.48	18.53	4.18	23.44	133.68
Ti	150	0.00	5895.00	184568.50	1230.46	113.55	1934154.00	1390.74	776.50	0.10	2087.25	1.23	1.01	113.03
V	150	0.10	218.00	8812.10	58.75	3.76	2119.58	46.04	49.95	26.45	79.83	1.19	1.56	78.37
Cr	150	0.10	3224.50	55243.20	368.29	41.79	261975.80	511.84	237.50	105.00	425.25	3.39	13.50	138.98
Mn	150	0.00	6381.70	131793.50	878.62	73.48	809985.70	899.99	703.00	210.75	1210.25	2.38	9.71	102.43
Fe	150	1.00	595195.00	6112443.00	40749.62	5570.37	4654344000.00	68222.75	24615.00	7.33	49353.75	4.83	32.01	167.42
Co	150	0.10	634.00	11572.70	77.15	7.48	8385.09	91.57	47.30	19.30	108.25	2.89	12.04	118.69
Ni	150	0.10	14602.00	169471.20	1129.81	141.56	3006056.00	1733.80	614.00	169.75	1432.33	4.51	28.05	153.46
Cu	150	0.10	147.00	3059.70	20.40	1.69	428.55	20.70	15.95	8.03	27.23	3.07	14.57	101.49
Zn	150	0.10	509.00	9362.20	62.41	5.20	4057.48	63.70	50.35	26.90	76.00	3.27	17.09	102.06
Ga	150	0.10	24.10	697.26	4.65	0.38	21.30	4.62	3.46	1.20	6.43	1.61	2.93	99.28
Ge	150	0.02	2.90	58.18	0.39	0.03	0.18	0.42	0.30	0.16	0.46	3.64	16.37	108.47
As	150	0.00	146.00	1790.60	11.94	1.72	442.27	21.03	6.70	3.35	10.93	4.29	20.68	176.17
Se	150	0.10	344.00	5109.18	34.06	5.21	4064.57	63.75	2.40	0.10	40.85	2.51	6.75	187.17
Rb	150	0.10	111.20	4477.63	29.85	2.12	672.54	25.93	25.95	9.08	42.52	1.12	0.83	86.88

Sr	150	0.10	4750.32	24988.11	166.59	56.89	485529.10	696.80	23.55	7.30	40.65	5.29	27.83	418.28
Y	150	0.10	30.20	1148.02	7.65	0.56	47.43	6.89	5.85	1.87	11.76	1.11	0.94	89.98
Mo	150	0.09	67.90	329.07	2.19	0.53	42.53	6.52	0.74	0.40	1.51	7.72	71.44	297.27
Ag	150	0.02	0.95	25.31	0.17	0.01	0.02	0.14	0.10	0.10	0.20	2.88	10.14	81.43
Cd	150	0.07	12.73	92.18	0.61	0.11	1.72	1.31	0.19	0.10	0.50	6.25	51.16	213.31
Sn	150	0.10	41.60	352.65	2.35	0.43	27.41	5.24	1.11	0.34	2.09	5.53	35.21	222.71
Sb	150	0.04	20.40	86.73	0.58	0.16	3.99	2.00	0.26	0.10	0.40	8.30	74.30	345.36
Cs	150	0.09	11.60	355.05	2.37	0.18	4.63	2.15	1.80	0.79	3.30	1.44	2.21	90.94
Ba	150	0.10	697.00	20790.80	138.61	9.82	14459.73	120.25	110.30	56.43	191.00	1.63	3.75	86.76
CE	150	0.10	168.40	5863.15	39.09	2.86	1227.12	35.03	28.50	10.48	64.38	0.96	0.53	89.62
TI	150	0.02	6.60	58.92	0.39	0.07	0.81	0.90	0.13	0.10	0.29	4.91	26.02	228.61
Pb	150	0.10	155.20	4555.00	30.37	2.30	791.60	28.14	20.10	11.28	46.70	1.57	3.51	92.65
Bi	150	0.02	31.32	56.97	0.38	0.21	6.49	2.55	0.10	0.10	0.21	12.17	148.77	670.97
Th	150	0.10	24.06	899.01	5.99	0.45	30.35	5.51	4.35	1.48	9.40	1.11	0.76	91.91
U	150	0.03	4.10	131.50	0.88	0.07	0.65	0.81	0.69	0.20	1.12	1.45	2.30	92.30
W	86	0.10	1.93	46.32	0.54	0.05	0.19	0.44	0.41	0.20	0.74	1.22	1.31	80.92

(N – број на примероци; Мин – минимална вредност; Макс – максимална вредност; X – збир; X(BC) – поправена средна вредност; SE – стандардна грешка; V – варијанса; SD – стандардна девијација; MED – средна; P25 и P75 – перцентили; A – асиметрија (искривување); K – куртоза; CV % – коефициент на варијат

10.1.2 Корелациона анализа на тешки метали во 22 примероци почва

Матрицата на корелација ги прикажува статистичките врски помеѓу елементите анализирани во примероците од почва и се користи за идентификување на потенцијалните геохемиски извори и процесите кои ја контролираат нивната дистрибуција во околината.

Резултатите прикажани во табела 3, покажаа дека некои елементи формираат јасни геохемиски групи, кои се поврзани со литолошкиот состав на подрачјето на истражување и со педогените процеси.

Групата литогени елементи претставува многу силна корелација и е забележана помеѓу елементите Al, K, Ti, Rb, Y и Ba. На пример: Al-K (0,82), Al-Ti (0,86), Al-Rb (0,82), Rb-Y (0,91), Ba-Rb (0,75)

Овие корелации укажуваат дека овие елементи имаат заедничко геолошко потекло и се поврзани со силикатни минерали на почвата. Ова сугерира дека нивната дистрибуција е главно контролирана од минералошкиот состав на матичниот материјал и процесите на промена на карпите (Kierczak et al., 2021).

Групата ултрамафични елементи претставува уште една важна група и ги опфаќа елементите: Sc – Cr – Mn – Fe – Co – V.

Овие елементи покажуваат многу силни корелации: Sc–Fe (0,95), Sc–Cr (0,90), Cr–Fe (0,91), Mn–Co (0,81), Sc–Co (0,77).

Овие односи се типични за ултрамафични средини, каде елементите како Cr, Ni, Co и Fe се поврзани со феромагнезиски минерали како што се пироксен и серпентин. Според тоа, овие корелации сугерираат дека нивните концентрации во почвата се главно контролирани од геолошкиот состав на подрачјето што се проучува. Споредливи односи се документирани во Србија и Албанија, каде што ултрамафичните почви покажуваат силно геогенско збогатување со Ni, Cr и Co, и каде што Co често покажува силен афинитет за фракцијата Mn оксид (Bani et al., 2024).

Потенцијално антропогените елементи Cu, Zn, Pb, Cd и As покажуваат послаби или умерени корелации со литогените елементи. На пример: Cu–Pb (0,50), Cu–

Zn (0,38), Zn–Pb (0,42). Ова толкување е во согласност со студиите од Црна Гора и Северна Македонија, каде што Pb, Cu и Zn често се поврзани со урбани, индустриски и металуршки влезови, додека Cr обично задржува доминантна геогенска контрола (Tošić Jojević et al., 2024).

Овие асоцијации може да укажуваат на потенцијален заеднички антропоген извор, кој може да биде поврзан со индустриски и рударски активности во областа на проучување. Сепак, релативно умерените корелации сугерираат дека нивната дистрибуција може да биде под влијание на комбинација на природни и антропогени фактори.

Севкупно, корелациската анализа покажува дека елементите во примероците од почвата можат да се поделат во две главни групи: литогени елементи (Al, K, Ti, Rb, Y, Ba) поврзани со силикатни минерали и феромагнезиски и ултрамафични елементи (Sc, Cr, Mn, Fe, Co, V) што го рефлектираат геолошкиот состав на ултрамафичните карпи од областа на проучување. Слични толкувања се пријавени во регионалните геохемиски студии од Северна Македонија и Западен Балкан, каде што овие елементи главно се контролирани од составот на матичниот материјал и од атмосферските педогени процеси, наместо од антропогените инпути.

Во меѓувреме, потенцијално токсичните елементи како што се Cu, Zn, Pb и Cd покажуваат послаби односи и може да бидат делумно поврзани со антропогени влијанија (Stafilov, Šajn, & Trajanova, 2024).

Табела 3 Пирсонова корелација матрица – елементи на почвата ($r \geq 0,70$)

Table 3 Pearson Correlation Matrix – Soil Elements ($r \geq 0.70$)

	Al	Ca	Ca	K	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Mo	Rb	Sr	Y	Ba
Al	1.00																					
Ca	0.03	1.00																				
Ca	0.03	1.00	1.00																			
K	0.82	0.11	0.11	1.00																		
Sc	0.50	-0.04	-0.04	0.27	1.00																	
Ti	0.86	0.06	0.06	0.90	0.32	1.00																
V	0.80	0.03	0.03	0.65	0.72	0.71	1.00															
Cr	0.43	-0.06	-0.06	0.13	0.90	0.22	0.64	1.00														
Mn	0.20	-0.04	-0.04	0.04	0.70	0.10	0.36	0.66	1.00													
Fe	0.39	-0.03	-0.03	0.16	0.95	0.21	0.62	0.91	0.68	1.00												
Co	0.20	-0.09	-0.09	-0.01	0.77	0.02	0.43	0.78	0.81	0.78	1.00											
Ni	0.03	-0.06	-0.06	-0.14	0.45	-0.09	0.09	0.54	0.50	0.54	0.66	1.00										
Cu	0.42	0.19	0.19	0.33	0.56	0.32	0.62	0.49	0.50	0.52	0.46	0.09	1.00									
Zn	0.46	0.02	0.02	0.45	0.29	0.50	0.42	0.26	0.36	0.19	0.23	0.12	0.38	1.00								
As	0.43	-0.07	-0.07	0.46	0.07	0.39	0.43	0.04	-0.04	0.03	0.00	-0.13	0.43	0.25	1.00							
Cd	0.26	0.12	0.12	0.19	0.12	0.24	0.25	0.04	0.05	0.04	-0.03	-0.05	0.11	0.19	0.13	1.00						
Pb	0.29	-0.05	-0.05	0.31	0.03	0.26	0.30	0.01	0.16	-0.05	0.01	-0.12	0.50	0.42	0.37	0.10	1.00					
Mo	0.35	-0.02	-0.02	0.25	0.10	0.28	0.26	0.07	0.12	0.07	0.05	-0.03	0.30	0.34	0.52	0.51	0.31	1.00				
Rb	0.82	0.04	0.04	0.81	0.32	0.82	0.70	0.17	0.15	0.13	0.05	-0.11	0.38	0.52	0.39	0.45	0.39	0.31	1.00			
Sr	0.45	0.04	0.04	0.49	0.22	0.46	0.36	0.15	0.13	0.15	0.07	0.00	0.21	0.34	0.06	-0.07	0.17	0.06	0.41	1.00		
Y	0.75	-0.03	-0.03	0.68	0.47	0.68	0.72	0.28	0.32	0.29	0.20	-0.04	0.50	0.51	0.35	0.42	0.42	0.28	0.91	0.47	1.00	
Ba	0.69	0.23	0.23	0.74	0.31	0.68	0.63	0.19	0.33	0.20	0.18	-0.09	0.69	0.57	0.49	0.16	0.55	0.36	0.75	0.51	0.75	1.00

10.1.3 Фактор на контаминација (CF)

Табела 4 ги прикажува вредностите на факторот на контаминација (CF) за избраните елементи, како и вкупниот индекс на оптоварување на загадувањето (PLI) за примероците од почвата анализирани во областа на проучување. Факторот на контаминација беше пресметан со споредување на концентрациите на елементите во примероците од почвата со референтните вредности утврдени со стандардите на Европската унија (EU, 2006). Овој индекс е широко користен во геохемиските студии за да се процени степенот на контаминација на почвата со тешки метали и елементи во трагови.

Според заедничката класификација на CF, вредностите се толкуваат на следниов начин: $CF < 1$ означува ниска или никаква контаминација; $1 \leq CF < 3$ укажува на умерена контаминација; $3 \leq CF < 6$ укажува на значајна контаминација; додека $CF \geq 6$ укажува на многу висока контаминација (Hakanson, 1980). Врз основа на оваа класификација, анализата на резултатите покажува дека повеќето од примероците се карактеризираат со различни вредности на CF за поединечни елементи, што ја одразува геохемиската варијабилност на истражуваната област.

Елементите Cr, Ni, Co и Fe се присутни во многу примероци со релативно високи вредности на CF. Ова е во согласност со геолошкиот карактер на истражуваното подрачје, кое е поврзано со ултрамафични и серпентинитни карпи богати со овие елементи. Поради оваа причина, нивните високи концентрации во почвата се толкуваат главно како резултат на природните литогени извори, поврзани со минералошкиот состав и процесите на алтерација на карпите. Слични геохемиски обрасци се пријавени во неколку земји од регионот на Западен Балкан. Во Албанија и Србија, почвите развиени на ултрамафични карпи често содржат покачени концентрации на Ni, Cr и Co, кои се толкуваат како резултат на природни литогени извори поврзани со минералошкиот состав на карпите од серпентинит (Bani et al., 2014; Mrvić et al., 2019).

Од друга страна, потенцијално токсичните елементи како што се Pb, Cd, Zn и Cu во некои примероци покажуваат зголемени вредности на CF, што укажува на

можноста за антропогени влијанија. Овие елементи често се поврзуваат со индустриски активности, рударски процеси и атмосферско таложење на метална прашина. Нивната просторна варијабилност сугерира дека антропогеното влијание може да биде локализирано на некои специфични области на територијата на студијата. Во Северна Македонија, студиите покажаа дека зголемени концентрации на Pb, Zn и Cu може да се појават во области погодени од индустриски и рударски активности, додека дистрибуцијата на литогените елементи останува контролирана главно од геолошката позадина (Puteska et al., 2015; Trajce Stafilov & Robert Sajn, 2017). Елементот As, исто така, прикажува различни вредности на CF во некои примероци, што може да биде поврзано со комбинацијата на геолошки и антропогени фактори. Во геолошки средини богати со сулфидни минерали, арсенот може да биде дел од природната минерализација, додека во некои случаи може да биде поврзан и со индустриски активности. За проценка на целокупното загадување на почвата, користен е индексот на оптоварување на загадувањето (PLI), кој ја претставува геометриската средина на факторите на контаминација за сите анализирани елементи. Вредноста на $PLI < 1$ означува незагадена средина, додека $PLI > 1$ укажува на присуство на општо загадување во почвата (Tomlinson et al., 1980a). Пресметаните резултати на PLI покажуваат дека повеќето примероци имаат вредности кои одразуваат умерено влијание на загадувањето, додека некои локации покажуваат повисоки индексни вредности, што укажува на акумулација на потенцијално загадувачки елементи. Општо земено, резултатите од CF и PLI укажуваат дека дистрибуцијата на елементите во почвата на истражуваната област е контролирана од комбинација на природни геолошки фактори и локални антропогени влијанија. Елементите поврзани со минералогиската на ултрамафичните карпи претставуваат високи вредности поради нивното природно потекло, додека некои токсични елементи покажуваат зголемени концентрации кои можат да бидат поврзани со индустриски и рударски активности во регионот. Толкувањето на овие индекси дава важен увид за проценка на еколошката состојба на почвата и за идентификување на области кои може да бараат дополнително геохемиско следење и мерки за управување со потенцијалното загадување

Табела 4 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од почва - стандарди на ЕУ

Table 4 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in soil samples - EU standards

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Mo	Ba	Sr	V	PLI
1	4.57	2.01	1.22	15.13	62.72	0.69	0.61	1.20	1.22	0.51	0.00	0.14	0.10	0.50	0.78
2	0.09	0.00	0.00	0.13	0.01	0.42	0.11	4.00	0.08	1.31	0.07	0.00	0.04	0.02	0.03
3	4.52	1.61	1.59	9.21	104.44	1.74	1.36	2.13	2.92	1.19	0.00	0.22	0.12	0.52	1.15
4	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0
5	3.98	1.16	1.13	6.23	62.67	1.93	0.63	1.20	2.14	0.69	0.00	0.16	0.10	0.41	0.83
6	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0
7	2.27	1.25	0.82	4.77	28.83	1.27	0.61	1.27	0.87	0.76	0.00	0.25	0.10	0.72	0.71
8	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
9	2.55	1.45	0.84	6.40	29.06	0.72	0.93	1.40	0.60	0.69	0.00	0.22	0.10	0.65	0.7
10	8.48	4.20	2.28	13.97	63.56	4.11	5.56	8.00	4.80	2.39	0.02	0.59	0.21	1.38	2.56
11	2.20	0.90	0.81	3.47	24.94	1.28	1.90	1.53	1.14	0.63	0.00	0.21	0.10	0.58	0.72
12	3.10	1.15	0.98	7.82	53.89	0.63	0.60	0.73	1.16	0.39	0.00	0.12	0.07	0.28	0.64
13	16.93	5.79	3.38	47.56	153.06	1.75	1.31	0.67	2.82	1.56	0.03	0.42	0.13	1.04	2.05
14	2.73	1.08	0.82	5.90	45.33	2.38	0.80	0.93	0.96	0.27	0.00	0.12	0.07	0.28	0.6
15	8.87	3.67	2.34	12.36	79.44	2.42	4.41	0.67	4.10	1.37	0.01	0.56	0.20	1.12	1.81
16	5.62	2.60	0.00	15.90	133.33	1.60	1.07	1.87	2.55	0.97	0.00	0.17	0.07	0.52	0.62
17	10.70	3.37	3.45	16.67	140.33	2.02	1.62	4.00	1.69	1.87	0.01	0.41	0.13	1.48	1.96
18	12.58	3.44	2.22	14.49	93.83	1.45	1.25	2.67	2.27	1.16	0.01	0.39	0.14	0.93	1.57
19	8.18	3.87	2.36	13.21	64.33	1.78	1.39	0.67	2.59	1.59	0.01	0.57	0.19	1.42	1.55
20	6.75	2.82	1.84	10.13	52.78	1.74	1.31	3.33	1.90	1.54	0.01	0.45	0.15	1.21	1.45
21	7.69	3.91	2.73	11.83	65.55	2.42	4.54	42.00	3.23	13.31	0.36	0.51	0.18	1.52	3.6
22	8.20	4.30	1.20	0.01	72.43	2.10	4.86	28.67	3.23	4.59	0.12	0.56	0.20	1.58	1.8
23	2.77	0.77	0.83	5.60	52.67	0.48	0.34	0.67	0.71	0.17	0.00	0.03	0.02	0.19	0.37
24	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0
25	2.95	1.72	0.84	9.40	43.89	0.62	0.57	1.27	0.76	0.51	0.00	0.17	0.07	0.47	0.65
26	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0

27	0.31	2.07	0.11	0.31	3.06	6.69	1.01	3.67	0.26	0.21	0.00	0.82	0.95	0.12	0.45
28	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0
29	4.25	3.28	0.00	14.87	71.11	1.68	1.23	1.67	2.02	1.27	0.00	0.26	0.10	0.65	0.64
30	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0
31	5.07	3.68	0.00	18.21	77.78	2.17	1.50	1.47	2.68	1.57	0.00	0.33	0.11	0.77	0.74
32	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.67	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0
33	2.53	1.09	0.73	5.14	25.44	1.10	1.06	1.13	0.76	0.54	0.00	0.17	0.09	0.53	0.64
34	5.20	1.20	2.28	12.95	194.33	0.75	0.52	0.67	0.19	0.19	0.00	0.07	0.02	0.38	0.55
35	12.54	3.93	4.46	16.56	162.62	1.35	1.23	5.33	4.67	1.66	0.02	0.24	0.10	0.82	2.01
36	5.88	2.42	1.74	14.10	84.78	1.07	0.99	1.80	1.02	0.96	0.00	0.28	0.11	0.90	1.09
37	8.97	5.12	2.66	17.90	73.79	0.95	1.00	3.33	1.88	1.13	0.01	0.47	0.15	1.29	1.66
38	7.05	1.71	1.38	9.41	62.00	0.84	0.73	1.67	0.85	0.80	0.00	0.23	0.10	0.83	0.91
39	24.04	5.82	8.09	43.13	519.24	0.79	1.69	0.67	0.12	0.49	0.01	0.12	0.05	0.76	1.29
40	4.67	4.28	0.00	19.10	90.56	1.95	1.28	1.73	2.22	1.27	0.00	0.31	0.06	0.70	0.69
41	6.22	3.35	2.38	9.65	54.38	0.81	1.30	2.67	1.73	1.10	0.01	0.40	0.13	0.99	1.34
42	6.68	2.06	1.65	11.09	77.17	1.05	2.44	2.00	1.63	0.91	0.00	0.26	0.11	0.92	1.14
44	4.00	2.14	1.39	7.42	44.56	1.19	9.79	2.73	1.35	0.77	0.00	0.31	0.14	1.18	1.22
45	6.77	1.35	1.60	10.58	109.61	0.46	0.52	0.67	0.27	0.20	0.00	0.08	0.02	0.40	0.53
47	6.78	1.96	1.69	13.08	92.44	0.92	0.68	1.27	1.04	0.73	0.00	0.20	0.06	0.76	0.91
49	7.48	2.47	1.82	18.85	69.06	0.90	0.93	1.87	0.78	1.07	0.00	0.22	0.06	1.34	1.11
50	0.04	0.01	0.00	0.22	4.42	0.15	0.08	0.67	0.08	2.40	0.08	0.00	0.00	0.04	0.03
51	5.02	1.08	1.22	5.60	49.39	0.92	0.74	2.00	0.57	0.86	0.00	0.21	0.11	0.91	0.83
52	0.00	0.00	0.00	0.01	4.66	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0
53	5.70	1.87	1.54	10.95	56.33	1.06	0.94	2.13	0.75	0.91	0.00	0.26	0.11	1.18	0.99
54	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.67	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0
55	4.80	1.52	1.39	6.73	62.56	1.00	2.00	2.20	0.91	0.80	0.00	0.22	0.10	0.86	0.93
56	2.78	2.36	0.00	16.15	131.11	1.24	0.84	0.87	0.60	0.46	0.00	0.08	0.04	0.25	0.4
57	3.42	2.02	0.00	14.62	124.44	1.29	0.77	0.93	0.82	0.63	0.00	0.05	0.02	0.22	0.38
58	12.63	1.74	1.77	10.82	128.89	0.89	0.64	1.33	0.91	0.70	0.00	0.14	0.08	0.74	0.95
59	0.00	0.00	0.00	0.01	4.29	0.02	0.02	0.67	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0
60	25.92	2.03	4.24	23.46	120.11	1.26	1.39	6.80	0.79	1.67	0.01	0.19	0.06	2.13	1.74

61	8.75	7.63	2.94	19.90	60.48	3.75	3.15	2.00	2.92	3.53	0.03	0.96	12.05	2.62	3.58
62	14.10	2.96	4.96	28.33	427.83	0.97	1.31	1.60	0.15	0.21	0.00	0.05	0.02	0.82	0.8
63	18.56	3.84	4.93	16.55	86.01	3.25	3.42	0.67	1.56	2.74	0.02	0.81	8.65	2.94	3.07
64	8.28	2.11	2.54	13.46	86.50	1.13	1.26	9.27	1.34	1.41	0.00	0.29	0.10	1.65	1.43
65	3.99	1.50	1.97	1.91	16.53	2.53	2.79	0.67	2.13	1.07	0.02	0.73	13.57	2.11	1.67
66	7.60	1.84	2.04	8.85	46.33	1.15	1.43	9.40	1.62	1.27	0.00	0.32	0.10	1.66	1.33
67	1.62	1.45	0.00	8.47	71.67	0.75	0.51	0.67	2.54	0.57	0.00	0.02	0.02	0.08	0.26
68	1.52	1.62	0.00	12.42	104.44	1.03	0.54	0.53	0.08	0.09	0.00	0.02	0.01	0.07	0.17
69	40.08	8.15	13.81	81.28	277.72	4.10	2.77	1.20	0.06	0.33	0.00	0.09	0.01	2.91	1.39
70	14.78	0.00	3.46	11.24	79.96	2.81	2.86	0.67	4.12	2.26	0.02	0.48	11.29	1.67	0
71	17.82	3.30	4.40	30.77	170.06	1.22	1.09	4.73	0.60	0.96	0.00	0.16	0.03	1.41	1.4
72	12.70	2.43	5.52	23.97	811.22	0.38	1.17	0.67	0.14	0.06	0.00	0.03	0.00	0.25	0.53
73	11.40	0.00	4.12	16.17	78.54	2.28	3.43	0.67	2.63	2.21	0.01	0.88	8.25	2.43	0
74	35.73	5.76	8.19	37.01	126.59	3.75	4.62	0.67	0.94	1.66	0.01	0.42	4.64	2.72	3.13
75	4.08	1.41	1.75	4.04	27.94	2.22	1.30	10.80	1.48	1.60	0.00	0.37	0.11	2.20	1.28
77	6.95	1.23	1.12	8.82	69.72	0.72	0.65	1.67	0.38	0.14	0.00	0.04	0.00	0.62	0.46
78	2.65	2.42	0.00	11.42	82.78	1.61	1.10	2.27	1.71	1.11	0.00	0.13	0.04	0.38	0.5
80	41.27	0.84	8.22	6.35	90.00	3.65	1.16	11.53	0.69	2.00	0.01	0.12	0.02	3.63	1.67
81	53.74	12.76	23.81	64.54	244.51	10.32	0.02	3.33	0.75	0.01	0.01	0.43	0.02	3.56	1.56
82	49.12	4.48	11.03	42.05	303.89	3.37	1.80	3.13	0.21	1.10	0.00	0.08	0.02	2.16	1.62
83	0.00	3.33	4.42	31.19	102.50	3.16	0.93	0.67	0.64	0.91	0.01	0.15	0.09	0.99	0.7
84	12.82	3.75	2.60	23.97	137.22	0.68	0.87	5.73	0.44	0.66	0.00	0.18	0.02	1.33	1.12
85	0.00	1.46	1.51	4.97	11.59	2.85	1.12	0.67	2.19	0.90	0.01	0.43	0.21	1.29	0.6
86	2.27	0.78	1.03	1.15	9.56	0.76	0.67	10.93	0.91	1.09	0.00	0.22	0.07	1.56	0.72
87	3.87	0.69	1.18	1.65	10.31	2.14	1.62	0.67	2.03	1.39	0.01	0.39	0.09	1.12	0.87
88	6.62	2.07	2.07	11.37	34.56	4.78	2.48	84.87	3.09	3.39	0.09	0.50	0.12	2.05	2.74
89	2.50	2.30	0.00	17.95	133.89	0.88	0.78	0.73	0.46	0.21	0.00	0.05	0.03	0.18	0.33
90	4.60	0.76	0.93	5.60	26.11	1.58	0.37	0.67	0.83	0.27	0.01	0.04	0.01	0.91	0.52
91	9.78	1.33	2.07	11.36	75.33	1.18	0.75	21.20	0.98	0.97	0.02	0.18	0.03	1.31	1.32
92	3.38	1.07	1.05	3.58	12.15	3.74	2.45	0.67	2.54	8.63	0.01	0.46	0.46	0.67	1.22
93	13.63	2.23	3.22	19.62	172.72	1.18	1.17	15.60	2.38	1.36	0.01	0.24	0.07	1.53	1.91

94	13.42	1.45	3.45	11.85	37.88	2.77	0.86	0.67	1.04	0.99	0.01	0.19	0.07	1.47	1.17
95	5.53	1.48	2.52	14.74	33.67	1.30	1.27	19.47	0.91	1.80	0.01	0.33	0.03	1.77	1.43
96	4.34	0.47	1.34	2.71	8.12	1.39	0.67	0.67	0.92	0.66	0.00	0.20	0.07	0.84	0.61
97	2.10	0.61	1.01	1.99	6.11	0.71	0.71	16.40	1.09	1.30	0.01	0.31	0.07	1.25	0.8
98	4.21	0.81	0.99	4.74	18.86	1.44	0.78	0.67	1.60	1.87	0.00	0.09	0.05	0.92	0.73
99	2.48	0.91	1.21	3.41	12.94	0.73	1.67	17.20	1.90	1.00	0.00	0.36	0.07	1.29	0.98
100	3.32	1.85	0.00	12.44	98.89	1.31	0.74	0.87	0.68	0.39	0.00	0.05	0.03	0.18	0.34
101	5.08	0.53	1.04	4.21	19.82	1.68	0.45	0.67	4.08	0.51	0.01	0.04	0.06	0.95	0.66
102	3.93	0.62	1.00	5.71	29.44	0.45	0.17	1.93	0.48	0.19	0.01	0.04	0.02	0.90	0.48
103	2.46	0.45	0.84	2.00	8.38	1.91	0.35	0.67	7.76	1.36	0.01	0.10	0.13	0.67	0.68
104	7.38	1.21	1.51	11.13	78.89	0.48	0.61	6.27	1.39	0.49	0.01	0.10	0.01	1.06	0.86
106	2.60	0.88	0.75	4.62	16.22	0.60	0.87	8.27	2.17	0.53	0.01	0.16	0.06	0.99	0.81
108	3.03	0.51	0.71	3.38	17.33	0.36	0.29	7.87	0.60	0.50	0.01	0.12	0.01	1.30	0.53
110	1.75	0.70	0.72	2.74	9.44	0.44	0.95	12.07	0.77	0.69	0.01	0.20	0.03	1.39	0.66
111	3.27	2.78	0.00	17.18	122.78	1.39	0.61	1.00	0.32	0.30	0.00	0.05	0.02	0.18	0.34
113	1.80	0.39	0.48	2.49	10.00	0.63	0.21	3.33	3.51	0.84	0.00	0.07	0.04	1.25	0.54
114	12.70	1.58	2.92	33.08	20.06	11.31	1.92	2.67	5.99	20.86	0.14	1.20	0.32	3.49	3.56
115	2.00	0.50	0.61	2.88	15.44	0.44	0.80	7.87	0.93	0.40	0.00	0.15	0.03	1.00	0.57
116	6.35	0.37	1.61	5.22	24.72	5.24	2.44	0.67	7.13	3.24	0.07	0.67	0.42	2.32	1.83
117	0.95	0.51	0.43	2.04	3.92	0.46	0.91	12.33	0.99	0.49	0.00	0.15	0.03	0.95	0.5
118	5.92	0.33	1.57	5.54	8.78	3.94	2.40	0.67	3.68	1.33	0.03	0.47	0.37	2.17	1.33
119	2.35	0.88	0.70	5.04	14.06	0.40	0.28	13.27	0.69	0.57	0.01	0.16	0.02	0.85	0.6
120	7.20	0.22	1.47	3.50	22.83	2.11	1.20	0.67	2.44	17.71	0.02	0.28	0.28	1.79	1.3
121	2.13	0.43	0.66	2.18	10.11	0.39	0.32	14.53	0.61	0.70	0.00	0.18	0.01	0.98	0.52
122	8.27	4.54	0.00	18.72	90.00	2.95	2.06	2.87	3.62	1.31	0.00	0.46	0.12	0.45	0.87
123	4.18	2.24	0.00	18.85	166.11	1.08	0.75	0.47	0.57	0.63	0.00	0.08	0.03	0.33	0.41
124	1.43	0.20	0.26	1.74	9.39	0.02	0.03	0.67	0.17	0.00	0.00	0.05	0.02	1.17	0
125	6.85	0.32	2.00	5.85	14.78	3.18	1.38	0.67	2.25	4.21	0.02	0.56	0.45	2.33	1.41
126	1.75	1.10	0.61	5.65	18.44	0.18	0.20	9.07	0.25	0.50	0.00	0.15	0.00	1.58	0.42
127	7.23	0.73	2.29	15.38	14.22	1.98	1.26	0.67	1.40	3.71	0.01	0.57	0.23	1.26	1.34
128	4.43	3.08	0.00	13.85	61.11	1.83	1.21	2.27	2.10	1.24	0.00	0.26	0.08	0.67	0.61

129	2.38	1.17	0.00	5.33	38.56	1.12	0.94	1.47	1.02	0.69	0.00	0.16	0.16	0.40	0.38
130	2.95	2.68	0.00	9.96	44.28	1.81	1.43	1.60	2.34	1.69	0.00	0.24	0.07	0.65	0.57
131	4.03	0.22	1.73	3.55	22.39	1.78	1.48	0.67	2.09	8.37	0.01	0.38	0.23	1.77	1.15
132	0.74	0.22	0.28	0.54	2.41	0.20	0.19	10.73	0.31	0.26	0.00	0.12	0.01	0.65	0.25
133	6.65	3.38	0.00	10.53	48.94	2.62	1.77	1.80	3.28	1.23	0.00	0.32	0.08	0.58	0.67
134	5.65	1.62	0.00	8.46	68.89	1.37	1.00	2.53	3.39	0.86	0.00	0.13	0.09	0.28	0.52
135	3.98	1.78	0.00	8.40	52.83	2.20	1.66	6.87	2.66	1.39	0.00	0.17	0.08	0.65	0.65
136	0.60	0.07	0.35	0.73	3.88	0.92	0.32	0.67	0.73	2.69	0.01	0.15	0.53	1.45	0.44
137	0.64	0.40	0.26	1.15	3.77	0.38	0.59	8.00	0.45	0.53	0.00	0.13	0.02	1.02	0.34
138	2.02	0.16	0.78	1.12	4.60	1.75	1.47	0.67	2.64	7.56	0.01	0.35	0.28	1.31	0.8
139	0.52	0.20	0.21	0.45	0.97	0.23	0.34	14.87	0.26	0.40	0.00	0.10	0.00	0.85	0.18
140	1.82	1.41	0.00	3.77	14.28	1.72	1.29	1.07	3.28	1.27	0.00	0.23	0.07	0.70	0.42
141	2.28	0.37	1.16	1.40	6.78	0.20	0.24	0.67	0.63	0.50	0.00	0.18	0.02	0.38	0.34
142	5.97	0.21	1.45	3.01	14.44	1.97	1.15	0.67	2.53	7.90	0.01	0.37	0.24	1.82	1.1
143	2.08	1.13	0.00	3.24	16.50	1.98	1.55	2.47	2.68	1.53	0.00	0.22	0.08	0.63	0.45
144	1.32	2.56	0.00	4.65	7.39	1.76	1.10	1.27	2.78	1.34	0.00	0.22	0.05	0.60	0.4
145	1.33	2.22	0.00	3.54	9.94	2.96	1.57	1.27	2.49	1.97	0.00	0.22	0.05	0.65	0.45
146	0.98	3.78	0.00	3.04	9.94	2.85	1.80	2.67	4.95	2.70	0.00	0.32	0.06	0.53	0.52
147	2.00	0.17	1.28	2.44	3.26	2.30	1.48	0.67	0.99	16.71	0.01	0.43	0.14	2.55	0.86
149	0.88	0.09	0.76	0.67	2.39	0.82	0.56	0.67	0.92	3.04	0.00	0.16	0.03	0.50	0.36
150	2.13	2.08	0.00	5.09	25.06	2.13	1.46	1.73	2.34	1.49	0.00	0.23	0.06	0.55	0.49
152	1.23	0.27	0.91	0.49	4.07	0.18	0.23	0.67	0.55	0.01	0.00	0.20	0.02	0.35	0.22
154	0.38	0.26	0.75	0.09	0.84	0.24	0.30	0.67	0.58	3.57	0.00	0.11	0.03	0.53	0.24
155	0.88	1.91	0.00	2.58	6.89	2.02	1.28	1.47	1.91	1.54	0.00	0.23	0.07	0.63	0.38
156	2.12	0.78	0.00	3.00	9.22	2.24	1.27	0.53	1.67	1.49	0.00	0.36	0.07	1.15	0.41
157	0.75	1.84	0.00	3.17	9.89	2.09	2.02	1.13	2.45	1.87	0.00	0.18	0.04	0.63	0.4
159	0.39	0.37	0.89	0.49	0.80	0.25	0.46	0.67	0.50	6.11	0.00	0.14	0.00	0.46	0.22
161	1.11	0.24	1.05	0.17	4.29	0.01	0.02	0.67	0.05	0.01	0.00	0.13	0.00	0.28	0.07
162	3.32	1.95	0.00	6.58	32.39	2.09	1.81	1.07	2.31	1.50	0.00	0.28	0.08	0.73	0.54
163	0.45	0.14	0.77	0.01	2.10	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.08	0.00	0.29	0.04
165	0.00	0.06	0.47	0.01	6.39	0.01	0.02	0.67	0.01	0.01	0.00	0.06	0.00	0.16	0.03

10.1.4 Проценка на атмосферското загадување врз основа на анализа на факторот на збогатување

Анализата на факторот на збогатување (EF) беше искористена за да се процени степенот на збогатување на елементите во примероците од почвата и да се разликуваат природните литогени од атмосферските, антропогени влијанија. Во овој случај, Fe се користел како референтен елемент, бидејќи се смета за релативно стабилен и тесно поврзан со природната матрица на почвата.

Класификацијата што се користи за EF е: $EF < 2$ - минимално збогатување, $EF = 2-5$ - умерено збогатување, $EF = 5-20$ - значително збогатување, $EF = 20-40$ - многу високо збогатување, $EF > 40$ - екстремно збогатување (Sutherland, 2000).

Резултатите покажуваат дека елементите не се однесуваат исто во областа на проучување, туку се поделени во неколку јасни групи според степенот на збогатување.

Ni е најконзистентно збогатениот елемент во целата база на податоци. Неговата средна вредност е околу 34,32, што го става во категоријата многу високо збогатување. Ова укажува дека никелот е најкарактеристичниот елемент на областа и доминира во геохемиското оптоварување на почвата. Овој резултат се очекува за област под влијание на ултрамафичните карпи, каде Ni се јавува природно во високи концентрации. Сепак, во некои примероци многу високи вредности на EF сугерираат не само литогена контрола, туку и силна локална акумулација.

Co, исто така, претставува значително збогатување, со медијален EF од околу 6,04, што спаѓа во категоријата на значително збогатување. Ова покажува дека кобалтот е тесно поврзан со истиот геохемиски систем како Ni и Cr, имено ултрамафичниот супстрат и локалната минерализација. Во контекст на проучуваната област, Co може да се смета за елемент од главно природно потекло, но дистрибуиран на неуниформен начин.

Cr има среден EF од околу 3,75, што укажува на умерено до значително збогатување. Хромот е типичен за ултрамафичниот матичен материјал и затоа

неговото збогатување се толкува главно како литоген. Сепак, високите вредности во некои примероци укажуваат дека дистрибуцијата не е хомогена и дека некои области имаат посилна акумулација на овој елемент.

Cd во повеќето примероци не претставува постојано многу високо збогатување, но во некои специфични примероци покажува многу високи или екстремни EF вредности. Ова однесување покажува дека кадмиумот главно не е контролиран од природната геологија, но веројатно е дека е поврзан со локални антропогени извори или атмосферско таложење. Поради оваа причина, Cd е еден од најважните индикатори за идентификување на можното индустриско влијание.

Pb генерално покажува ниско до умерено збогатување, но со јасни аномалии во некои поединечни примероци. Ваквото однесување сугерира дека оловото не е доминантен елемент во целата област, но на одредени локации може да го одрази влијанието на атмосферските емисии, индустриската активност, транспортот на прашина или технолошките процеси.

Cu главно претставува минимално до умерено збогатување, но во некои примероци значително се зголемува. Ова укажува дека бакарот не е најсилниот елемент за збогатување на регионално ниво, но може да биде поврзан со локализирани извори. Во еколошката интерпретација, Cu често се поврзува со антропогени влијанија и затоа треба да се оценува заедно со Pb, Zn и Cd.

Zn генерално има EF вредности блиску до позадина или со мало збогатување, но некои примероци покажуваат значителни зголемувања. Ова значи дека цинкот има мешано однесување: тој делумно може да ја одразува геохемиската позадина, но на одредени локации покажува можно антропогено влијание.

Како што има главно ниско до умерено збогатување, но во некои примероци достигнува многу високи вредности. Ова покажува дека арсенот е елемент со хетерогено однесување. Може да има и природен извор, поврзан со минерализацијата, и антропогена компонента, особено кога се појавува како аномалија во изолирани примероци.

Mn генерално претставува ниско или речиси минимално збогатување, но во некои примероци достигнува повисоки вредности. Ова сугерира дека манганот е повеќе контролиран од природниот состав и педогените процеси отколку од атмосферското загадување.

V обично останува блиску до позадината или со минимално, умерено збогатување. Ова покажува дека ванадиумот е потесно поврзан со основниот материјал и не претставува силна атмосферска компонента во повеќето примероци.

Ba, Sr и особено Mo генерално имаат ниски EF вредности во повеќето примероци. Ова укажува дека овие елементи не се меѓу главните показатели за атмосферското збогатување во истражуваната област. Сепак, во некои поединечни примероци, особено за Sr, се појавуваат високи вредности кои треба да се толкуваат со претпазливост во однос на локалните геохемиски услови.

Толкувањето по примерок покажува дека збогатувањето не е униформно низ целата област на проучување. Некои примероци се карактеризираат со минимално збогатување, некои со умерено збогатување, додека помала група на примероци покажува многу високо или екстремно збогатување за еден или повеќе елементи.

Општо земено, примероците со повисок EF се поврзани со силно присуство на Ni, Co и Cr, што го поддржува влијанието на ултрамафичната подлога. Сепак, некои примероци покажуваат високо збогатување за Cd, Pb, Zn, Cu или As, што укажува на поголемо влијание на атмосферското таложење или локални антропогени извори.

Примероци со многу високо, екстремно збогатување

Од резултатите, некои примероци се издвојуваат како попроблематични во однос на EF. Тоа се примероци каде што доминантниот елемент има многу високи или екстремни вредности на EF и претставуваат аномални точки во областа на проучување. Во овие случаи, збогатувањето не може да се објасни

само со природната позадина и сугерира локална концентрација или дополнителен придонес од човековите активности.

Примероци со Ni–Co–Cr, поврзано збогатување

Голема група примероци има високи EF главно за Ni, проследени со Co и Cr. Овие примероци претставуваат области каде литогената контрола е најсилна. Во контекст на вашето подрачје на проучување, ова е многу важно, бидејќи покажува дека дистрибуцијата на EF јасно го одразува влијанието на ултрамафичните карпи и природната минерализација.

Некои примероци на високи EF за Cd, Pb, Zn, Cu и As. Овие примероци се особено важни во проценката на животната средина, тие укажуваат на точките каде атмосферското или индустриското влијание може да биде поголемо. Во овие проблеми, збогатувањето не го следи класичниот ултрамафичен модел и затоа се како толку показател за толку антропогено влијание.

Примероците со минимално збогатување, дел од примероците покажуваат EFs < 2 за повеќето елементи, што укажува на недостаток на значително збогатување и доминација на природната позадина. Овие примероци може да се сметаат како точки со помало влијание врз животната средина или со поприродна дистрибуција на елементите.

Анализата на Факторот на збогатување покажува дека областа на проучување се карактеризира со мешана шема на збогатување: Ni, Co и Cr се најрепрезентативните елементи на збогатување и главно се поврзани со ултрамафично литогено потекло, Cd, Pb, Zn, Cu и Како што е присутно полокализирано збогатување и во некои примероци сугерираат атмосферско, антропогено влијание. Збогатувањето не е униформно, туку концентрирано во одредени примероци, што укажува на висока просторна хетерогеност на геохемиските процеси и влијанието врз животната средина. Поради оваа причина, EF потврдува дека во областа на проучување, природната геолошка контрола, особено за Ni-Co-Cr, и локалното атмосферско или антропогено влијание, особено за Cd-Pb-Zn-Cu-As, дејствуваат истовремено.

Геохимиските карактеристики идентификувани во оваа студија се конзистентни со моделите пријавени од неколку балкански земји. Истрагите спроведени во Албанија, Србија и Северна Македонија покажуваат дека почвите развиени на ултрамафични и серпентинитни карпи вообичаено покажуваат покачени концентрации на Ni, Cr и Co, што го одразува силното литогенско влијание на матичниот материјал. Слични геохимиски потписи се документирани на ултрамафични терени низ Западен Балкан, каде што овие елементи доминираат во природната геохимиска позадина. Спротивно на тоа, потенцијално токсичните елементи како што се Pb, Cd, Zn и Cu често прикажуваат просторна варијабилност и често се поврзуваат со антропогени влезови поврзани со рударството, металуршките активности и атмосферското таложење. Студиите од Црна Гора и Северна Македонија, исто така, објавија локализирано збогатување на овие елементи во области под влијание на индустриските емисии. Затоа, геохимиската дистрибуција забележана во оваа студија го одразува комбинираното влијание на природната геолошка контрола и локализираното антропогено влијание, што е типично за многу ултрамафични средини во балканскиот регион (Alloway, 2013; Mugoša et al., 2016; Pavlović et al., 2021; Trajce Stafilov & Robert Sajn, 2017).

Табела 5 Фактор на збогатување (EF) на елементи во трагови во почвите (Fe Реф., n=150)

Table 5 Enrichment Factor (EF) of Trace Elements in Soils (Fe Ref., n=150)

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Mo	Ba	Sr	V
1	3.75	1.65	12.42	51.50	0.57	0.50	0.99	1.00	0.42	0.00	0.12	0.08	0.41
2	2208.33	115.00	3205.13	138.89	10576.92	2644.23	100000.00	2000.00	32857.14	1657.89	4.31	1023.57	533.33
3	2.85	1.01	5.80	65.86	1.10	0.85	1.35	1.84	0.75	0.00	0.14	0.08	0.33
4	41.67	15.00	320.51	138.89	192.31	480.77	16666.67	375.00	1071.43	13.16	4.31	7.14	41.67
5	3.52	1.02	5.50	55.36	1.71	0.56	1.06	1.89	0.61	0.00	0.14	0.09	0.37
6	41.67	5.00	320.51	138.89	192.31	480.77	16666.67	125.00	714.29	13.16	4.31	7.14	41.67
7	2.77	1.53	5.83	35.23	1.55	0.75	1.55	1.06	0.93	0.00	0.30	0.12	0.88
8	41.67	5.00	320.51	138.89	192.31	480.77	16666.67	125.00	714.29	13.16	4.31	7.14	41.67
9	3.03	1.72	7.61	34.56	0.85	1.10	1.67	0.71	0.82	0.00	0.26	0.11	0.77
10	3.72	1.84	6.13	27.86	1.80	2.44	3.51	2.10	1.05	0.01	0.26	0.09	0.60
11	2.71	1.11	4.28	30.70	1.58	2.33	1.89	1.40	0.77	0.00	0.25	0.12	0.71
12	3.17	1.17	8.01	55.16	0.65	0.61	0.75	1.18	0.39	0.00	0.12	0.07	0.29
13	5.01	1.71	14.06	45.25	0.52	0.39	0.20	0.83	0.46	0.01	0.12	0.04	0.31
14	3.32	1.31	7.17	55.08	2.89	0.97	1.13	1.17	0.33	0.00	0.15	0.08	0.35
15	3.80	1.57	5.29	34.01	1.03	1.89	0.29	1.76	0.59	0.00	0.24	0.09	0.48
16	26543.79	12287.33	75129.66	630119.72	7561.44	5043.99	8821.68	12051.04	4590.87	18.16	813.18	353.77	2441.71
17	3.10	0.98	4.83	40.71	0.59	0.47	1.16	0.49	0.54	0.00	0.12	0.04	0.43
18	5.67	1.55	6.53	42.28	0.65	0.56	1.20	1.02	0.52	0.00	0.17	0.06	0.42
19	3.47	1.64	5.60	27.30	0.76	0.59	0.28	1.10	0.67	0.00	0.24	0.08	0.60
20	3.66	1.53	5.49	28.61	0.94	0.71	1.81	1.03	0.84	0.00	0.24	0.08	0.66
21	2.81	1.43	4.33	23.99	0.89	1.66	15.37	1.18	4.87	0.13	0.19	0.07	0.56
22	6.82	3.57	0.01	60.22	1.75	4.04	23.83	2.69	3.81	0.10	0.47	0.16	1.31
23	3.33	0.92	6.74	63.39	0.57	0.41	0.80	0.85	0.21	0.00	0.03	0.03	0.23
24	0.79	0.09	6.05	2.62	3.63	9.07	314.47	2.36	6.74	0.25	0.08	0.13	0.79
25	3.49	2.03	11.13	51.96	0.74	0.67	1.50	0.89	0.61	0.00	0.21	0.09	0.56
26	3.21	0.38	24.65	10.68	14.79	36.98	1282.05	9.62	27.47	1.01	0.33	0.55	3.21

27	2.84	18.75	2.79	27.76	60.68	9.17	33.25	2.31	1.94	0.01	7.46	8.60	1.12
28	4.17	0.50	32.05	13.89	19.23	48.08	1666.67	12.50	35.71	1.32	0.43	0.71	4.17
29	19859.81	15327.10	69494.37	332294.91	7836.09	5742.27	7788.16	9439.25	5941.26	16.48	1232.68	481.98	3037.38
30	20.83	2.50	160.26	69.44	96.15	240.38	8333.33	62.50	178.57	6.58	2.16	3.57	20.83
31	18654.88	13549.34	67029.19	286368.84	7986.86	5529.91	5400.10	9867.45	5785.82	14.34	1206.13	406.06	2822.78
32	41.67	5.00	320.51	138.89	192.31	48.08	16666.67	125.00	357.14	13.16	4.31	7.14	41.67
33	3.47	1.49	7.03	34.80	1.50	1.45	1.55	1.03	0.74	0.00	0.24	0.13	0.72
34	2.28	0.53	5.67	85.10	0.33	0.23	0.29	0.08	0.08	0.00	0.03	0.01	0.17
35	2.81	0.88	3.71	36.47	0.30	0.28	1.20	1.05	0.37	0.00	0.05	0.02	0.18
36	3.38	1.39	8.10	48.67	0.61	0.57	1.03	0.59	0.55	0.00	0.16	0.06	0.52
37	3.37	1.92	6.73	27.73	0.36	0.38	1.25	0.70	0.42	0.00	0.18	0.06	0.49
38	5.12	1.24	6.84	45.06	0.61	0.53	1.21	0.61	0.58	0.00	0.17	0.07	0.60
39	2.97	0.72	5.33	64.19	0.10	0.21	0.08	0.01	0.06	0.00	0.02	0.01	0.09
40	17491.25	16041.98	71598.82	339413.63	7294.43	4814.90	6496.75	8320.84	4765.47	13.81	1150.29	223.82	2623.69
41	2.61	1.41	4.05	22.84	0.34	0.55	1.12	0.72	0.46	0.00	0.17	0.05	0.42
42	4.06	1.25	6.74	46.88	0.64	1.48	1.22	0.99	0.56	0.00	0.16	0.07	0.56
44	2.89	1.54	5.35	32.14	0.86	7.06	1.97	0.97	0.56	0.00	0.22	0.10	0.85
45	4.22	0.84	6.60	68.35	0.29	0.32	0.42	0.17	0.12	0.00	0.05	0.01	0.25
47	4.01	1.16	7.72	54.59	0.55	0.40	0.75	0.61	0.43	0.00	0.12	0.04	0.45
49	4.12	1.36	10.38	38.03	0.50	0.51	1.03	0.43	0.59	0.00	0.12	0.03	0.74
50	1000.00	160.00	5448.72	110555.56	3846.15	2067.31	16666.67	2000.00	60000.00	1947.37	4.31	7.14	1020.83
51	4.12	0.89	4.61	40.61	0.76	0.61	1.64	0.47	0.70	0.00	0.17	0.09	0.75
52	41.67	60.00	320.51	116388.89	192.31	480.77	16666.67	125.00	357.14	13.16	4.31	7.14	41.67
53	3.69	1.21	7.09	36.47	0.69	0.61	1.38	0.48	0.59	0.00	0.17	0.07	0.76
54	2.08	0.00	16.03	6.94	19.23	24.04	833.33	12.50	125.00	0.66	0.22	0.36	2.50
55	3.44	1.09	4.83	44.88	0.72	1.43	1.58	0.65	0.57	0.00	0.16	0.07	0.62
56	10906.48	9247.65	63298.77	513758.27	4852.91	3277.97	3396.03	2331.50	1791.31	15.26	318.88	146.66	979.62
57	14025.73	8292.28	59997.47	510855.68	5305.04	3165.66	3831.42	3345.65	2580.34	20.31	208.79	76.24	889.44
58	7.13	0.98	6.10	72.69	0.50	0.36	0.75	0.51	0.39	0.00	0.08	0.05	0.42
59	2.45	0.00	18.85	6307.19	22.62	28.28	980.39	14.71	126.05	0.77	0.25	0.42	2.45
60	6.11	0.48	5.53	28.30	0.30	0.33	1.60	0.18	0.39	0.00	0.05	0.01	0.50

61	2.97	2.59	6.76	20.54	1.27	1.07	0.68	0.99	1.20	0.01	0.33	4.09	0.89
62	2.84	0.60	5.72	86.32	0.20	0.27	0.32	0.03	0.04	0.00	0.01	0.00	0.17
63	3.76	0.78	3.36	17.44	0.66	0.69	0.14	0.32	0.56	0.00	0.16	1.75	0.60
64	3.26	0.83	5.30	34.08	0.45	0.50	3.65	0.53	0.56	0.00	0.11	0.04	0.65
65	2.03	0.76	0.97	8.41	1.29	1.42	0.34	1.08	0.54	0.01	0.37	6.90	1.07
66	3.72	0.90	4.33	22.67	0.56	0.70	4.60	0.79	0.62	0.00	0.16	0.05	0.81
67	13936.78	12517.24	73054.82	617816.09	6498.67	4409.81	5747.13	21896.55	4926.11	23.59	194.71	140.39	718.39
68	7722.34	8268.84	63253.96	531794.52	5248.32	2751.45	2715.55	407.33	436.43	12.60	78.13	29.10	339.44
69	2.90	0.59	5.88	20.10	0.30	0.20	0.09	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.21
70	4.28	0.00	3.25	23.14	0.81	0.83	0.19	1.19	0.65	0.00	0.14	3.27	0.48
71	4.05	0.75	7.00	38.69	0.28	0.25	1.08	0.14	0.22	0.00	0.04	0.01	0.32
72	2.30	0.44	4.35	147.09	0.07	0.21	0.12	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.05
73	2.77	0.00	3.92	19.06	0.55	0.83	0.16	0.64	0.54	0.00	0.21	2.00	0.59
74	4.36	0.70	4.52	15.45	0.46	0.56	0.08	0.11	0.20	0.00	0.05	0.57	0.33
75	2.33	0.80	2.30	15.93	1.26	0.74	6.16	0.84	0.91	0.00	0.21	0.06	1.25
77	6.21	1.10	7.88	62.27	0.64	0.58	1.49	0.33	0.13	0.00	0.04	0.00	0.55
78	13041.34	11909.45	56215.93	407370.95	7911.87	5413.39	11154.86	8415.35	5483.69	16.06	616.85	177.17	1886.48
80	5.02	0.10	0.77	10.95	0.44	0.14	1.40	0.08	0.24	0.00	0.01	0.00	0.44
81	2.26	0.54	2.71	10.27	0.43	0.00	0.14	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.15
82	4.45	0.41	3.81	27.55	0.31	0.16	0.28	0.02	0.10	0.00	0.01	0.00	0.20
83	0.00	0.75	7.06	23.19	0.72	0.21	0.15	0.14	0.21	0.00	0.03	0.02	0.22
84	4.93	1.44	9.22	52.79	0.26	0.33	2.21	0.17	0.25	0.00	0.07	0.01	0.51
85	0.00	0.97	3.30	7.69	1.89	0.74	0.44	1.45	0.60	0.01	0.28	0.14	0.86
86	2.20	0.76	1.12	9.26	0.74	0.65	10.60	0.88	1.05	0.00	0.21	0.07	1.51
87	3.29	0.59	1.41	8.77	1.82	1.37	0.57	1.72	1.18	0.01	0.34	0.08	0.96
88	3.19	1.00	5.49	16.68	2.31	1.20	40.96	1.49	1.63	0.04	0.24	0.06	0.99
89	8992.81	8273.38	64563.73	481614.71	3154.40	2808.52	2637.89	1654.68	770.81	10.22	193.50	105.86	659.47
90	4.96	0.82	6.04	28.13	1.70	0.40	0.72	0.89	0.29	0.01	0.04	0.02	0.98
91	4.74	0.64	5.50	36.48	0.57	0.36	10.26	0.47	0.47	0.01	0.09	0.01	0.63
92	3.22	1.02	3.41	11.59	3.57	2.34	0.64	2.42	8.23	0.01	0.44	0.44	0.64
93	4.23	0.69	6.08	53.57	0.37	0.36	4.84	0.74	0.42	0.00	0.07	0.02	0.48

94	3.89	0.42	3.44	10.98	0.80	0.25	0.19	0.30	0.29	0.00	0.05	0.02	0.43
95	2.20	0.59	5.85	13.36	0.52	0.51	7.72	0.36	0.71	0.01	0.13	0.01	0.70
96	3.23	0.35	2.02	6.05	1.04	0.50	0.50	0.69	0.49	0.00	0.15	0.05	0.63
97	2.08	0.60	1.97	6.05	0.70	0.70	16.24	1.08	1.29	0.01	0.31	0.07	1.23
98	4.24	0.81	4.78	19.00	1.45	0.79	0.67	1.61	1.89	0.00	0.09	0.05	0.93
99	2.06	0.76	2.83	10.74	0.61	1.39	14.27	1.58	0.83	0.00	0.29	0.06	1.07
100	17382.95	9706.50	65177.66	518285.58	6853.73	3880.42	4542.28	3563.94	2021.56	15.17	285.55	133.27	960.87
101	4.89	0.51	4.05	19.10	1.62	0.44	0.64	3.93	0.50	0.01	0.04	0.06	0.92
102	3.95	0.63	5.73	29.59	0.45	0.17	1.94	0.48	0.19	0.01	0.04	0.02	0.91
103	2.94	0.53	2.39	9.99	2.28	0.42	0.80	9.26	1.62	0.01	0.12	0.16	0.80
104	4.89	0.80	7.37	52.24	0.32	0.41	4.15	0.92	0.32	0.01	0.07	0.01	0.70
106	3.48	1.18	6.17	21.69	0.80	1.16	11.05	2.90	0.71	0.01	0.21	0.08	1.33
108	4.26	0.71	4.75	24.34	0.51	0.40	11.05	0.84	0.70	0.01	0.16	0.02	1.82
110	2.43	0.97	3.81	13.10	0.61	1.31	16.74	1.07	0.95	0.01	0.27	0.04	1.93
111	13679.51	11641.54	71940.90	514144.80	5830.43	2552.83	4187.60	1340.03	1256.28	13.22	225.99	86.15	767.73
113	3.76	0.82	5.19	20.88	1.32	0.44	6.96	7.33	1.76	0.01	0.15	0.08	2.62
114	4.34	0.54	11.31	6.86	3.87	0.66	0.91	2.05	7.13	0.05	0.41	0.11	1.19
115	3.26	0.82	4.70	25.16	0.71	1.30	12.82	1.52	0.65	0.01	0.24	0.04	1.63
116	3.94	0.23	3.24	15.36	3.25	1.52	0.41	4.43	2.01	0.04	0.42	0.26	1.44
117	2.23	1.21	4.80	9.21	1.09	2.15	29.02	2.33	1.14	0.01	0.36	0.07	2.24
118	3.78	0.21	3.54	5.60	2.51	1.53	0.43	2.35	0.85	0.02	0.30	0.24	1.39
119	3.37	1.26	7.22	20.15	0.57	0.41	19.02	0.98	0.82	0.01	0.23	0.02	1.22
120	4.91	0.15	2.39	15.56	1.44	0.82	0.45	1.66	12.07	0.01	0.19	0.19	1.22
121	3.23	0.65	3.30	15.32	0.59	0.48	22.02	0.92	1.06	0.01	0.27	0.02	1.48
122	33387.18	18336.03	75597.53	363489.50	11898.84	8310.55	11577.81	14620.36	5308.10	17.43	1838.34	493.88	1817.45
123	14019.21	7506.70	63157.35	556672.62	3634.77	2519.85	1563.90	1910.19	2106.47	14.64	267.52	108.20	1117.07
124	5.57	0.79	6.79	36.56	0.09	0.13	2.60	0.66	0.00	0.01	0.19	0.07	4.57
125	3.43	0.16	2.93	7.40	1.59	0.69	0.33	1.13	2.11	0.01	0.28	0.23	1.17
126	2.88	1.81	9.29	30.32	0.30	0.34	14.90	0.40	0.82	0.00	0.25	0.00	2.59
127	3.16	0.32	6.73	6.22	0.86	0.55	0.29	0.61	1.62	0.01	0.25	0.10	0.55
128	22435.90	15587.04	70071.63	309266.76	9265.03	6141.00	11470.99	10602.23	6289.76	12.52	1317.53	412.09	3373.82

129	18796.00	9242.90	42060.99	304065.90	8857.07	7416.28	11566.77	8044.16	5407.84	12.87	1283.59	1257.32	3154.57
130	16761.36	15227.27	56599.65	251578.28	10270.98	8151.22	9090.91	13267.05	9577.92	19.44	1361.68	375.00	3693.18
131	2.34	0.13	2.06	12.96	1.03	0.85	0.39	1.21	4.85	0.01	0.22	0.13	1.02
132	2.68	0.79	1.94	8.68	0.72	0.70	38.75	1.12	0.93	0.01	0.42	0.03	2.36
133	34780.33	17677.82	55050.42	255985.59	13719.02	9263.36	9414.23	17154.81	6425.58	17.89	1677.25	427.38	3050.91
134	35136.82	10074.63	52621.51	428413.49	8515.12	6206.95	15754.56	21082.09	5330.49	25.20	791.30	566.81	1762.02
135	19680.50	8774.70	41489.31	261034.26	10869.57	8180.68	33926.22	13117.59	6846.41	20.02	840.77	409.37	3211.46
136	1.71	0.19	2.08	11.05	2.61	0.91	1.90	2.08	7.65	0.01	0.42	1.52	4.14
137	2.44	1.53	4.40	14.35	1.47	2.23	30.48	1.70	2.01	0.00	0.48	0.09	3.89
138	2.58	0.21	1.43	5.89	2.25	1.89	0.85	3.38	9.68	0.01	0.45	0.36	1.68
139	2.42	0.92	2.10	4.56	1.08	1.61	69.73	1.20	1.88	0.00	0.48	0.00	3.96
140	14842.05	11486.93	30794.37	116648.51	14077.43	10510.94	8714.60	26797.39	10387.49	24.51	1859.36	555.56	5718.95
141	1.96	0.32	1.20	5.82	0.17	0.20	0.57	0.54	0.43	0.00	0.15	0.02	0.33
142	4.12	0.15	2.08	9.99	1.36	0.80	0.46	1.75	5.46	0.01	0.26	0.17	1.26
143	16587.05	8964.97	25824.76	131369.43	15801.08	12356.08	19639.07	21337.58	12170.15	19.69	1729.63	598.27	5042.46
144	13830.53	26890.76	48884.94	77614.38	18503.56	11574.82	13305.32	29149.16	14105.64	42.02	2354.39	534.21	6302.52
145	9057.97	15081.52	24038.46	67557.37	20119.15	10660.54	8605.07	16915.76	13392.86	30.03	1464.11	351.32	4415.76
146	8333.33	32033.90	25749.67	84274.95	24119.95	15237.94	22598.87	41906.78	22881.36	37.47	2703.10	539.95	4519.77
147	1.56	0.13	1.90	2.54	1.79	1.15	0.52	0.77	13.01	0.00	0.33	0.11	1.98
149	1.16	0.12	0.88	3.15	1.07	0.74	0.88	1.21	4.01	0.00	0.21	0.04	0.66
150	14260.25	13903.74	34022.35	167483.66	14243.11	9743.93	11586.45	15608.29	9931.25	22.16	1567.40	422.08	3676.47
152	1.36	0.30	0.54	4.49	0.20	0.26	0.74	0.60	0.02	0.00	0.22	0.02	0.39
154	0.50	0.35	0.12	1.13	0.32	0.40	0.89	0.77	4.77	0.00	0.14	0.04	0.71
155	7915.17	17132.62	23090.71	61728.40	18127.93	11441.96	13142.17	17114.70	13824.88	37.26	2085.65	604.20	5675.03
156	11211.16	4131.36	15889.83	48846.52	11856.26	6702.25	2824.86	8845.34	7869.25	23.42	1881.21	388.92	6091.10
157	5630.63	13843.84	23773.77	74240.91	15708.02	15159.39	8508.51	18393.39	14049.76	32.01	1372.06	315.32	4754.75
159	0.43	0.41	0.55	0.90	0.28	0.51	0.75	0.56	6.87	0.00	0.16	0.00	0.52
161	1.05	0.23	0.16	4.09	0.01	0.02	0.64	0.05	0.01	0.00	0.12	0.00	0.27
162	17869.97	10517.24	35436.01	174509.10	11273.21	9729.36	5747.13	12446.12	8081.90	15.60	1495.62	431.03	3951.15
163	0.58	0.18	0.02	2.74	0.01	0.03	0.87	0.01	0.02	0.00	0.11	0.00	0.37
165	0.00	0.13	0.03	13.45	0.02	0.04	1.40	0.01	0.03	0.00	0.12	0.00	0.33

10.1.5 Факторска анализа

Факторската анализа беше искористена за да се идентификуваат главните групи на елементи кои се однесуваат слично во примероците од почвата и да се разберат можните геохемиски и антропогени извори кои ја контролираат нивната дистрибуција. Овој метод овозможува намалување на голем број променливи на неколку латентни фактори, кои претставуваат заеднички геолошки, педогени или процеси поврзани со човекот. Во оваа анализа беа издвоени четири главни фактори, означени како F1, F2, F3 и F4, кои заедно објаснуваат значаен дел од варијабилноста на податоците прикажани во табела 6.

F1 го претставува најважниот фактор во структурата на податоците и главно е поврзан со елементите Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Високите оптоварувања на овие елементи во истиот фактор укажуваат дека тие имаат заеднички извор и се контролирани од ист геохемиски систем. Во контекст на испитуваната област, овој фактор се толкува како литогено-ултрамафичен фактор, директно поврзан со присуството на ултрамафни карпи.

Ова е особено важно за Ni и Cr на елементот, за кои се знае дека се карактеристични за ултрамафичните средини. Вклучувањето на Fe, Co и Mn во истиот фактор ја поддржува идејата дека оваа група елементи ги рефлектира феромагнезиските минерали и оксид-хидроксидните фази на железо и манган, кои играат важна улога во концентрацијата и дистрибуцијата на металите во почвата. Според тоа, F1 ја претставува главната природна компонента на областа и може да се смета како основен фактор што ја одразува геолошката контрола на хемискиот состав на почвата.

Примероците кои имаат високи позитивни вредности на F1 се оние каде што влијанието на материјалот е поизразено. Овие примероци може да се толкуваат како локации каде што ултрамафичниот состав е посилен или каде што процесите на промена и акумулација на феромагнезиски елементи се поинтензивни. Од еколошка гледна точка, F1 не треба веднаш да се толкува како антропогено загадување, туку главно како израз на природната позадина на областа.

F2 претставува втор важен фактор, со значителен придонес од Cu, Pb, Ba, As, V, Zn и Sr. Оваа група на елементи покажува покомплексно однесување во споредба со F1, бидејќи ги вклучува и елементите кои може да имаат литоген извор и елементите кои често се поврзуваат со антропогени влијанија. Поради оваа причина, F2 се толкува како мешан литоген и антропоген фактор.

Присуството на Cu, Pb и Zn во овој фактор е особено значајно, бидејќи овие елементи обично се сметаат за индикатори за индустриско влијание, атмосферски емисии, преработка на руда и таложење на метална прашина. Во исто време, присуството на Ba, Sr и V сугерира дека факторот може да вклучува и компонента поврзана со минералниот состав на почвата и со природните процеси на дистрибуција на елементите. Како што е од особено значење, бидејќи често се поврзува и со природна минерализација и со антропогени извори.

Поради оваа причина, F2 може да се смета како фактор кој ги одразува областите каде што природните процеси комуницираат со можните техногени влијанија. Примероците со висок F2 резултати веројатно ќе претставуваат места каде што атмосферското таложење или индустриското влијание е поочигледно, особено ако се поврзани со високи вредности на Pb, Cu, Zn или As, овој фактор може да се користи за да се аргументира дека дистрибуцијата на некои метали не е контролирана само со литологија, туку и од надворешни еколошки влезови.

F3 претставува поспецифичен фактор, доминиран главно од Mo, Cd и As. Оваа група елементи не ја следи целосно литогената шема на F1, ниту мешаната шема на F2, но покажува полокализирана и селективна конфигурација. Поради оваа причина, F3 се толкува како фактор на збогатување на елементи во трагови, кој може да биде поврзан со локални аномалии, специфични геохемиски микросредини или точки извори на загадување.

Елементот Cd е многу важен показател во овој фактор, бидејќи најчесто се смета за елемент со висока чувствителност на антропогени влијанија. Неговата комбинација со As и Mo може да укаже дека во некои примероци постојат посебни услови на акумулација или просторно ограничени извори кои

предизвикуваат релативно високо збогатување на овие елементи. Од еколошка гледна точка, F3 е многу важен, бидејќи може да сигнализира присуство на локализирано загадување, дури и ако тоа не е доминантно во регионално ниво.

Примероците со високи оценки во F3 треба да се гледаат со претпазливост, бидејќи тие може да претставуваат точки каде што се случуваат специфични процеси на мобилизација, адсорпција или таложење на елементи во трагови. Тоа може да бидат локации со посебен атмосферски влез, со педогени услови поволни за задржување на метали или со влијание на локализирани човечки активности.

F4 е секундарен фактор и има помала тежина во споредба со првите три фактори. Тоа е главно поврзано со Sr и V, додека придонесот на другите елементи е поограничен. Овој фактор може да претставува посспецифична компонента на материјалот, секундарен педоген процес или локална варијација која не е целосно објаснета со главните фактори.

Sr е често поврзан со карбонатните фази или одредени минерали на почвата, додека V може да биде поврзан и со литолошкиот супстрат и со некои техногени извори. Затоа, F4 може да се толкува како резидуален секундарен фактор, кој доловува пофин дел од структурата на податоците. Иако неговата важност е помала, таа останува валидна бидејќи покажува дека дистрибуцијата на елементите во областа не може да се објасни само со еден или два доминантни процеси.

Во примероците каде што F4 се појавува како доминантен фактор, треба да се земе предвид можноста овие примероци да имаат специфични локални карактеристики, особено во однос на Sr и V. Меѓутоа, поради помалата објаснета варијанса, овој фактор не треба да се прецени во интерпретацијата на животната средина. Свкупно, факторската анализа покажува дека хемискиот состав на почвата во истражуваната област е контролиран со комбинација на природни геолошки извори и можни антропогени влијанија. Ф1 јасно ја одразува литогената контрола на ултрамафичните карпи и феромагнетските фази, што го прави основен фактор на проучуваната средина. F2 претставува комбинација

на природната компонента со можни атмосферски или индустриски влезови, особено за елементите Pb, Cu, Zn и As. F3 го нагласува локалното збогатување на елементи во трагови како што се Cd, Mo и As, што укажува на специфични еколошки или геохемиски аномалии. F4, иако е послаб, ја комплетира целокупната структура со одраз на секундарните варијации главно поврзани со Sr и V.

Така, анализата на факторите F1-F4 го поддржува заклучокот дека областа на проучување има силна литогена позадина, но содржи и некои јасни сигнали за локална хетерогеност и можно антропогено влијание, особено за некои елементи во трагови и потенцијално токсични метали.

Табела 6 Факторска анализа на елементите на почвата (F1–F4)

Table 6 Factor Analysis of Soil Elements (F1–F4)

	F1	F2	F3	F4
1	-0.072	0.906	-0.514	-0.552
2	-1.931	1.101	0.717	-1.436
3	-0.147	-0.021	-0.292	0.029
4	-1.924	1.777	-0.709	-1.285
5	-0.598	0.245	-0.563	-0.440
6	-1.923	1.782	-0.710	-1.285
7	-0.831	0.449	-0.515	-0.362
8	-1.923	1.782	-0.710	-1.285
9	-0.756	0.783	-0.409	-0.333
10	1.231	-2.416	1.289	2.783
11	-0.977	0.516	-0.260	0.075
12	-0.757	1.030	-0.512	-0.662
13	3.518	-0.609	0.004	0.401
14	-0.701	0.599	-0.613	-0.578
15	0.921	-1.430	0.324	2.195
16	0.243	0.335	-0.297	-0.170
17	1.642	-0.539	0.165	0.461
18	1.044	-0.229	-0.151	0.350

19	0.891	-1.052	-0.287	0.906
20	0.327	-0.553	-0.121	0.486
21	0.591	-4.771	10.085	0.647
22	0.336	-2.038	4.864	2.054
23	-0.982	1.428	-0.631	-1.008
24	-1.923	1.785	-0.710	-1.284
25	-0.571	0.972	-0.510	-0.557
26	-1.923	1.785	-0.710	-1.284
27	-0.669	-1.486	-0.595	1.128
28	-1.923	1.785	-0.710	-1.284
29	0.102	0.072	-0.299	0.081
30	-1.923	1.785	-0.710	-1.284
31	0.432	-0.436	-0.271	0.391
32	-1.924	1.785	-0.713	-1.291
33	-0.903	0.758	-0.458	-0.365
34	0.452	1.652	-0.516	-0.963
35	1.669	-0.564	0.351	0.214
36	0.376	0.443	-0.344	-0.124
37	1.391	-0.276	0.014	0.519
38	-0.092	0.627	-0.423	-0.359
39	6.020	2.045	-0.003	-0.455
40	0.615	-0.087	-0.262	0.238
41	0.350	-0.009	-0.071	0.375
42	0.193	0.305	-0.060	0.488
44	0.133	0.196	1.471	3.562
45	-0.011	1.491	-0.549	-0.879
47	0.249	0.709	-0.465	-0.448
49	0.714	0.404	-0.311	-0.248
50	-1.969	0.863	0.664	-1.561
51	-0.511	0.633	-0.392	-0.414
52	-1.904	1.796	-0.706	-1.285
53	0.066	0.385	-0.344	-0.170
54	-1.924	1.765	-0.709	-1.289

55	-0.276	0.586	-0.137	0.153
56	0.068	1.298	-0.417	-0.685
57	-0.081	1.220	-0.419	-0.784
58	0.579	0.914	-0.450	-0.612
59	-1.907	1.778	-0.706	-1.290
60	2.624	-0.044	0.294	-0.200
61	2.389	-2.526	-0.020	6.820
62	3.449	1.999	-0.156	-0.721
63	2.595	-1.976	-0.161	5.097
64	0.729	0.031	0.380	0.096
65	-0.411	-0.948	-0.688	6.548
66	0.205	-0.160	0.406	0.282
67	-0.962	0.896	-0.556	-0.745
68	-0.446	1.671	-0.555	-1.018
69	9.846	-0.288	-0.213	0.169
70	0.513	-1.310	-0.642	5.171
71	2.814	0.678	-0.037	-0.428
72	4.492	3.332	0.012	-1.032
73	0.916	-1.843	-0.316	4.982
74	5.623	-1.221	0.053	3.329
75	-0.130	-0.797	0.496	0.391
77	-0.249	1.309	-0.463	-0.839
78	-0.307	0.554	-0.285	-0.357
80	3.697	-1.395	0.543	-0.341
81	13.150	-3.250	-0.798	0.062
82	7.285	0.051	-0.169	-0.447
83	1.740	0.132	-0.524	-0.481
84	1.877	0.928	0.034	-0.365
85	-0.608	-0.964	-0.456	0.447
86	-0.964	0.319	0.407	-0.284
87	-0.865	-0.738	-0.278	0.417
88	0.605	-1.823	8.490	1.016
89	0.078	1.565	-0.448	-0.780

90	-0.676	0.665	-0.602	-0.852
91	0.360	0.544	1.541	-0.451
92	-0.859	-2.586	-0.178	0.467
93	1.636	0.074	1.134	-0.029
94	0.907	-0.371	-0.506	-0.369
95	0.347	-0.138	1.435	0.061
96	-0.921	0.353	-0.566	-0.466
97	-1.106	0.265	0.957	-0.169
98	-0.824	0.094	-0.506	-0.597
99	-0.900	0.063	1.148	0.431
100	-0.303	1.252	-0.490	-0.781
101	-0.954	-0.322	-0.612	-0.450
102	-0.829	1.106	-0.353	-0.999
103	-1.586	-1.555	-0.650	-0.011
104	-0.033	0.815	0.097	-0.610
106	-1.036	0.409	0.258	-0.243
108	-1.006	0.852	0.095	-0.715
110	-1.050	0.632	0.619	-0.257
111	0.206	1.416	-0.474	-0.839
113	-1.376	-0.063	-0.354	-0.504
114	2.200	-11.063	2.043	1.168
115	-1.175	0.839	0.144	-0.443
116	-0.268	-4.549	0.783	1.869
117	-1.349	0.857	0.552	-0.381
118	-0.244	-2.325	0.127	1.250
119	-1.034	0.987	0.550	-0.687
120	-0.872	-4.086	0.154	-1.024
121	-1.242	0.916	0.647	-0.650
122	0.819	-0.894	-0.079	0.964
123	0.359	1.352	-0.431	-0.759
124	-1.364	1.219	-0.632	-0.967
125	-0.149	-2.429	-0.143	0.695
126	-0.797	0.885	0.176	-0.637

127	0.035	-1.350	-0.264	0.342
128	0.007	-0.004	-0.286	0.071
129	-1.011	0.770	-0.445	-0.392
130	-0.400	-0.163	-0.285	0.105
131	-0.790	-2.203	-0.109	-0.075
132	-1.597	1.296	0.279	-0.866
133	0.019	-0.657	-0.254	0.556
134	-0.655	0.196	-0.311	-0.222
135	-0.527	-0.119	0.179	0.076
136	-1.410	0.029	-0.536	-0.581
137	-1.418	0.984	0.079	-0.612
138	-1.367	-1.961	-0.218	-0.024
139	-1.572	1.302	0.617	-0.810
140	-1.150	-0.411	-0.413	0.131
141	-1.382	1.027	-0.625	-0.782
142	-0.783	-2.308	-0.246	-0.109
143	-1.153	-0.308	-0.261	0.104
144	-0.918	-0.252	-0.393	0.035
145	-0.852	-0.650	-0.346	0.116
146	-0.769	-1.484	-0.141	0.715
147	-0.956	-4.048	-0.017	-0.595
149	-1.592	0.269	-0.541	-0.821
150	-0.824	-0.223	-0.313	0.091
152	-1.544	1.122	-0.633	-0.711
154	-1.667	0.493	-0.550	-1.073
155	-1.068	-0.168	-0.352	-0.014
156	-1.054	-0.587	-0.448	0.196
157	-1.059	-0.311	-0.233	0.210
159	-1.671	-0.011	-0.449	-1.168
161	-1.552	1.450	-0.701	-1.001
162	-0.647	-0.342	-0.302	0.323
163	-1.665	1.534	-0.701	-1.088
165	-1.767	1.643	-0.701	-1.159

10.1.6 Кластер

Дендрограмот за хиерархиска кластерска анализа го претставува статистичкото групирање на хемиските елементи анализирани во испитуваните примероци врз основа на нивната геохемиска сличност. Методот на кластерска анализа се користи за да се идентификуваат елементите кои покажуваат слично однесување во проучуваната средина, сугерирајќи заеднички геолошки извори или слични процеси на транспорт и акумулација во околината.

Од дендрограмот претставен на слика 17, се забележува дека анализираниите елементи се поделени во неколку главни групи (кластери), кои ги рефлектираат нивните геохемиски односи и потенцијално нивните извори.

Првата група претставува посебна група претставена со Fe, која се појавува изолирана од другите елементи и се приклучува на другите групи само на големи статистички растојанија. Оваа изолација покажува дека Fe има различно геохемиско однесување од другите елементи во истражуваниот систем. Во многу геолошки средини, железото е доминантен елемент во ултрамафичните минерали и железните оксиди, тоа често одразува главно природно литогено потекло. Ова сугерира дека дистрибуцијата на Fe е главно контролирана од минералниот состав на геолошкиот супстрат, а не од антропогените процеси на загадување.

Втората група вклучува елементи како што се Zn, Sr, As и Mo, кои се групирани на релативно кратки растојанија. Нивната близина во дендрограмот сугерира можна геохемиска корелација и слична дистрибуција во испитуваните примероци. Овие елементи често се поврзуваат со различни геохемиски процеси, вклучувајќи растворање на минерали, хидрогеохемиски процеси или влијание на индустриската активност во областа на проучување.

Поголема група вклучува елементи од третата група како што се Cu, Cd, Co, Pb и V, кои формираат тесен кластер со многу мали статистички растојанија. Ова укажува на силна поврзаност меѓу нив и сугерира дека овие елементи може да имаат заеднички извор или слични процеси на мобилизација во околината. Во индустриски или рударски контекст, овие елементи често се поврзуваат со

металуршки активности, процеси на преработка на руда или транспорт на честички од метална прашина.

Во четвртата група се претставени елементите Cr, Ba, Mn и Ni кои формираат уште еден различен кластер. Особено, Mn и Ni покажуваат изразена близина во дендрограмот, што укажува на слично геохемиско однесување во проучуваната средина. Во многу геолошки системи, овие елементи се поврзани со мафични и ултрамафични минерали и може да ги одразуваат вообичаените процеси на промена или геохемиски транспорт.

Општо земено, дендрограмот покажува дека елементите може да се класифицираат во неколку групи што одразуваат два главни механизми на геохемиска контрола: литогени контролни елементи поврзани со минералниот состав на карпите и почвите и антропогени контролни елементи кои можат да бидат поврзани со индустриски, рударски активности или процеси на металуршка обработка.

Близината на некои елементи во кластерот сугерира заедничко потекло или слични процеси на мобилизација и таложење, додека елементите што изгледаат изолирани може да бидат контролирани од различни геохемиски фактори.

Хиерархиската кластерска анализа покажа на слика 17 дека проучуваните елементи не се случајно распоредени во околината, туку формираат различни геохемиски групи. Овие групи ја рефлектираат интеракцијата помеѓу геолошкиот состав на подрачјето што се проучува и можните антропогени влијанија. Интерпретацијата на дендрограмот придонесува за идентификација на можните извори на елементите и за подобро разбирање на процесите кои ја контролираат нивната дистрибуција во проучуваната средина.



Слика 17 Хиерархиски кластер дендрограм на примероци од почва

Figure 17 Hierarchical Cluster Dendrogram of Soil Samples

10.1.7 Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоакумулација (I_{geo}) во примероци од почва

Индексот на геоакумулација (I_{geo}) беше користен за да се процени степенот на контаминација на елементите во проучуваните примероци во споредба со референтните вредности на позадината (EU). Според употребената класификација, вредностите на $I_{geo} \leq 0$ означуваат практично незагадени седименти/почви, вредностите 0-1 укажуваат на премин од незагадена кон умерена, 1-2 скромна контаминација, 2-3 умерена до тешка контаминација, 3-4 тешка контаминација, 4-5 тешка контаминација, 4-5 > екстремна контаминација, додека екстремна контаминација (G. MÜLLER, 1969).

Генерално, резултатите покажуваат многу различно однесување помеѓу елементите. Некои елементи, како Mo и Ba, се појавуваат во скоро сите примероци со многу негативни вредности на I_{geo} , што укажува на недостаток на антропогена акумулација и доминација на природната позадина. Од друга страна, елементите како Ni, Co, Cr и во некои случаи Cd, As и Fe, претставуваат

високи позитивни вредности и во некои примероци достигнуваат класи на тешка до екстремна контаминација, што укажува на силно литогено и/или антропогено влијание.

Хром покажува нагласена шема на збогатување во голем број примероци. Во многу примероци, вредностите на Igeo за Cr ги надминуваат класите 2 и 3, што укажува на умерена до тешка контаминација. Најпроблематичните примероци се оние каде што Cr достигнува највисоки класи, како што се примероците 81, 82, 80, 69, 74, 60 и 39, каде што Igeo на Cr се движи од тешка до тешка до екстремна контаминација. Примероците 13, 35, 58, 63, 71, 84, 93 и 114 исто така покажуваат значителна акумулација на Cr.

Cr обично е силно поврзан со ултрамафичен материјал и минерализација на фероникел. Затоа, високите вредности на Cr може да го одразуваат и геогенското наследство на областа и антропогеното додавање од рударските и металуршките активности.

Манганот главно има негативни до благо позитивни вредности, што укажува дека за повеќето примероци тој е класифициран како практично незагаден или неконтаминиран до умерен. Сепак, некои примероци се издвојуваат со поизразено збогатување, особено 81, каде што Mn достигнува класа 4, како и 61, 69, 74 и 37, каде што се појавуваат класите 2, 3.

Генерално, Mn не претставува многу силна општа контаминација, но примероците со повисоки вредности покажуваат дека во одредени точки постојат услови за локална концентрација, можеби поврзана со процесите на редокс, локалната литологија или таложењето на индустриски материјал.

За Fe, повеќето примероци резултираат со негативни или блиску до нула вредности, што укажува на недостаток на контаминација според критериумот Igeo. Ова често се случува затоа што Fe има многу високи природни вредности на ултрамафични терени, така што дури и високите апсолутни концентрации не мора да се претворат во висок Igeo. Сепак, некои примероци имаат значително збогатување, особено 81, каде што Fe достигнува класа 4, како и 69, 74, 82, 39 и 80, каде што преминува во класите 2, 3.

Ова укажува дека, иако Fe е главно контролиран од литогениот извор, во одредени точки има зголемена акумулација што може да биде поврзана со индустриски отпад, техногена прашина или присуство на феругинозни материјали од процесите на експлоатација и преработка.

Со е еден од елементите што покажува многу силно збогатување во речиси целиот сет на податоци. Голем број примероци спаѓаат во класите 3-5, што укажува на тешка контаминација, а во некои случаи дури и тешка до екстремна контаминација. Најистакнати примероци се 81, 13, 39, 82, 74, 71, 62, 84, 114, 60 и 69.

Однесувањето на Со е многу слично на она на Ni и Cr, што укажува на заедничка врска со ултрамафичната минерализација и рударската активност. Во контекст на проучуваната област, Со може да се смета како важен показател за геогенското влијание на подлогата, но и за антропогената прераспределба од индустриските активности.

Никелот е елементот што претставува најсилна и најупорна контаминација на сите места за земање мостри. Во многу голем број примероци, Igeo на Ni е над 5, што според класификацијата се преведува како исклучително контаминирано. Највисоки примероци се 72, 39, 62, 82, 69, 81, 74, 13, 17, 63, 71, 84, 93 и многу други со вредности над класа 4.

Овој резултат е целосно конзистентен со геохемискиот карактер на областите со ултрамафична литологија и со влијанието на индустријата за фероникел. Ni може да се смета како доминантен елемент на загадување/акумулација во испитуваната област и како главен показател за геогенско-антропогениот притисок на системот.

Бакарот генерално има ниски Igeo вредности и во повеќето примероци е класифициран како практично неконтаминиран или малку контаминиран. Сепак, некои примероци покажуваат значително збогатување, особено 114, каде Cu достигнува класа 3 и 81, каде што достигнува класа 2. Исто така, примероците како 116, 88, 61, 74 и 92 покажуваат скромна контаминација.

Ова укажува дека Си не е главен загадувач на регионално ниво, но има специфични точки каде што контаминацијата е поголема, можеби како резултат на локални индустриски извори, металуршки отпад или акумулација во одредени депонирани области.

Zn главно покажува негативни до малку позитивни вредности, што укажува на недостаток на општа контаминација. Сепак, примерокот 44 јасно се истакнува со вредност во класата 3, што укажува на умерена до тешка контаминација. Исто така, примероците 21, 61, 63, 73, 74, 88, 118 покажуваат благо до умерено збогатување.

Значи, Zn не се појавува како критичен елемент во сите примероци, но во некои специфични точки е забележана акумулација што може да биде поврзана со индустриски емисии, техногена прашина или остатоци од процесите на обработка.

Cd е еден од елементите со многу важно еколошко однесување, бидејќи и малите концентрации можат да дадат висок I_{geo}. Во вашата база на податоци, Cd претставува значителен број примероци со високи класи на загадување. Примерокот 88 достигнува класа 6, т.е. екстремно загадување. Примероците 21, 22, 91, 93, 95, 97, 99, 117 и 121 покажуваат тешка до многу тешка контаминација, додека другите примероци како што се 64, 66, 75, 104, 106, 110, 113, 115, 113, 13, 13, 126, тешка контаминација.

Ова е многу важен резултат за дискусијата во дисертацијата, бидејќи Cd обично се гледа како елемент со поголем антропоген отколку литоген придонес. Појавата на високи класи на Cd јасно укажува дека некои точки на проучување се засегнати од поинтензивни процеси на загадување.

Pb во повеќето примероци претставува негативни или ниски позитивни вредности, но некои примероци се одликуваат со значително збогатување. Најкарактеристичните примероци се 103, 114 и 116, каде што Pb ја достигнува класата 2, додека низа други примероци, како што се 10, 15, 21, 22, 35, 70, 88, 88, 93, 125, 133, 134, 146 минути покажуваат умерена контаминација.

Ова сугерира дека Pb нема униформа дистрибуција, но збогатувањето е локално, што често е поврзано со антропогени влијанија од индустриски тип, сообраќај, техничко согорување или таложење на материјали богати со Pb.

Ниту, пак, претставува многу хетерогена дистрибуција. Во повеќето примероци, вредностите на Igeo се негативни, но некои точки покажуваат изразено збогатување. Најпроблематични примероци се 114, каде што As достигнува класа 4, како и 21, 120 и 147, каде што As влегува во класа 3. Исто така, примероците 92, 131, 138 и 142 покажуваат скромна до значителна контаминација.

Овој модел покажува дека As не е доминантен загадувач во целата област, но има јасни жаришта, кои можат да се поврзат со специфични геохемиски или техногени извори. Од еколошка гледна точка, ова е многу важно поради високата токсичност на As.

Mo претставува во скоро сите примероци многу негативни Igeo вредности. Ова јасно покажува дека примероците се класифицирани како практично незагадени за овој елемент. Дури и кога апсолутните концентрации може да изгледаат значајни, тие остануваат далеку под референтната позадина што се користи во пресметките.

Во толкувањето на дисертацијата, Mo може да се опише како елемент кој не претставува значително антропогено збогатување во областа на проучување.

Ба исто така претставува главно негативни вредности во сите примероци. Тоа значи дека, според Igeo, примероците практично не се контаминирани за Ba. Не е видно значајно жариште.

Затоа, Ba не резултира како проблематичен елемент во проучуваната средина и нема докази за зголемена акумулација во споредба со референтните вредности.

Sr во повеќето примероци има негативни вредности, но во некои специфични точки се забележува збогатување. Најкарактеристичните примероци се 61, 65, 70 и 73, каде што Sr достигнува класа 3, додека примерокот 63 влегува во класа

2. Овие резултати укажуваат на локална акумулација, можеби поврзана со минералошките карактеристики на теренот, присуството на карбонати или мобилноста на Sr во околината.

Затоа, Sr не претставува општ проблем, но има локализирани области на збогатување кои треба да се дискутираат во однос на локалната геологија и хидрогеохемија.

V mainly shows negative values or close to zero. This means that in general the samples are practically not contaminated or only slightly enriched. The samples with the highest values are 80 and 114 (class 2), while 61, 63, 74, 147 and several others show values in class 1.

Генерално, V не изгледа како критичен елемент во областа на проучување, иако во некои примероци има индикации за слаба до умерена акумулација.

Примероците со многу висока до екстремна контаминација се претставени во S81: еден од најкритичните примероци, со многу високо збогатување на Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu, додека Zn и As не го следат истиот тренд. Овој примерок претставува јасна точка на акумулација на повеќе елементи.

S72: се карактеризира со екстремно висок Ni, што го прави овој примерок силен показател за влијанието на ултрамафичниот супстрат или концентрираната минерализација.

S39: претставува многу висока контаминација за Cr, Fe, Co и Ni, што укажува на силна поврзаност со основниот минерален материјал и многу интензивна локална акумулација.

S69: примерок со многу силно збогатување за Cr, Mn, Fe, Co и Ni, што укажува на многу изразен геохемиски карактер на областа.

S82: изразена контаминација особено за Cr, Fe, Co и Ni.

S74: примерок со висока акумулација на Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Sr, затоа со повеќеелементен карактер.

Примероците со специфични токсични жаришта се претставени на локацијата за земање примероци S88: исклучително важни поради многу високиот Cd, како и збогатувањето со Cu, Zn, Pb и As.

S114: еден од најважните примероци за интерпретација, бидејќи претставува значителна контаминација на Cu, Pb, As и V, покрај високото збогатување на Cr и Co.

S21 и S22: покажуваат значителна контаминација на Cd, како и зголемени As, Zn, Pb и Ni, што укажува на јасно антропогено влијание.

S116: се издвојува за Pb и Cu, како и зголемениот As.

S61, S63, S65, S70, S73: важни за Sr, при што некои од нив покажуваат и покачени Cu, Zn или V. Анализата на индексот на геоакумулација покажува дека областа на проучување се карактеризира со висока геохемиска хетерогеност, каде што некои елементи се главно присутни на природни нивоа, додека други покажуваат силно до екстремно збогатување. Најпроблематични елементи се Ni, Co и Cr, кои покажуваат силна контаминација во голем број примероци и ги претставуваат доминантните елементи на геохемскиот сигнал на областа. Cd, исто така, има големо еколошка важност поради високите вредности во одредени примероци, додека As и Pb претставуваат локализирани жаришта од особен еколошки интерес. Спротивно на тоа, Mo и Ba не покажуваат значително збогатување, додека Sr, Zn, Cu и V покажуваат средно однесување со локална контаминација.

Севкупно, резултатите од Igeo сугерираат дека во областа на проучување, истовремено дејствуваат литогени фактори, поврзани со ултрамафичниот состав на теренот и антропогени фактори, поврзани со рударската и индустриската активност. Затоа, дистрибуцијата на Igeo забележана во оваа област на проучување е конзистентна со геохемските обрасци пријавени низ Западен Балкан, каде што збогатувањето на Ni-Cr-Co главно е контролирано со ултрамафична литологија, додека елементите како Cd, Pb, Zn, Cu и As може да одразуваат дополнително антропогено влијание поврзано со индустриски и рударски активности.

Табела 7 Индекс на геоакумулација (Igeo) – Контаминација на почвата

Table 7 Geoaccumulation Index (Igeo) – Soil Contamination

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Mo	Ba	Sr	V
1	1.61	0.42	-0.30	3.33	5.39	-1.12	-1.29	-0.32	-0.30	-1.54	-10.15	-3.41	-3.91	-1.57
2	-4.09	-8.35	-15.19	-3.55	-8.08	-1.83	-3.83	1.42	-4.23	-0.19	-4.50	-13.09	-5.20	-6.14
3	1.59	0.10	0.08	2.62	6.12	0.21	-0.15	0.51	0.96	-0.34	-9.21	-2.75	-3.63	-1.53
4	-9.81	-11.29	-15.19	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-6.64	-5.13	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
5	1.41	-0.37	-0.41	2.05	5.38	0.36	-1.25	-0.32	0.51	-1.13	-9.15	-3.19	-3.87	-1.86
6	-9.81	-12.87	-15.19	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-5.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
7	0.60	-0.26	-0.87	1.67	4.26	-0.24	-1.29	-0.24	-0.79	-0.99	-9.34	-2.61	-3.89	-1.05
8	-9.81	-12.87	-15.19	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-5.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
9	0.77	-0.05	-0.84	2.09	4.28	-1.07	-0.70	-0.10	-1.33	-1.13	-9.21	-2.80	-3.96	-1.21
10	2.50	1.49	0.60	3.22	5.40	1.45	1.89	2.42	1.68	0.67	-6.15	-1.34	-2.86	-0.12
11	0.55	-0.73	-0.88	1.21	4.06	-0.22	0.34	0.03	-0.40	-1.25	-9.44	-2.86	-3.91	-1.37
12	1.05	-0.39	-0.62	2.38	5.17	-1.25	-1.33	-1.03	-0.38	-1.96	-8.32	-3.62	-4.48	-2.42
13	3.50	1.95	1.17	4.99	6.67	0.23	-0.20	-1.17	0.91	0.05	-5.86	-1.85	-3.53	-0.52
14	0.87	-0.47	-0.87	1.98	4.92	0.66	-0.91	-0.68	-0.64	-2.47	-10.28	-3.62	-4.52	-2.40
15	2.56	1.29	0.64	3.04	5.73	0.69	1.56	-1.17	1.45	-0.13	-7.08	-1.43	-2.89	-0.42
16	1.90	0.79	-12.79	3.41	6.47	0.09	-0.49	0.32	0.77	-0.63	-8.61	-3.12	-4.32	-1.54
17	2.83	1.17	1.20	3.47	6.55	0.43	0.11	1.42	0.17	0.32	-6.89	-1.86	-3.49	-0.02
18	3.07	1.20	0.57	3.27	5.97	-0.05	-0.26	0.83	0.59	-0.37	-7.78	-1.95	-3.44	-0.69
19	2.45	1.37	0.65	3.14	5.42	0.25	-0.11	-1.17	0.79	0.08	-7.78	-1.39	-3.00	-0.08
20	2.17	0.91	0.30	2.76	5.14	0.21	-0.20	1.15	0.34	0.04	-8.15	-1.74	-3.29	-0.31
21	2.36	1.38	0.87	2.98	5.45	0.69	1.60	4.81	1.10	3.15	-2.07	-1.55	-3.07	0.02
22	2.45	1.52	-0.32	-6.87	5.59	0.49	1.70	4.26	1.11	1.61	-3.64	-1.42	-2.92	0.07
23	0.88	-0.97	-0.85	1.90	5.13	-1.65	-2.15	-1.17	-1.08	-3.13	-10.63	-5.75	-5.97	-2.98
24	-9.81	-12.87	-9.47	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-6.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
25	0.98	0.20	-0.83	2.65	4.87	-1.27	-1.41	-0.24	-0.99	-1.54	-10.15	-3.11	-4.36	-1.66

26	-9.81	-12.87	-11.49	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-6.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
27	-2.26	0.46	-3.77	-2.29	1.03	2.16	-0.57	1.29	-2.56	-2.81	-10.04	-0.87	-0.66	-3.60
28	-9.81	-12.87	-11.87	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-6.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
29	1.50	1.13	-12.78	3.31	5.57	0.16	-0.29	0.15	0.43	-0.24	-8.73	-2.51	-3.86	-1.21
30	-9.81	-12.87	-14.19	-6.87	-8.08	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-6.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
31	1.76	1.29	-12.43	3.60	5.70	0.53	0.00	-0.03	0.84	0.07	-8.59	-2.20	-3.77	-0.97
32	-9.81	-12.87	-15.19	-6.87	-8.08	-7.61	-9.61	-1.17	-8.23	-6.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
33	0.76	-0.46	-1.04	1.78	4.08	-0.45	-0.50	-0.40	-0.99	-1.47	-9.75	-3.12	-4.02	-1.51
34	1.79	-0.32	0.61	3.11	7.02	-0.99	-1.54	-1.17	-3.02	-3.01	-10.10	-4.36	-6.17	-1.99
35	3.06	1.39	1.57	3.47	6.76	-0.16	-0.29	1.83	1.64	0.14	-6.12	-2.64	-3.88	-0.87
36	1.97	0.69	0.22	3.23	5.82	-0.49	-0.60	0.26	-0.56	-0.65	-9.44	-2.43	-3.80	-0.73
37	2.58	1.77	0.83	3.58	5.62	-0.65	-0.59	1.15	0.32	-0.41	-6.95	-1.66	-3.34	-0.21
38	2.23	0.19	-0.12	2.65	5.37	-0.84	-1.03	0.15	-0.83	-0.91	-9.51	-2.71	-3.94	-0.86
39	4.00	1.96	2.43	4.85	8.44	-0.92	0.18	-1.17	-3.64	-1.63	-7.89	-3.59	-5.01	-0.99
40	1.64	1.51	-12.46	3.67	5.92	0.38	-0.22	0.21	0.57	-0.24	-8.67	-2.29	-4.65	-1.10
41	2.05	1.16	0.67	2.69	5.18	-0.89	-0.20	0.83	0.20	-0.45	-7.39	-1.91	-3.57	-0.60
42	2.16	0.45	0.13	2.89	5.68	-0.51	0.70	0.42	0.12	-0.71	-9.84	-2.52	-3.80	-0.71
44	1.42	0.51	-0.11	2.31	4.89	-0.33	2.71	0.87	-0.16	-0.96	-9.28	-2.28	-3.42	-0.35
45	2.17	-0.16	0.10	2.82	6.19	-1.70	-1.54	-1.17	-2.50	-2.91	-10.28	-4.16	-6.17	-1.89
47	2.18	0.38	0.17	3.12	5.95	-0.70	-1.14	-0.24	-0.54	-1.04	-9.75	-2.93	-4.54	-0.98
49	2.32	0.72	0.28	3.65	5.52	-0.74	-0.68	0.32	-0.95	-0.49	-8.61	-2.74	-4.58	-0.17
50	-5.23	-7.87	-15.19	-2.78	1.56	-3.29	-4.18	-1.17	-4.23	0.68	-4.27	-13.09	-12.36	-5.20
51	1.74	-0.47	-0.30	1.90	5.04	-0.70	-1.01	0.42	-1.40	-0.81	-9.21	-2.82	-3.71	-0.72
52	-9.81	-9.29	-15.19	-6.87	1.63	-7.61	-6.29	-1.17	-8.23	-6.71	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
53	1.93	0.32	0.04	2.87	5.23	-0.50	-0.68	0.51	-1.01	-0.71	-9.80	-2.53	-3.82	-0.35
54	-9.81	0	-10.87	-6.87	-8.08	-6.61	-6.29	-1.17	-7.23	-3.91	-11.48	-13.09	-12.36	-9.55
55	1.68	0.02	-0.11	2.17	5.38	-0.58	0.42	0.55	-0.72	-0.91	-10.04	-2.75	-3.91	-0.79
56	0.89	0.65	-12.52	3.43	6.45	-0.28	-0.84	-0.79	-1.33	-1.71	-8.59	-4.20	-5.32	-2.58
57	1.19	0.43	-12.59	3.28	6.37	-0.22	-0.96	-0.68	-0.88	-1.25	-8.24	-4.88	-6.34	-2.79
58	3.07	0.21	0.24	2.85	6.43	-0.75	-1.23	-0.17	-0.73	-1.10	-9.51	-3.42	-4.15	-1.02

59	-9.81	0	-11.11	-6.87	1.52	-6.61	-6.29	-1.17	-7.23	-4.13	-11.48	-13.09	-12.36	-9.81
60	4.11	0.44	1.50	3.97	6.32	-0.25	-0.11	2.18	-0.93	0.16	-7.18	-2.94	-4.76	0.51
61	2.54	2.35	0.97	3.73	5.33	1.32	1.07	0.42	0.96	1.23	-5.55	-0.64	3.01	0.81
62	3.23	0.98	1.72	4.24	8.16	-0.63	-0.19	0.09	-3.32	-2.81	-11.63	-5.03	-6.63	-0.87
63	3.63	1.36	1.72	3.46	5.84	1.11	1.19	-1.17	0.06	0.87	-6.19	-0.90	2.53	0.97
64	2.47	0.50	0.76	3.17	5.85	-0.41	-0.25	2.63	-0.16	-0.08	-9.28	-2.37	-3.96	0.14
65	1.41	0.00	0.39	0.35	3.46	0.75	0.90	-1.17	0.51	-0.49	-6.52	-1.05	3.18	0.49
66	2.34	0.29	0.45	2.56	4.95	-0.38	-0.07	2.65	0.11	-0.24	-9.07	-2.23	-3.94	0.14
67	0.11	-0.05	-13.66	2.50	5.58	-0.99	-1.55	-1.17	0.76	-1.39	-9.10	-6.05	-6.53	-4.17
68	0.02	0.11	-12.90	3.05	6.12	-0.54	-1.47	-1.49	-4.23	-4.13	-9.24	-6.61	-8.04	-4.49
69	4.74	2.44	3.20	5.76	7.53	1.45	0.88	-0.32	-4.64	-2.19	-9.89	-4.12	-7.36	0.96
70	3.30	0	1.20	2.91	5.74	0.90	0.93	-1.17	1.46	0.59	-6.62	-1.63	2.91	0.16
71	3.57	1.14	1.55	4.36	6.82	-0.30	-0.47	1.66	-1.33	-0.65	-8.73	-3.27	-5.66	-0.09
72	3.08	0.70	1.88	4.00	9.08	-1.96	-0.36	-1.17	-3.47	-4.71	-11.10	-5.76	-8.55	-2.57
73	2.93	0	1.46	3.43	5.71	0.60	1.19	-1.17	0.81	0.56	-6.78	-0.76	2.46	0.69
74	4.57	1.94	2.45	4.62	6.40	1.32	1.62	-1.17	-0.67	0.14	-7.02	-1.83	1.63	0.86
75	1.44	-0.09	0.23	1.43	4.22	0.56	-0.21	2.85	-0.02	0.09	-8.49	-2.03	-3.73	0.55
77	2.21	-0.29	-0.42	2.56	5.54	-1.07	-1.22	0.15	-2.00	-3.39	-10.15	-5.19	-9.36	-1.28
78	0.82	0.69	-12.85	2.93	5.79	0.10	-0.45	0.60	0.19	-0.43	-8.84	-3.58	-5.38	-1.97
80	4.78	-0.84	2.45	2.08	5.91	1.28	-0.37	2.94	-1.13	0.42	-6.97	-3.69	-5.93	1.28
81	5.16	3.09	3.99	5.43	7.35	2.78	-6.29	1.15	-1.01	-6.71	-7.57	-1.81	-6.01	1.25
82	5.03	1.58	2.88	4.81	7.66	1.17	0.26	1.06	-2.87	-0.45	-9.21	-4.28	-6.60	0.52
83	-9.81	1.15	1.56	4.38	6.09	1.08	-0.69	-1.17	-1.23	-0.71	-8.02	-3.34	-4.06	-0.60
84	3.09	1.32	0.79	4.00	6.52	-1.15	-0.79	1.93	-1.77	-1.19	-9.59	-3.06	-5.92	-0.17
85	-9.81	-0.04	0.01	1.73	2.95	0.93	-0.43	-1.17	0.54	-0.74	-7.57	-1.82	-2.85	-0.22
86	0.60	-0.94	-0.54	-0.38	2.67	-0.98	-1.16	2.87	-0.72	-0.47	-8.78	-2.76	-4.40	0.05
87	1.37	-1.11	-0.35	0.14	2.78	0.51	0.11	-1.17	0.43	-0.11	-7.15	-1.93	-4.08	-0.42
88	2.14	0.47	0.47	2.92	4.53	1.67	0.73	5.82	1.04	1.17	-4.04	-1.58	-3.61	0.45
89	0.74	0.62	-12.40	3.58	6.48	-0.77	-0.94	-1.03	-1.71	-2.81	-9.04	-4.80	-5.67	-3.03
90	1.62	-0.98	-0.69	1.90	4.12	0.07	-2.02	-1.17	-0.86	-2.47	-8.15	-5.19	-6.67	-0.72

91	2.71	-0.17	0.46	2.92	5.65	-0.35	-1.00	3.82	-0.61	-0.63	-6.34	-3.02	-5.76	-0.20
92	1.17	-0.49	-0.52	1.25	3.02	1.32	0.71	-1.17	0.76	2.52	-8.15	-1.72	-1.71	-1.17
93	3.18	0.57	1.10	3.71	6.85	-0.34	-0.36	3.38	0.66	-0.14	-6.67	-2.65	-4.46	0.03
94	3.16	-0.05	1.20	2.98	4.66	0.88	-0.80	-1.17	-0.54	-0.61	-7.39	-3.02	-4.39	-0.03
95	1.88	-0.02	0.75	3.30	4.49	-0.21	-0.24	3.70	-0.72	0.26	-6.67	-2.16	-5.55	0.24
96	1.53	-1.68	-0.16	0.85	2.44	-0.11	-1.17	-1.17	-0.71	-1.19	-8.48	-2.93	-4.41	-0.84
97	0.49	-1.30	-0.57	0.41	2.03	-1.08	-1.08	3.45	-0.46	-0.21	-7.48	-2.27	-4.34	-0.27
98	1.49	-0.89	-0.60	1.66	3.65	-0.06	-0.94	-1.17	0.09	0.32	-8.48	-4.00	-5.05	-0.70
99	0.73	-0.72	-0.32	1.18	3.11	-1.04	0.16	3.52	0.34	-0.58	-8.34	-2.08	-4.40	-0.22
100	1.14	0.30	-12.94	3.05	6.04	-0.20	-1.02	-0.79	-1.14	-1.96	-9.02	-4.78	-5.88	-3.03
101	1.76	-1.51	-0.53	1.49	3.72	0.16	-1.73	-1.17	1.44	-1.54	-8.02	-5.25	-4.64	-0.66
102	1.39	-1.27	-0.59	1.93	4.29	-1.75	-3.13	0.37	-1.66	-3.01	-6.95	-5.41	-6.63	-0.73
103	0.71	-1.74	-0.84	0.42	2.48	0.35	-2.08	-1.17	2.37	-0.14	-7.78	-3.86	-3.52	-1.16
104	2.30	-0.31	0.01	2.89	5.72	-1.65	-1.29	2.06	-0.11	-1.63	-7.29	-3.93	-7.55	-0.50
106	0.79	-0.77	-1.00	1.62	3.43	-1.32	-0.78	2.46	0.53	-1.50	-7.54	-3.22	-4.58	-0.60
108	1.02	-1.56	-1.08	1.17	3.53	-2.05	-2.39	2.39	-1.32	-1.58	-8.15	-3.68	-6.93	-0.21
110	0.22	-1.10	-1.06	0.87	2.65	-1.77	-0.66	3.01	-0.96	-1.13	-7.81	-2.92	-5.83	-0.11
111	1.12	0.89	-12.62	3.52	6.35	-0.11	-1.30	-0.58	-2.23	-2.32	-8.89	-4.80	-6.19	-3.03
113	0.26	-1.93	-1.65	0.73	2.74	-1.25	-2.84	1.15	1.23	-0.83	-8.28	-4.34	-5.24	-0.26
114	3.08	0.08	0.96	4.46	3.74	2.91	0.36	0.83	2.00	3.80	-3.42	-0.32	-2.22	1.22
115	0.42	-1.58	-1.29	0.94	3.36	-1.77	-0.91	2.39	-0.69	-1.91	-8.80	-3.33	-5.82	-0.59
116	2.08	-2.01	0.10	1.80	4.04	1.80	0.70	-1.17	2.25	1.11	-4.38	-1.16	-1.83	0.63
117	-0.66	-1.55	-1.82	0.44	1.38	-1.70	-0.72	3.04	-0.60	-1.63	-8.75	-3.29	-5.76	-0.65
118	1.98	-2.19	0.06	1.88	2.55	1.39	0.68	-1.17	1.29	-0.18	-5.57	-1.69	-2.02	0.53
119	0.65	-0.77	-1.10	1.75	3.23	-1.91	-2.41	3.14	-1.13	-1.39	-8.07	-3.23	-6.50	-0.82
120	2.26	-2.76	-0.03	1.22	3.93	0.49	-0.32	-1.17	0.70	3.56	-6.15	-2.44	-2.41	0.25
121	0.51	-1.81	-1.18	0.54	2.75	-1.93	-2.25	3.28	-1.30	-1.10	-8.46	-3.08	-6.66	-0.61
122	2.46	1.60	-12.56	3.64	5.91	0.97	0.46	0.93	1.27	-0.19	-8.44	-1.72	-3.62	-1.74
123	1.48	0.58	-12.30	3.65	6.79	-0.47	-1.00	-1.68	-1.40	-1.25	-8.42	-4.23	-5.54	-2.17
124	-0.07	-2.89	-2.55	0.22	2.65	-6.02	-5.52	-1.17	-3.14	0	-9.63	-4.92	-6.45	-0.36

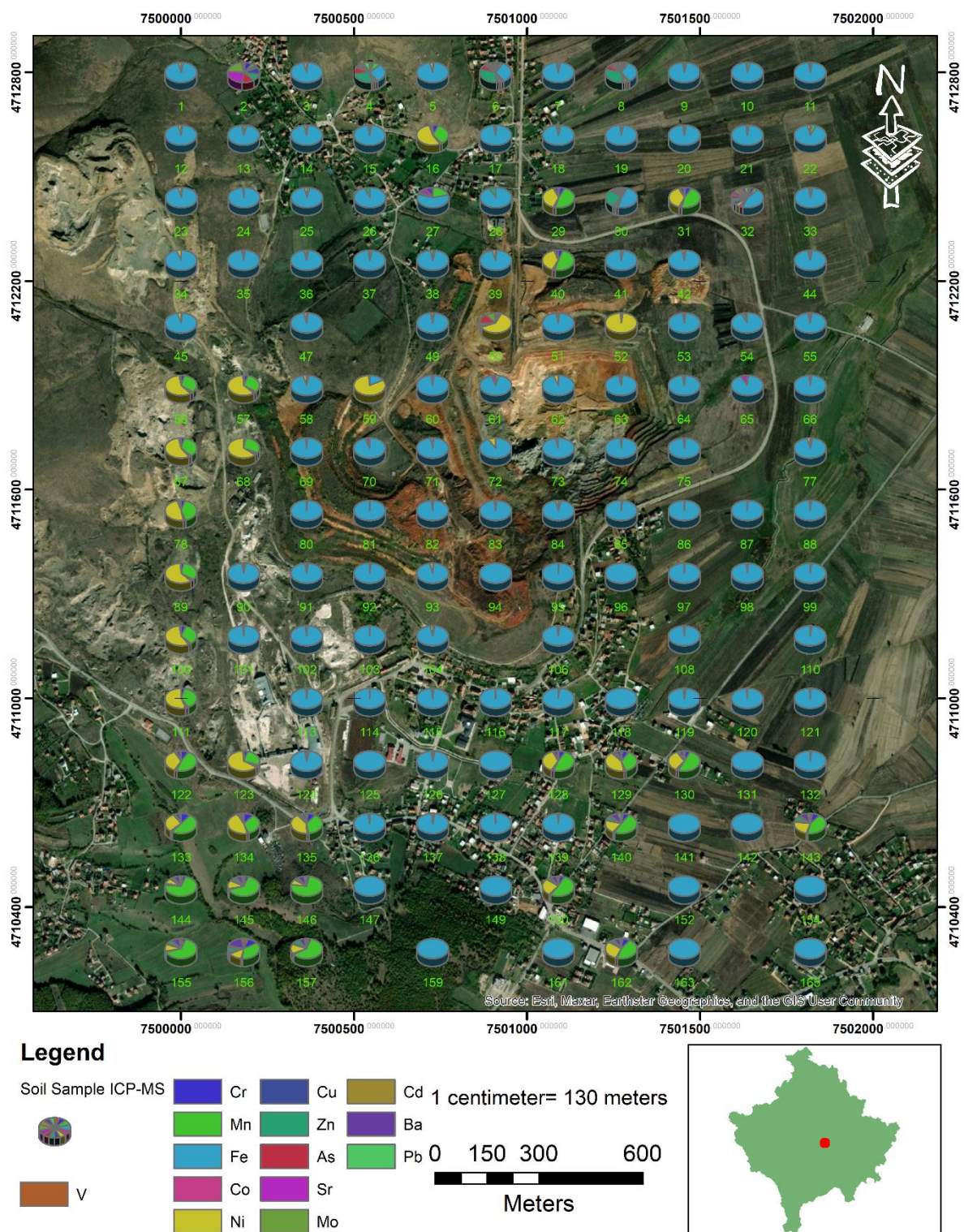
125	2.19	-2.25	0.41	1.96	3.30	1.08	-0.12	-1.17	0.58	1.49	-6.15	-1.43	-1.73	0.63
126	0.22	-0.44	-1.30	1.91	3.62	-3.02	-2.88	2.60	-2.61	-1.58	-9.21	-3.28	-9.77	0.07
127	2.27	-1.04	0.61	3.36	3.25	0.40	-0.25	-1.17	-0.10	1.31	-6.67	-1.39	-2.68	-0.25
128	1.56	1.04	-12.89	3.21	5.35	0.29	-0.31	0.60	0.48	-0.27	-9.24	-2.53	-4.20	-1.17
129	0.67	-0.36	-13.53	1.83	4.68	-0.42	-0.67	-0.03	-0.56	-1.13	-9.84	-3.20	-3.23	-1.91
130	0.98	0.84	-13.06	2.73	4.88	0.27	-0.06	0.09	0.64	0.17	-8.78	-2.65	-4.51	-1.21
131	1.43	-2.77	0.20	1.24	3.90	0.24	-0.02	-1.17	0.48	2.48	-6.95	-1.99	-2.69	0.24
132	-1.01	-2.77	-2.44	-1.48	0.68	-2.91	-2.95	2.84	-2.27	-2.54	-8.55	-3.69	-7.71	-1.20
133	2.15	1.17	-12.94	2.81	5.03	0.81	0.24	0.26	1.13	-0.29	-8.78	-2.23	-4.20	-1.36
134	1.91	0.11	-13.19	2.50	5.52	-0.13	-0.59	0.76	1.18	-0.81	-8.53	-3.56	-4.04	-2.40
135	1.41	0.24	-12.86	2.48	5.14	0.55	0.14	2.19	0.82	-0.11	-8.53	-3.14	-4.18	-1.21
136	-1.32	-4.48	-2.10	-1.04	1.37	-0.71	-2.22	-1.17	-1.04	0.84	-8.15	-3.34	-1.49	-0.05
137	-1.23	-1.90	-2.51	-0.38	1.33	-1.96	-1.35	2.42	-1.75	-1.50	-10.99	-3.57	-5.92	-0.55
138	0.43	-3.20	-0.94	-0.43	1.62	0.23	-0.03	-1.17	0.81	2.33	-7.57	-2.11	-2.43	-0.19
139	-1.54	-2.93	-2.81	-1.74	-0.63	-2.70	-2.12	3.31	-2.56	-1.91	-11.48	-3.88	-10.77	-0.83
140	0.28	-0.09	-13.58	1.33	3.25	0.20	-0.22	-0.49	1.13	-0.24	-8.97	-2.72	-4.46	-1.10
141	0.61	-2.02	-0.37	-0.10	2.18	-2.91	-2.66	-1.17	-1.26	-1.58	-9.15	-3.09	-6.25	-1.98
142	1.99	-2.81	-0.05	1.01	3.27	0.39	-0.38	-1.17	0.75	2.40	-7.31	-2.02	-2.64	0.28
143	0.47	-0.41	-13.54	1.11	3.46	0.40	0.05	0.72	0.84	0.03	-9.24	-2.79	-4.32	-1.24
144	-0.19	0.77	-13.94	1.63	2.30	0.23	-0.44	-0.24	0.89	-0.16	-8.55	-2.74	-4.88	-1.32
145	-0.17	0.57	-13.31	1.24	2.73	0.98	0.07	-0.24	0.73	0.39	-8.41	-2.80	-4.86	-1.21
146	-0.61	1.33	-13.63	1.02	2.73	0.92	0.26	0.83	1.72	0.85	-8.41	-2.23	-4.56	-1.49
147	0.42	-3.13	-0.22	0.70	1.12	0.62	-0.02	-1.17	-0.61	3.48	-7.89	-1.81	-3.42	0.76
149	-0.77	-4.00	-0.98	-1.17	0.67	-0.88	-1.41	-1.17	-0.71	1.02	-9.15	-3.27	-5.46	-1.59
150	0.51	0.47	-13.29	1.76	4.06	0.51	-0.04	0.21	0.64	-0.01	-8.82	-2.68	-4.57	-1.45
152	-0.28	-2.48	-0.73	-1.62	1.44	-3.08	-2.69	-1.17	-1.46	-6.71	-9.15	-2.91	-6.08	-2.10
154	-2.00	-2.52	-1.00	-4.06	-0.83	-2.65	-2.33	-1.17	-1.37	1.25	-9.48	-3.81	-5.54	-1.49
155	-0.76	0.35	-13.71	0.78	2.20	0.43	-0.23	-0.03	0.35	0.04	-8.49	-2.69	-4.48	-1.24
156	0.50	-0.94	-12.96	1.00	2.62	0.58	-0.25	-1.49	0.15	-0.01	-8.41	-2.08	-4.35	-0.38
157	-1.00	0.30	-13.46	1.08	2.72	0.48	0.43	-0.40	0.71	0.32	-8.46	-3.04	-5.16	-1.24

159	-1.96	-2.03	-0.75	-1.62	-0.91	-2.61	-1.71	-1.17	-1.58	2.03	-8.89	-3.40	-12.36	-1.70
161	-0.76	0.35	-13.71	0.78	2.20	0.43	-0.23	-0.03	0.35	0.04	-8.49	-2.69	-4.48	-1.24
162	0.50	-0.94	-12.96	1.00	2.62	0.58	-0.25	-1.49	0.15	-0.01	-8.41	-2.08	-4.35	-0.38
163	-1.00	0.30	-13.46	1.08	2.72	0.48	0.43	-0.40	0.71	0.32	-8.46	-3.04	-5.16	-1.24
165	-1.96	-2.03	-0.75	-1.62	-0.91	-2.61	-1.71	-1.17	-1.58	2.03	-8.89	-3.40	-12.36	-1.70

Слика 18 подолу ја илустрира просторната дистрибуција на 150 локации за земање примероци почва низ регионот Голеш, преклопени на сателитска мапа со висока резолуција. Секоја точка на земање примероци е претставена со пита шема која ја прикажува релативната дистрибуција на избраните елементи (Cr, Cu, Cd, Mn, Zn, Ba, Fe, As, Pb, Co, Sr, Ni, Mo и V) одредена со ICP-MS анализа.

Картата ја нагласува варијабилноста во елементарниот состав низ областа на проучување, со забележливи просторни обрасци под влијание и на геолошката позадина и на антропогените активности, особено на рударските операции. Поголеми концентрации на одредени елементи се забележани во близина на рударските зони, што укажува на локализирано збогатување и потенцијална контаминација.

Сеопфатното просторно покривање на мрежата за земање примероци овозможува детална геохемиска проценка и поддржува идентификација на жаришта на загадување, асоцијации на елементи и трендови на дистрибуција во масивот Голеш.



Слика 18 Просторна распределба на примероци од почва (ICP-MS)

Figure 18 Spatial Distribution of Soil Samples (ICP-MS)

10.1.8 Статистички анализи на примероци од почва анализирани со ICP-OES

Беше користена описна статистичка анализа за да се процени дистрибуцијата и варијабилноста на хемиските елементи утврдени во примероците од почвата со ICP-OES. Во овој параметар беа вклучени различни статистички параметри како што се минимум (Min), максимум (Max), аритметичка средина (X), геометриска средна вредност (GM), стандардна девијација (SD), варијанса (V), коефициент на варијација (CV), медијана (MED), квантили (P25 и P75), како и искривување (A) и куртоза (K).

Резултатите покажуваат дека концентрациите на елементите значајно варираат помеѓу примероците, што ја одразува геохемиската хетерогеност на истражуваната област. Главните елементи како што се Fe, Al, Ca и Mg имаат многу повисоки концентрации во споредба со елементите во трагови, што е типично за минералниот состав на почвата и ги рефлектира литогените извори.

Железото (Fe) има многу високи концентрации, со вредности кои се движат од 7100 ppm до 300000 ppm, додека аритметичката средина достигнува 56583 ppm. Овие вредности сугерираат значително присуство на минерали богати со железо во геолошката подлога. Исто така, дистрибуцијата на Fe се карактеризира со позитивна асиметрија ($A = 3,80$), што укажува дека некои примероци содржат концентрации значително повисоки од просекот.

Елементот Al, исто така, претставува значителни концентрации (просечни 18345 ppm), кои се поврзани со присуството на алумосиликатни минерали во почвата. Умерените вредности на коефициентот на варијација ($CV \approx 40,9 \%$) укажуваат на релативно просечна варијабилност на овој елемент во испитуваните примероци.

Варијабилноста на елементите во трагови како Cu, Zn, Pb, Ni и Cr покажува поголема варијабилност во концентрациите, што може да се поврзе и со природни фактори и со антропогени влијанија. На пример, Ni покажува многу широк опсег на концентрација (80-5000 ppm), со релативно висок коефициент на варијација ($CV \approx 77\%$). Ова укажува на хетерогена дистрибуција на овој елемент во почвените примероци.

Уште поизразена варијабилност е забележана за елементите Cr и Co, каде што вредностите на CV достигнуваат над 100% и 78%, соодветно. Ова укажува на присуство на различни геохемиски извори или диференцирани процеси на мобилизација и акумулација во проучуваната средина.

Елементот Pb, исто така, претставува висока варијабилност ($CV \approx 82\%$), со многу асиметрична дистрибуција ($A = 3,90$), што може да укаже на можни антропогени влијанија на некои места за земање мостри.

Алкалните и земноалкалните елементи како што се Ca, Na, K и Mg се главно поврзани со минералогиската на почвата и педогените процеси. Елементот Ca претставува многу висока варијабилност ($CV > 200\%$), што одразува многу хетерогена дистрибуција во испитуваните примероци. Високите вредности на куртоза ($K = 38,44$) укажуваат на присуство на некои примероци со екстремни концентрации на овој елемент.

Елементот Mg, исто така, претставува многу голема варијабилност ($CV \approx 193,66\%$), што може да биде поврзано со присуството на магнезиски минерали или влијанието на ултрамафичните материјали во областа на проучување.

Повеќето елементи покажуваат позитивно искривување, што значи дека мал број примероци содржат значително повисоки концентрации од повеќето други примероци. Ова е типично за геохемиските распределби на елементите во животната средина, каде што природните и антропогените процеси можат да создадат локални акумулации на елементи.

Вредностите на куртозата за некои елементи (на пример, Ca, Mg, Cr и Fe) се релативно високи, што укажува на дистрибуција со изразен врв и присуство на екстремни вредности.

Описната статистичка анализа покажува дека концентрациите на елементите во примероците од почвата се карактеризираат со значителна варијабилност и со ненормална дистрибуција за многу елементи. Главните елементи како што се Fe, Al, Ca и Mg се главно контролирани од геолошкиот состав на подрачјето на испитување, додека високата варијабилност на некои елементи во трагови

сугерира влијание на локални геохемиски фактори или различни извори на контаминација.

Описните статистички карактеристики добиени во оваа студија се конзистентни со геохемиските обрасци пријавени низ регионот на Западен Балкан. Високите концентрации на главните елементи како што се Fe, Al и Mg се типични за почвите развиени на ултрамафични и серпентинитни литологии, каде што феромагнезиските минерали доминираат во геолошкиот супстрат (Kabata-Pendias, 2010). Слични дистрибуции се забележани во Албанија и Србија, каде почвите формирани на ултрамафични карпи покажуваат покачени концентрации и голема варијабилност на Ni, Cr и Co поради хетерогениот состав на матичните материјали и атмосферските процеси (R. Salminen et al., 2005).

Студиите спроведени во Северна Македонија, исто така, покажаа дека елементите во трагови како Pb, Zn и Cu често покажуваат повисоки коефициенти на варијација и позитивно искривување поради локализираните антропогени влијанија поврзани со рударските и металуршките активности (Stafilov, Šajin, & Alijagić, 2024). Исто така, истражувањата во Црна Гора покажуваат дека тешките метали во почвите обично покажуваат ненормална дистрибуција и силна просторна варијабилност, како одраз и на природните геохемиски аномалии и на локалните индустриски емисии (Mugoša et al., 2016).

Затоа, високите коефициенти на варијација, позитивната искривување и покачените вредности на куртозата забележани во сегашната база на податоци се конзистентни со регионалните геохемиски обрасци на Балканскиот Полуостров, каде што дистрибуцијата на елементите во почвите е контролирана од комбинираното влијание на ултрамафичната литологија и локализираните антропогени влезови.

Табела 8 Описна статистика на концентрациите на почвените елементи (mg/kg)

Table 8 Descriptive Statistics of Soil Element Concentrations (mg/kg)

	N	Min	Max	X	X(BC)	SE	V	SD	MED	P25	P75	A	K	CV (%)
Cu	66	8.00	48.00	1572.00	23.82	0.83	45.32	6.73	22.00	20.00	27.00	1.03	3.23	28.26
Mn	66	243.00	3980.00	85972.00	1302.61	86.17	490024.00	700.02	1225.00	764.00	1652.50	1.54	3.88	53.74
Ni	66	80.00	5000.00	82949.00	1256.80	119.71	945860.10	972.55	1140.00	498.25	1790.00	1.54	3.39	77.38
Pb	66	4.00	253.00	2962.00	44.88	4.56	1369.52	37.01	39.50	27.00	52.25	3.90	18.87	82.46
Zn	66	23.00	281.00	5762.00	87.30	5.96	2346.98	48.45	72.50	56.75	96.50	2.00	4.95	55.49
Al	66	800.00	36500.00	1210800.00	18345.45	923.20	56251130.00	7500.08	18100.00	14450.00	24275.00	-0.10	0.12	40.88
As	66	1.00	27.00	479.00	7.26	0.50	16.53	4.07	7.00	5.00	9.00	2.04	7.89	56.02
Ba	66	17.00	305.00	8754.00	132.64	6.90	3140.24	56.04	135.00	98.75	173.75	0.16	0.45	42.25
Be	66	0.10	2.50	89.40	1.35	0.06	0.27	0.52	1.35	1.00	1.80	-0.10	-0.62	38.07
Ca	66	600.00	230000.00	957300.00	14504.55	3790.15	948105400.00	30791.32	6450.00	4050.00	12475.00	5.83	38.44	212.29
Co	66	6.00	494.00	6334.00	95.97	9.25	5649.14	75.16	94.00	42.75	132.25	2.52	11.32	78.32
Cr	66	21.00	1760.00	19937.00	302.08	38.20	96293.09	310.31	233.00	152.25	305.50	3.20	11.28	102.73
Fe	66	7100.00	300000.00	3734500.00	56583.33	5411.30	1932620000.00	43961.58	51050.00	33225.00	59550.00	3.80	17.40	77.69
K	66	100.00	5100.00	130600.00	1978.79	113.94	856773.90	925.62	1950.00	1400.00	2500.00	0.60	1.27	46.78
La	66	6.00	54.00	1499.00	22.71	1.11	81.41	9.02	23.00	16.75	27.25	0.70	1.25	39.73
Mg	66	2800.00	450000.00	2183700.00	33086.36	7887.02	4105535000.00	64074.45	12650.00	7125.00	25625.00	4.77	27.93	193.66
Na	66	110.00	820.00	25180.00	381.52	15.83	16539.21	128.60	380.00	310.00	450.00	0.81	1.83	33.71
P	66	90.00	1340.00	30240.00	458.18	33.67	74812.03	273.52	350.00	280.00	560.00	1.58	2.31	59.70
S	66	100.00	900.00	19800.00	300.00	21.59	30769.23	175.41	300.00	200.00	400.00	1.31	1.88	58.47
Sb	66	1.00	27.00	317.00	4.80	0.50	16.44	4.05	4.00	2.00	5.25	3.15	13.64	84.41
Sc	66	1.00	48.00	560.00	8.48	0.88	51.45	7.17	7.00	5.00	9.00	3.81	16.77	84.54
Sr	66	4.00	138.00	2475.00	37.50	2.69	478.01	21.86	34.50	24.00	41.25	2.43	8.61	58.30
Ti	66	100.00	400.00	16200.00	245.45	10.62	7440.56	86.26	300.00	200.00	300.00	-0.15	-0.63	35.14
V	66	8.00	129.00	3124.00	47.33	2.46	400.13	20.00	44.50	36.75	56.25	1.40	4.60	42.26
Y	66	1.00	24.00	632.00	9.58	0.53	18.28	4.28	9.00	6.75	12.00	0.93	1.84	44.65

Zr	66	1.00	11.00	356.00	5.39	0.32	6.67	2.58	5.00	3.00	8.00	0.14	-0.92	47.89
-----------	----	------	-------	--------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------

10.1.9 Корелациона анализа на тешки метали во 26 примероци почва

Пирсоновата корелација анализа беше искористена за да се идентификуваат статистички врски помеѓу хемиските елементи утврдени во примероците од почвата. Овој метод овозможува проценка на степенот на линеарно поврзување помеѓу елементите и помага во идентификација на заеднички геохемиски извори или слични процеси на мобилизација и таложење во проучуваната средина.

Коефициентите на корелација се движат од -1 до +1, каде што позитивните вредности укажуваат на заедничко зголемување на елементите, додека негативните вредности укажуваат на обратна врска. Во оваа студија се земаат предвид корелации: силни ($|r| \geq 0,70$), умерени ($0,40 \leq |r| < 0,70$), слаби ($|r| < 0,40$).

Во матрицата на корелација, идентификувани се неколку многу силни врски помеѓу елементите, што може да сугерира заедничко геохемиско или минералошко потекло, $Ni-Cr = 0,83$, $Ni-Fe = 0,83$, $Co-Ni = 0,81$, $Co-Cr = 0,78$, $Co-Fe = 0,82$, $Cr-Cr = 0,83$, $Sb-Fe = 0,85$, $Sb-Co = 0,81$, $Sc-Cr = 0,82$, $Sc-Fe = 0,86$, $Sc-Sb = 0,75$, $Mn-Ni = 0,71$.

Овие многу силни корелации укажуваат на тоа дека елементите Fe, Cr, Ni, Co, Sb и Sc се тесно поврзани еден со друг и најверојатно имаат заеднички литоген извор, кој е поврзан со геолошкиот состав на истражуваната област, особено со присуството на ултрамафични или феромагнетиски минерали.

Многу високата корелација помеѓу Cr и Fe ($r = 0,96$) е особено значајна и сугерира ко-дистрибуција на овие елементи во минералите од железо оксид и во мафичните минерали.

Некои елементи покажуваат умерени корелации, кои можат да бидат поврзани со заеднички процеси на мобилизација во почвата. Важни примери се: $Cu-Zn = 0,49$, $Cu-Fe = 0,53$, $Zn-Mn = 0,56$, $V-Fe = 0,65$, $V-Cr = 0,63$, $V-Co = 0,60$.

Овие односи сугерираат дека елементите може да бидат под влијание на слични геохемиски процеси, како што се атмосферските влијанија на карпите или педогените процеси.

Некои елементи покажуваат негативни корелации, што може да укаже на различни извори или различни геохемиски процеси. Забележителни примери вклучуваат: $\text{Ni-La} = -0,45$, $\text{Cr-K} = -0,35$, $\text{Sb-K} = -0,43$.

Овие негативни односи може да укажуваат на тоа дека литогените елементи поврзани со мафичните минерали се одвоени од елементите поврзани со алумосиликатни фази или педогени процеси.

Слабо корелираните елементи како што се Ca, Na и Mg генерално покажуваат слаби корелации со повеќето други елементи. Ова сугерира дека нивната дистрибуција е контролирана првенствено од минералниот состав на почвата и педогените процеси, наместо од изворите споделени со елементи во трагови.

Корелациската анализа покажува дека елементите можат да се поделат во неколку геохемиски групи. Најважната група ги вклучува елементите Fe, Cr, Ni, Co, Sb и Sc, кои покажуваат многу силни корелации и укажуваат на заедничко литогено потекло. Елементи како Cu, Zn и V покажуваат умерени корелации со оваа група, додека елементите Ca, Na и Mg претставуваат послаби врски со другите елементи.

Table 9 Pearson Correlation Matrix – Soil Elements ($r \geq 0.70$, $n=26$)Table 9 Pearson Correlation Matrix – Soil Elements ($r \geq 0.70$, $n=26$)

	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Al	As	Ba	Be	Ca	Co	Cr	Fe	K	La	Mg	Na	P	S	Sb	Sc	Sr	Ti	V	Y	Zr
Cu	1.00																									
Mn	0.44	1.00																								
Ni	0.41	0.71	1.00																							
Pb	0.21	0.00	-0.12	1.00																						
Zn	0.49	0.56	0.51	0.07	1.00																					
Al	-0.08	0.16	-0.08	-0.04	-0.02	1.00																				
As	0.25	-0.01	-0.15	0.70	-0.02	0.24	1.00																			
Ba	0.26	0.42	-0.01	0.07	0.33	0.44	0.25	1.00																		
Be	0.19	0.49	0.17	-0.26	0.27	0.45	0.11	0.57	1.00																	
Ca	-0.13	0.00	0.16	0.07	0.07	-0.21	-0.03	-0.12	-0.20	1.00																
Co	0.43	0.73	0.81	-0.14	0.50	0.05	-0.02	0.18	0.31	-0.03	1.00															
Cr	0.47	0.67	0.83	-0.19	0.49	-0.02	-0.11	-0.06	0.29	0.05	0.78	1.00														
Fe	0.53	0.72	0.83	-0.20	0.58	-0.03	-0.13	0.04	0.36	-0.02	0.82	0.96	1.00													
K	0.03	-0.11	-0.29	-0.05	0.18	0.18	-0.03	0.44	0.07	-0.14	-0.29	-0.35	-0.30	1.00												
La	0.01	-0.02	-0.45	-0.16	-0.11	0.40	0.13	0.48	0.56	-0.24	-0.31	-0.26	-0.21	0.40	1.00											
Mg	0.01	-0.24	-0.10	0.26	-0.10	-0.39	0.21	-0.32	-0.23	-0.01	-0.13	-0.12	-0.12	-0.15	-0.04	1.00										
Na	0.15	0.17	-0.09	0.01	0.15	0.31	0.23	0.57	0.42	-0.12	0.00	-0.03	0.03	0.31	0.53	-0.10	1.00									
P	0.13	-0.17	-0.17	0.07	0.23	-0.15	-0.13	0.08	-0.26	-0.01	-0.26	-0.18	-0.17	0.65	-0.07	-0.11	0.02	1.00								
S	0.09	-0.20	-0.12	0.67	0.10	-0.16	0.36	-0.12	-0.46	-0.04	-0.20	-0.28	-0.26	0.17	-0.33	0.16	-0.09	0.48	1.00							
Sb	0.50	0.55	0.75	-0.19	0.40	0.00	-0.10	-0.06	0.21	0.00	0.81	0.86	0.85	-0.43	-0.32	-0.10	-0.12	-0.22	-0.25	1.00						
Sc	0.45	0.67	0.73	-0.25	0.50	0.02	-0.09	0.15	0.49	-0.03	0.69	0.82	0.86	-0.30	-0.07	-0.17	0.14	-0.21	-0.32	0.75	1.00					
Sr	0.04	-0.21	-0.10	0.37	-0.08	-0.26	0.30	-0.15	-0.39	0.30	-0.21	-0.22	-0.25	-0.06	-0.31	-0.02	-0.21	0.12	0.32	-0.24	-0.26	1.00				
Ti	0.03	-0.11	-0.27	-0.04	-0.17	0.24	0.05	0.04	0.25	-0.32	-0.22	-0.11	-0.13	0.25	0.27	-0.03	0.08	0.22	0.00	-0.10	-0.06	-0.30	1.00			
V	0.40	0.61	0.54	-0.28	0.37	0.32	0.03	0.41	0.66	-0.02	0.60	0.63	0.65	-0.12	0.24	-0.25	0.34	-0.26	-0.45	0.64	0.83	-0.38	0.12	1.00		
Y	0.03	0.10	-0.27	-0.03	0.05	0.46	0.22	0.52	0.57	-0.05	-0.14	-0.14	-0.08	0.33	0.84	-0.02	0.57	-0.12	-0.23	-0.21	0.05	-0.31	0.17	0.32	1.00	
Zr	0.09	0.37	0.27	-0.17	0.11	0.31	0.06	0.22	0.55	-0.27	0.41	0.28	0.30	-0.08	0.03	-0.29	0.07	-0.34	-0.27	0.32	0.34	-0.17	0.28	0.46	0.04	1.00

10.1.10 Фактор на контаминација (CF)

За да се процени степенот на контаминација на почвата во истражуваната област, користени се два добро познати геохемиски индекси: Фактор на контаминација (CF) и Индекс на оптоварување на загадувањето (PLI). Овие индекси се широко користени во студиите за геохемија на животната средина за да се процени степенот на акумулација на потенцијално токсични елементи во почвата во споредба со позадинските вредности (Hakanson, 1980; Tomlinson et al., 1980b).

Факторот на контаминација беше пресметан според формулата:

$$CF = \text{Камп} / \text{Позадина}$$

каде што C_{sample} ја претставува концентрацијата на елементот во примероците од почвата, додека $C_{\text{background}}$ ја претставува референтната вредност на елементот во почвата според европските стандарди (позадински вредности на ЕУ) (ЕУ, 2006).

Врз основа на литературата, вредностите на CF се толкуваат на следниов начин: CF Степен на загадување, $CF < 1$ без загадување, $1 \leq CF < 3$ умерено загадување, $3 \leq CF < 6$ значително загадување, $CF \geq 6$ многу високо загадување.

Резултатите од CF покажуваат дека повеќето елементи покажуваат различни нивоа на збогатување во примероците од почва. Референтните вредности што се користат во ова истражување (на пр., Ni 13 ppm, Mn 500 ppm, Co 18 ppm, Pb 20 ppm, Zn 52 ppm, Fe 58000 ppm, како 7 ppm, Ba 5, C ppm 580 ppm 60 ppm) се во согласност со позадинските концентрации пријавени за европските почви и често се користат за проценка на контаминација во геохемијата на животната средина (Kabata-Pendias, 2010; R. Salminen et al., 2005).

Елементите Ni, Co, Cr, Fe и Mn претставуваат многу високи вредности на CF во значителен број примероци. Особено, Ni покажува многу високи вредности на CF поради високите концентрации во примероците од почвата во споредба со референтните вредности. Ова укажува на силен литоген извор поврзан со

геолошкиот состав на истражуваната област, особено со присуството на ултрамафични материјали и минерали богати со никел.

Значително збогатување е забележано и за елементите Co и Cr, кои често се поврзуваат со мафичните и ултрамафични минерали и се карактеристични за областите погодени од рударски и металуршки процеси.

Елементот Fe, исто така, претставува високи вредности на CF во некои примероци, што може да биде поврзано со присуството на железни оксиди и феромагнезиски минерали во составот на почвата.

Елементите Cu, Zn и Pb покажуваат главно умерени нивоа на загадување, при што вредностите на CF обично се движат помеѓу 1 и 3 во повеќето примероци. Овие елементи може да се резултат на природни геохемиски процеси, но во некои случаи тие може да го одразуваат и влијанието на антропогените активности.

Спротивно на тоа, елементите како Ba, Sr и Al покажуваат главно пониски вредности на CF, што покажува дека нивните концентрации се релативно блиску до нивото на природната позадина и не укажуваат на значително загадување.

Индексот на оптоварување на загадувањето беше пресметан за секој примерок со помош на формулата:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

каде n е бројот на елементи вклучени во анализата.

Овој индекс дава севкупна проценка на степенот на загаденост на местото на земање мостри.

Интерпретацијата на PLI е како што следува: $PLI < 1$ без загадување, $PLI = 1$ основна линија, $PLI > 1$ загадена област.

Резултатите покажуваат дека во повеќето примероци вредноста на PLI е поголема од 1, што покажува дека почвата во областа на проучување е под влијание на процесите на акумулација на елементите. Ова укажува на одредено ниво на загаденост или геохемиско збогатување во областа на проучување.

Највисоките вредности на PLI се забележани во примероците кои содржат високи концентрации на елементите Ni, Cr, Co, Mn и Fe, што покажува дека овие елементи доминантно придонесуваат за вкупното оптоварување со загадување.

Анализата на CF и PLI покажува дека почвата во истражуваното подрачје се карактеризира со значително збогатување на неколку метални елементи, особено Ni, Cr, Co, Mn и Fe. Ова збогатување е главно поврзано со геолошки и минералозки фактори, како одраз на ултрамафичниот состав на геолошкиот супстрат. Меѓутоа, во некои области може да се забележат и влијанијата на антропогените процеси, особено во однос на рударските и индустриските активности.

Табела 10 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од почва - стандарди на ЕУ

Table 10 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in soil samples - EU standards

	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Al	As	Ba	Co	Cr	Fe	Sr	V	PLI
2	1.77	3.08	116.67	3.50	1.81	0.25	1.00	0.21	20.77	4.12	2.69	0.08	0.57	1.82
4	1.54	3.06	115.56	2.95	2.65	0.21	0.57	0.19	12.56	3.87	2.08	0.10	0.52	1.62
6	2.08	1.90	113.33	1.60	2.92	0.26	0.86	0.23	9.23	3.55	2.18	0.20	0.57	1.69
8	1.62	3.28	72.22	3.25	2.40	0.30	0.71	0.27	15.13	3.70	2.14	0.11	0.68	1.76
10	1.92	3.60	60.00	3.80	4.92	0.42	1.43	0.35	15.38	3.85	2.04	0.11	0.88	2.14
13	1.77	3.04	66.11	3.10	1.63	0.35	1.29	0.30	11.54	4.23	2.04	0.12	0.75	1.81
15	2.46	3.00	110.00	3.80	3.81	0.26	0.86	0.32	12.82	3.90	2.05	0.12	0.60	1.96
17	1.92	2.70	99.44	2.25	2.33	0.25	1.00	0.27	16.54	4.42	2.01	0.11	0.80	1.82
19	1.69	3.50	61.67	2.35	1.38	0.43	1.29	0.34	15.13	3.98	1.98	0.10	0.87	1.82
21	1.54	3.04	76.11	2.65	1.33	0.44	1.86	0.36	14.87	4.23	2.18	0.16	0.85	1.97
24	1.92	2.90	80.56	2.05	2.52	0.35	0.86	0.32	16.92	3.72	2.45	0.15	0.78	1.89
26	2.23	3.68	99.44	2.90	2.96	0.14	0.43	0.17	17.95	5.38	2.89	0.18	0.73	1.83
28	1.62	2.50	185.00	0.85	1.37	0.24	0.71	0.11	19.62	8.02	3.14	0.23	0.53	1.70
30	2.00	3.36	69.44	2.40	1.13	0.01	0.57	0.31	18.59	5.33	2.60	0.16	0.68	1.41
32	1.69	3.14	81.11	2.10	1.40	0.42	1.14	0.29	15.77	4.80	2.26	0.10	0.80	1.83
35	1.54	3.60	61.11	2.35	1.17	0.44	1.57	0.27	17.05	4.67	2.04	0.09	0.67	1.77
37	1.62	4.44	77.22	1.95	1.23	0.42	1.14	0.33	25.26	5.07	2.24	0.09	0.98	1.94
39	1.62	3.96	81.67	2.00	1.08	0.37	2.14	0.29	18.72	4.97	2.05	0.10	1.02	1.93
41	1.69	3.46	64.44	2.20	2.42	0.46	1.43	0.34	16.03	4.67	2.20	0.10	0.93	1.97
43	1.62	3.04	58.89	1.40	1.21	0.25	0.43	0.20	15.38	4.60	2.36	0.09	0.72	1.44
46	2.00	3.32	137.78	2.60	0.92	0.32	0.71	0.19	14.10	7.17	2.28	0.10	0.90	1.79
48	2.23	3.56	110.00	1.55	1.04	0.51	1.71	0.17	24.36	5.47	2.14	0.09	0.95	1.93
50	2.62	3.66	217.78	1.30	2.06	0.28	0.71	0.14	37.31	19.83	6.24	0.10	1.05	2.37

52	1.92	3.30	119.44	1.75	0.77	0.37	0.57	0.13	16.15	5.78	2.36	0.10	0.97	1.64
54	1.62	2.54	56.67	2.25	2.42	0.50	1.00	0.31	11.28	4.32	2.16	0.11	0.92	1.80
59	1.31	3.00	71.67	3.60	0.96	0.21	1.14	0.19	16.28	4.52	1.78	0.06	0.68	1.53
61	1.54	3.78	127.78	2.70	2.46	0.24	0.86	0.27	14.36	8.83	2.72	0.07	1.28	2.01
63	1.85	2.40	100.56	0.85	1.54	0.51	1.00	0.28	17.56	10.30	3.48	0.07	1.15	1.90
65	2.00	1.90	65.56	1.25	1.12	0.25	1.57	0.27	19.74	4.95	3.04	0.07	1.02	1.66
70	1.15	2.40	79.44	1.90	1.71	0.52	1.43	0.17	20.77	8.15	2.98	0.10	1.03	1.91
72	2.62	4.82	112.22	2.35	1.85	0.56	1.57	0.53	22.44	6.72	3.10	0.11	1.17	2.52
74	1.62	1.74	56.67	1.35	1.46	0.28	1.29	0.24	11.15	4.28	2.32	0.09	0.98	1.53
76	1.69	1.03	9.00	1.60	1.58	0.44	1.00	0.28	2.18	1.68	1.28	0.08	0.88	1.04
79	1.69	2.94	109.44	0.60	1.23	0.28	1.00	0.27	5.77	2.93	1.63	0.10	1.87	1.48
81	3.69	7.96	277.78	0.20	5.40	0.17	0.57	0.30	63.33	29.33	12.00	0.01	2.15	2.49
83	2.62	7.36	221.67	1.35	3.75	0.27	0.71	0.17	17.95	25.82	9.20	0.09	1.27	2.66
85	1.77	1.79	21.22	1.60	1.50	0.33	1.14	0.20	5.64	3.07	1.60	0.11	0.83	1.30
87	1.38	1.30	36.11	2.15	0.62	0.34	0.14	0.09	6.54	2.60	2.30	0.04	0.58	0.92
90	0.69	1.08	66.67	0.80	0.69	0.03	0.29	0.03	7.44	2.63	1.18	0.02	0.13	0.55
92	2.23	1.94	47.78	0.65	1.10	0.28	0.43	0.09	12.82	7.77	2.75	0.03	0.92	1.23
94	1.85	2.30	97.22	0.95	1.33	0.49	1.14	0.13	17.05	17.50	4.72	0.05	1.38	1.89
96	1.54	1.56	62.22	1.40	1.67	0.34	0.57	0.12	12.56	5.17	2.71	0.04	0.45	1.28
98	1.46	1.35	54.00	1.95	1.83	0.12	0.43	0.09	7.69	4.73	1.27	0.04	0.28	1.00
101	1.15	2.16	70.00	9.90	1.46	0.37	2.57	0.08	6.92	3.75	1.29	0.16	0.33	1.56
103	3.54	1.19	34.39	12.65	1.31	0.13	3.86	0.19	5.26	3.20	1.40	0.34	0.40	1.66
105	2.31	2.72	54.44	2.70	1.67	0.33	1.00	0.17	4.62	2.73	1.42	0.12	0.73	1.46
107	2.15	2.22	14.56	2.05	1.37	0.36	1.29	0.27	6.79	2.17	1.51	0.07	0.87	1.31
109	1.54	1.78	21.11	1.35	1.25	0.27	0.71	0.27	6.41	2.88	1.32	0.10	0.75	1.18
112	1.62	2.30	74.44	1.00	0.83	0.30	0.14	0.26	5.51	2.32	1.33	0.10	0.68	1.09
114	2.08	1.96	36.11	0.60	1.88	0.31	0.71	0.30	6.28	2.17	1.19	0.12	0.62	1.22
116	2.54	1.75	24.61	2.80	2.75	0.28	1.29	0.32	5.38	1.95	1.38	0.13	0.65	1.44
118	1.92	1.24	13.89	1.70	1.08	0.29	0.71	0.17	6.54	2.57	1.47	0.11	0.53	1.10
120	1.15	1.16	27.89	1.55	1.02	0.32	0.86	0.20	4.49	2.70	1.30	0.10	0.63	1.09
125	2.15	1.94	43.89	1.15	1.29	0.16	0.86	0.07	2.95	3.53	1.77	0.11	0.38	1.06
127	2.31	1.16	31.67	1.35	1.08	0.27	0.71	0.13	3.59	2.57	0.87	0.14	0.62	1.06
131	1.54	1.34	13.61	1.45	0.71	0.31	0.71	0.05	2.44	1.60	1.10	0.21	0.43	0.85
136	0.62	0.49	4.44	0.55	0.44	0.07	0.57	0.04	0.77	0.35	0.28	0.39	0.13	0.36
138	1.54	1.12	7.33	2.25	1.63	0.21	1.00	0.23	1.92	1.05	0.75	0.15	0.47	0.89
142	1.46	1.43	27.06	2.00	1.19	0.33	1.00	0.22	4.74	2.45	1.38	0.07	0.67	1.16
147	2.38	1.96	12.11	2.65	1.06	0.25	1.29	0.30	3.46	2.02	1.28	0.07	0.70	1.15
149	1.54	2.60	31.33	2.30	0.87	0.34	0.29	0.28	2.31	1.30	1.32	0.07	0.72	1.02
151	1.23	0.77	7.83	1.40	0.90	0.37	0.86	0.23	1.79	1.62	1.08	0.06	0.78	0.84
153	1.62	1.34	9.72	1.65	1.67	0.63	1.43	0.23	5.51	0.93	1.02	0.06	0.67	1.07
158	2.00	0.94	18.28	2.15	1.56	0.03	1.71	0.18	5.00	1.03	1.24	0.07	0.70	0.92
160	1.92	5.94	8.61	4.80	1.81	0.51	1.29	0.45	6.92	1.08	1.34	0.06	0.80	1.44
164	1.69	1.12	12.28	1.95	1.29	0.50	1.29	0.32	2.69	1.70	1.48	0.09	1.02	1.16
EU	13	500	18	20	52	58000	7	580	7.8	60	25000	350	60	

За да се процени степенот на збогатување на елементите во примероците од почвата и да се разликуваат природните од антропогени придонеси, беше пресметан Фактор на збогатување (EF) за секој елемент користејќи Fe како референтен елемент. Овој елемент е избран поради неговата геохемиска стабилност и релативно подеднаква дистрибуција во почвените материјали.

EF беше пресметан според формулата:

$$EF = \frac{(C_x/Fe)_{\text{sample}}}{(C_x/Fe)_{\text{background}}}$$

каде што: C_x е концентрацијата на елементот во примерокот,

Fe е концентрацијата на железо во примерокот, позадината ја претставува референтната концентрација на елементот во континенталната кора (вредности на EY).

Интерпретацијата на EF е направена според вообичаената класификација: $EF < 2$ минимално или природно збогатување, 2 – 5 умерено збогатување, 5 – 20 значително збогатување, 20 – 40 многу високо збогатување, > 40 екстремно збогатување.

Резултатите од EF за примероците од почвата покажуваат дека повеќето елементи имаат ниски вредности на збогатување ($EF < 2$), што сугерира дека нивната дистрибуција е главно контролирана од природните геолошки извори и минералошкиот состав на подлогата во областа на проучување.

Сепак, за некои елементи се идентификувани повисоки вредности на EF, што укажува на умерено или значително збогатување на некои локации за земање примероци.

Никелот и хромот имаат високи концентрации во многу примероци, особено во примероците: 28, 46, 52, 61, 63, 72, 79, 81, 83, 90, 98, 101, 105, 112, 127, во овие модули на земање примероци што е главно поврзано со присуството на стаорци со EF ултрамафични карпи, оливин, серпентин и хромит минерали, рударски активности во областа Голеш, Фероникел.

Овие резултати се конзистентни со геохемискиот карактер на серпентинитните зони каде што Ni и Cr се карактеристични елементи на изворниот материјал.

Кобалтот, исто така, има релативно високи вредности на EF во некои примероци, што ја одразува неговата геохемиска врска со: феромагнезиските минерали, хидротермалните процеси и промената на ултрамафичните карпи.

Бакарот и цинкот покажуваат главно ниски до умерени EF, што сугерира дека: повеќето концентрации се контролирани од природни извори, мал дел може да биде поврзан со индустриски активности и атмосферско таложење.

Оловото и арсенот во некои примероци покажуваат умерено збогатување, што може да се поврзе со: транспорт на индустриска прашина, атмосферско таложење, активности за преработка на минерали.

Сепак, во повеќето примероци вредностите на EF остануваат во минималниот опсег на збогатување.

Ba, Sr и V овие елементи покажуваат главно $EF \approx 1$, што укажува дека нивната дистрибуција е контролирана од: минералошкиот состав на почвата, природните процеси на промена и ерозија.

Анализата EF за сите примероци (2-164) покажува значителна просторна варијација, што ги одразува: геолошката хетерогеност на областа, локалното влијание на рударските активности, транспортот на седиментен материјал и индустриската прашина.

Некои од најизразените аномалии се забележани во примероците: 48, 79, 90, 101, 114 и 127 каде концентрациите на елементи како Ni, Cr и Co се значително повисоки од просечните вредности на континенталната кора.

Резултатите од анализата на Факторот на збогатување (EF) покажуваат дека поголемиот дел од елементите во примероците од почвата се контролирани од природни геолошки извори, поврзани со ултрамафичната подлога на истражуваната област. Сепак, за елементите Ni, Cr и Co, идентификувани се значајни вредности на збогатување на некои локации за земање мостри, што го одразува влијанието на минералошкиот состав на изворните карпи и рударската

активност во регионот. Генерално, дистрибуцијата на елементите во примероците од почва одразува комбинација на природни геохемиски процеси и антропогени влијанија, каде што природниот придонес останува доминантен.

Табела 11 Фактор на збогатување (EF) на елементи во трагови во почвите (Fe Реф., n=150)

Table 11 Enrichment Factor (EF) of Trace Elements in Soils (Fe Ref., n=150)

	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Al	As	Ba	Co	Cr	Sr	V
2	0.66	1.14	43.34	1.30	0.67	0.09	0.37	0.08	7.72	1.53	0.03	0.21
4	0.74	1.47	55.45	1.42	1.27	0.10	0.27	0.09	6.03	1.86	0.05	0.25
6	0.95	0.87	51.99	0.73	1.34	0.12	0.39	0.11	4.23	1.63	0.09	0.26
8	0.75	1.53	33.75	1.52	1.12	0.14	0.33	0.13	7.07	1.73	0.05	0.32
10	0.94	1.76	29.35	1.86	2.41	0.21	0.70	0.17	7.53	1.88	0.06	0.43
13	0.87	1.49	32.41	1.52	0.80	0.17	0.63	0.15	5.66	2.08	0.06	0.37
15	1.20	1.46	53.71	1.86	1.86	0.13	0.42	0.16	6.26	1.90	0.06	0.29
17	0.96	1.34	49.52	1.12	1.16	0.12	0.50	0.13	8.24	2.20	0.06	0.40
19	0.85	1.77	31.14	1.19	0.70	0.22	0.65	0.17	7.64	2.01	0.05	0.44
21	0.71	1.39	34.91	1.22	0.61	0.20	0.85	0.17	6.82	1.94	0.07	0.39
24	0.79	1.18	32.91	0.84	1.03	0.14	0.35	0.13	6.91	1.52	0.06	0.32
26	0.77	1.27	34.39	1.00	1.02	0.05	0.15	0.06	6.21	1.86	0.06	0.25
28	0.52	0.80	58.99	0.27	0.44	0.08	0.23	0.04	6.25	2.56	0.07	0.17
30	0.77	1.29	26.71	0.92	0.44	0.01	0.22	0.12	7.15	2.05	0.06	0.26
32	0.75	1.39	35.95	0.93	0.62	0.18	0.51	0.13	6.99	2.13	0.05	0.35
35	0.75	1.76	29.96	1.15	0.58	0.21	0.77	0.13	8.36	2.29	0.04	0.33
37	0.72	1.99	34.54	0.87	0.55	0.19	0.51	0.15	11.30	2.27	0.04	0.44
39	0.79	1.93	39.80	0.97	0.52	0.18	1.04	0.14	9.12	2.42	0.05	0.50
41	0.77	1.58	29.35	1.00	1.10	0.21	0.65	0.15	7.30	2.13	0.05	0.43
43	0.68	1.29	24.95	0.59	0.51	0.11	0.18	0.09	6.52	1.95	0.04	0.30
46	0.88	1.46	60.43	1.14	0.40	0.14	0.31	0.08	6.19	3.14	0.04	0.39
48	1.04	1.66	51.40	0.72	0.49	0.24	0.80	0.08	11.38	2.55	0.04	0.44
50	0.42	0.59	34.90	0.21	0.33	0.05	0.11	0.02	5.98	3.18	0.02	0.17
52	0.82	1.40	50.70	0.74	0.33	0.16	0.24	0.06	6.86	2.45	0.04	0.41
54	0.75	1.17	26.19	1.04	1.12	0.23	0.46	0.14	5.21	1.99	0.05	0.42
59	0.74	1.69	40.35	2.03	0.54	0.12	0.64	0.10	9.17	2.54	0.04	0.38
61	0.57	1.39	46.98	0.99	0.90	0.09	0.32	0.10	5.28	3.25	0.03	0.47
63	0.53	0.69	28.86	0.24	0.44	0.14	0.29	0.08	5.04	2.96	0.02	0.33
65	0.66	0.63	21.56	0.41	0.37	0.08	0.52	0.09	6.49	1.63	0.02	0.33
70	0.39	0.80	26.62	0.64	0.57	0.17	0.48	0.06	6.96	2.73	0.03	0.35
72	0.84	1.55	36.20	0.76	0.60	0.18	0.51	0.17	7.24	2.17	0.04	0.38
74	0.70	0.75	24.47	0.58	0.63	0.12	0.56	0.11	4.82	1.85	0.04	0.42
76	1.32	0.81	7.01	1.25	1.23	0.35	0.78	0.22	1.70	1.31	0.06	0.69
79	1.04	1.80	67.06	0.37	0.75	0.17	0.61	0.16	3.54	1.80	0.06	1.14
81	0.31	0.66	23.15	0.02	0.45	0.01	0.05	0.02	5.28	2.44	0.00	0.18

83	0.28	0.80	24.09	0.15	0.41	0.03	0.08	0.02	1.95	2.81	0.01	0.14
85	1.10	1.11	13.23	1.00	0.94	0.20	0.71	0.13	3.52	1.91	0.07	0.52
87	0.60	0.56	15.67	0.93	0.27	0.15	0.06	0.04	2.84	1.13	0.02	0.25
90	0.59	0.91	56.69	0.68	0.59	0.03	0.24	0.02	6.32	2.24	0.02	0.11
92	0.81	0.70	17.36	0.24	0.40	0.10	0.16	0.03	4.66	2.82	0.01	0.33
94	0.39	0.49	20.60	0.20	0.28	0.10	0.24	0.03	3.61	3.71	0.01	0.29
96	0.57	0.58	22.98	0.52	0.62	0.13	0.21	0.04	4.64	1.91	0.01	0.17
98	1.15	1.07	42.59	1.54	1.44	0.10	0.34	0.07	6.07	3.73	0.03	0.22
101	0.90	1.68	54.35	7.69	1.13	0.28	2.00	0.06	5.38	2.91	0.12	0.26
103	2.53	0.85	24.56	9.04	0.93	0.09	2.76	0.14	3.75	2.29	0.24	0.29
105	1.63	1.92	38.45	1.91	1.18	0.23	0.71	0.12	3.26	1.93	0.09	0.52
107	1.43	1.47	9.65	1.36	0.91	0.24	0.85	0.18	4.51	1.44	0.05	0.57
109	1.17	1.35	15.99	1.02	0.95	0.20	0.54	0.20	4.86	2.18	0.07	0.57
112	1.21	1.73	55.89	0.75	0.62	0.23	0.11	0.19	4.14	1.74	0.08	0.51
114	1.74	1.64	30.29	0.50	1.58	0.26	0.60	0.25	5.27	1.82	0.10	0.52
116	1.83	1.27	17.78	2.02	1.99	0.20	0.93	0.23	3.89	1.41	0.09	0.47
118	1.31	0.84	9.44	1.15	0.73	0.20	0.49	0.12	4.44	1.74	0.08	0.36
120	0.89	0.89	21.45	1.19	0.78	0.25	0.66	0.15	3.45	2.08	0.07	0.49
125	1.22	1.09	24.77	0.65	0.73	0.09	0.48	0.04	1.66	1.99	0.06	0.22
127	2.66	1.33	36.48	1.56	1.24	0.32	0.82	0.15	4.14	2.96	0.16	0.71
131	1.39	1.21	12.33	1.31	0.64	0.28	0.65	0.04	2.21	1.45	0.19	0.39
136	2.17	1.71	15.65	1.94	1.56	0.24	2.01	0.14	2.71	1.23	1.39	0.47
138	2.05	1.49	9.75	2.99	2.17	0.28	1.33	0.30	2.56	1.40	0.19	0.62
142	1.06	1.03	19.55	1.45	0.86	0.24	0.72	0.16	3.43	1.77	0.05	0.48
147	1.86	1.53	9.43	2.06	0.82	0.19	1.00	0.24	2.70	1.57	0.05	0.55
149	1.17	1.98	23.81	1.75	0.66	0.26	0.22	0.22	1.75	0.99	0.05	0.54
151	1.14	0.72	7.28	1.30	0.84	0.34	0.80	0.21	1.67	1.50	0.06	0.73
153	1.59	1.32	9.57	1.62	1.65	0.62	1.41	0.23	5.43	0.92	0.06	0.66
158	1.62	0.76	14.79	1.74	1.26	0.03	1.39	0.14	4.05	0.84	0.05	0.57
160	1.44	4.45	6.45	3.59	1.35	0.38	0.96	0.34	5.18	0.81	0.04	0.60
164	1.14	0.76	8.30	1.32	0.87	0.34	0.87	0.21	1.82	1.15	0.06	0.69

10.1.11 Факторска анализа

Факторска анализа беше применета на геохемискиот сет на примероци од почва со цел да се идентификуваат главните геохемиски процеси кои ја контролираат дистрибуцијата на елементи во трагови во истражуваната област. Анализата извлече четири главни фактори (F1-F4), кои заедно го објаснуваат главниот дел од варијансата во базата на податоци. Овие фактори претставуваат различни геохемиски извори и процеси кои влијаат на дистрибуцијата на елементите во почвите на подрачјето на истражување.

Првиот фактор се карактеризира со силни асоцијации меѓу Ni, Cr, Co, Fe и V, елементи кои обично потекнуваат од ултрамафични карпи и почви добиени од серпентинити. Збогатувањето на овие елементи го одразува природниот геохемиски знак на геолошката подлога што доминира на масивот Голеш.

Познато е дека ултрамафичните карпи содржат зголемени концентрации на феромагнезиски минерали како што се оливин, пироксен и хромит, кои се примарни домаќини на никел, хром и кобалт. Времето и менувањето на овие минерали доведува до акумулација на овие метали во профилот на почвата. Затоа, силните оптоварувања на Ni, Cr и Co во рамките на овој фактор укажуваат дека дистрибуцијата на овие елементи е примарно контролирана од природни литогени процеси, наместо со антропогена контаминација.

Присуството на Fe и V во рамките на истиот фактор дополнително ја поддржува оваа интерпретација, бидејќи овие елементи вообичаено се поврзуваат со железни минерали и магнетит присутни во ултрамафичните формации. Следствено, Фактор 1 ја претставува доминантната природна геохемиска позадина на истражуваната област.

Вториот фактор е главно поврзан со Cu, Zn и Pb, елементи вообичаено поврзани со антропогени активности како што се рударството, металуршката обработка и индустриските емисии. Зголемените вредности на овие елементи во неколку примероци може да го одразуваат влијанието на атмосферското таложење и прашината што потекнува од активностите за рударство и преработка на руда во индустрискиот комплекс Фероникел.

Бакарот и цинкот се широко користени во индустриските процеси и можат да се испуштат во околната средина преку операции на топење, согорување на гориво и механичка обработка на рудата. Слично на тоа, оловото може да се внесе во почвата преку индустриски емисии, сообраќај на возила и атмосферски транспорт на контаминирани честички.

Поврзаноста на овие метали во рамките на истиот фактор сугерира заеднички антропоген извор, веројатно поврзан со долгорочните индустриски активности во регионот. Затоа, Фактор 2 може да се толкува како фактор на индустриска

контаминација, што го одразува влијанието на металуршките операции и поврзаните антропогени инпути.

Факторот 3 е првенствено поврзан со елементи како што се Al, Mn и Ba, кои обично се поврзани со природните процеси на формирање на почвата и минералните атмосферски влијанија. Алуминиумот е главна компонента на глинените минерали и алумосиликатните структури кои се формираат за време на хемиското атмосферско влијание на карпите.

Присуството на Mn во овој фактор укажува на улогата на манган оксидите и хидроксидите, кои често делуваат како важни чистачи на метали во трагови во почвите. Овие соединенија можат да адсорбираат и задржат различни елементи, влијаејќи на нивната подвижност и дистрибуција во матрицата на почвата.

Бариумот често се поврзува со други силикатни минерали и има тенденција да се акумулира во почвите преку атмосферски и седиментни процеси. Групирањето на овие елементи во рамките на Фактор 3 сугерира дека нивната дистрибуција првенствено е управувана од педогени и геохемиски процеси, а не од надворешна контаминација.

Така, Фактор 3 ја претставува природната геохемиска еволуција на почвите, одразувајќи ги процесите како што се промена на минералите, формирање на глина и секундарни минерални врнежи.

Четвртиот фактор покажува асоцијации меѓу елементите како што се Sr, Ba и делумно Zn, што укажува на процеси поврзани со седиментниот транспорт и секундарната прераспределба на елементите во почвената средина.

Стронциумот вообичаено замена за калциумот во карбонатот често се мобилизира за време на атмосферските влијанија и се транспортира низ површинските води и седиментите. Бариумот може да следи слични геохемиски патишта, особено во средини под влијание на акумулација на седимент и врнежи од минерали.

Присуството на цинк во овој фактор може да ја одрази неговата делумна поврзаност со секундарните минерални фази или адсорпцијата на глинените минерали и оксидите на железо-манган. Овие процеси придонесуваат за прераспределба на металите во профилот на почвата и низ пределот.

Следствено, Фактор 4 претставува секундарни геохемиски процеси, вклучувајќи транспорт на седимент, врнежи од минерали и механизми за адсорпција кои влијаат на мобилноста и просторната дистрибуција на елементите во трагови.

Резултатите од Факторската анализа откриваат дека геохемискиот состав на почвите во истражуваното подрачје е контролиран со комбинација на природни геолошки процеси и антропогени влијанија.

Доминантниот фактор (F1) го одразува силниот литогенски потпис на ултрамафичните карпи кои се наоѓаат во основата на истражуваната област, кои природно содржат покачени концентрации на Ni, Cr и Co. Вториот фактор го нагласува придонесот на индустриските активности, особено поврзани со рударските и металуршките операции во комплексот Фероникел.

Во меѓувреме, факторите 3 и 4 претставуваат природни процеси на формирање почва и секундарни геохемиски механизми за прераспределба кои дополнително влијаат на просторната варијабилност на концентрациите на елементите.

Табела 12 Факторска анализа на елементите на почвата (F1–F4)

Table 12 Factor Analysis of Soil Elements (F1–F4)

	F1	F2	F3	F4
2	0.080633	0.019257	0.167703	-1.13473
4	-0.10457	-0.63047	-0.0024	-1.49224
6	-0.13716	-0.24602	-0.10179	-1.1146
8	-0.11327	-0.08002	-0.55627	-1.11078
10	-0.0817	1.234368	-0.80319	-1.11346
13	-0.13619	0.635098	-0.30188	-0.20612

15	-0.07953	0.372207	-0.67724	-1.98171
17	-0.05998	0.131865	-0.36266	-0.58086
19	-0.13872	0.764055	-0.81067	0.200241
21	-0.09871	1.460345	-0.37076	0.494652
24	-0.01204	0.210757	-0.94421	-0.82766
26	0.289462	-0.69955	0.024494	-1.88087
28	0.554643	-0.96901	0.896224	-0.54914
30	0.148949	-0.25764	-0.67034	-1.34183
32	0.006092	0.382889	-0.50067	0.137223
35	-0.09389	0.764792	0.022161	0.44974
37	0.104603	0.592592	-0.95167	0.193451
39	-0.01656	1.494599	0.154536	1.102
41	-0.00259	0.949014	-0.7553	0.210024
43	0.006395	-0.86422	-0.38918	-0.35892
46	0.272893	-0.44312	0.160769	-0.04484
48	0.099506	0.647552	0.597256	1.068939
50	2.546437	-0.63864	1.086307	0.236114
52	0.17641	-0.828	0.16945	0.191693
54	-0.07802	0.324834	-0.79304	0.157291
59	-0.18224	-0.00528	0.508913	-0.13725
61	0.581647	0.058457	-0.4178	0.045368
63	0.837885	0.076793	-0.39672	1.360576
65	0.201625	0.643281	-0.04477	0.820492
70	0.476223	0.238754	0.624883	1.416168
72	0.524899	1.977936	-1.97835	0.056822
74	-0.07691	0.202142	-0.08118	0.783238
76	-0.63967	0.029524	-0.63866	0.819074
79	-0.21314	0.119621	-1.09499	1.345289
81	5.247125	0.265365	-0.69498	-0.8445
83	3.867982	-0.35411	0.889596	-0.37359
85	-0.41454	-0.07543	0.107855	0.63169

87	-0.29461	-1.63337	0.24817	-0.05855
90	-0.60671	-2.09125	1.000187	-0.31035
92	0.365237	-1.32155	0.452406	0.817638
94	1.764683	-0.30911	1.138348	2.663517
96	0.072184	-1.10902	0.461257	-0.02527
98	-0.36717	-1.46436	0.82518	-0.49421
101	-0.5491	1.702635	3.185718	-0.49848
103	-0.6364	3.91567	3.980596	-1.25406
105	-0.44385	-0.14837	0.268272	-0.25601
107	-0.49807	0.421492	-0.35029	0.533924
109	-0.49704	-0.41811	-0.59724	0.245999
112	-0.48374	-1.08025	-1.05419	-0.35601
114	-0.56188	-0.27862	-0.96805	-0.19468
116	-0.55439	0.65913	-0.42594	-0.63312
118	-0.52713	-0.7279	0.197709	0.071544
120	-0.56688	-0.56421	0.077595	0.591132
125	-0.35344	-0.99512	1.05349	-0.21344
127	-0.66093	-0.87536	0.456869	0.230089
131	-0.74766	-1.21622	1.077011	0.174423
136	-1.1503	-1.70344	1.365124	-0.39578
138	-0.87917	-0.22587	0.076278	-0.24182
142	-0.55191	-0.24844	0.0034	0.484179
147	-0.60545	0.513853	-0.34201	0.11101
149	-0.61825	-0.68976	-1.15335	-0.37803
151	-0.73102	-0.45039	-0.30505	0.991938
153	-0.78608	0.382664	-0.11795	1.178542
158	-0.73207	0.374343	0.861	0.319728
160	-0.55796	1.535126	-1.77475	-0.89815
164	-0.58486	0.541193	-0.71123	1.167297

10.1.12 Кластер

Хиерархиската кластерска анализа (HCA) покажува дека елементите се поделени во неколку геохемиски групи според нивното однесување во примероците од почвата.

Кластер 1 ултрамафични елементи како што се: Ni–Cr–Co–Fe

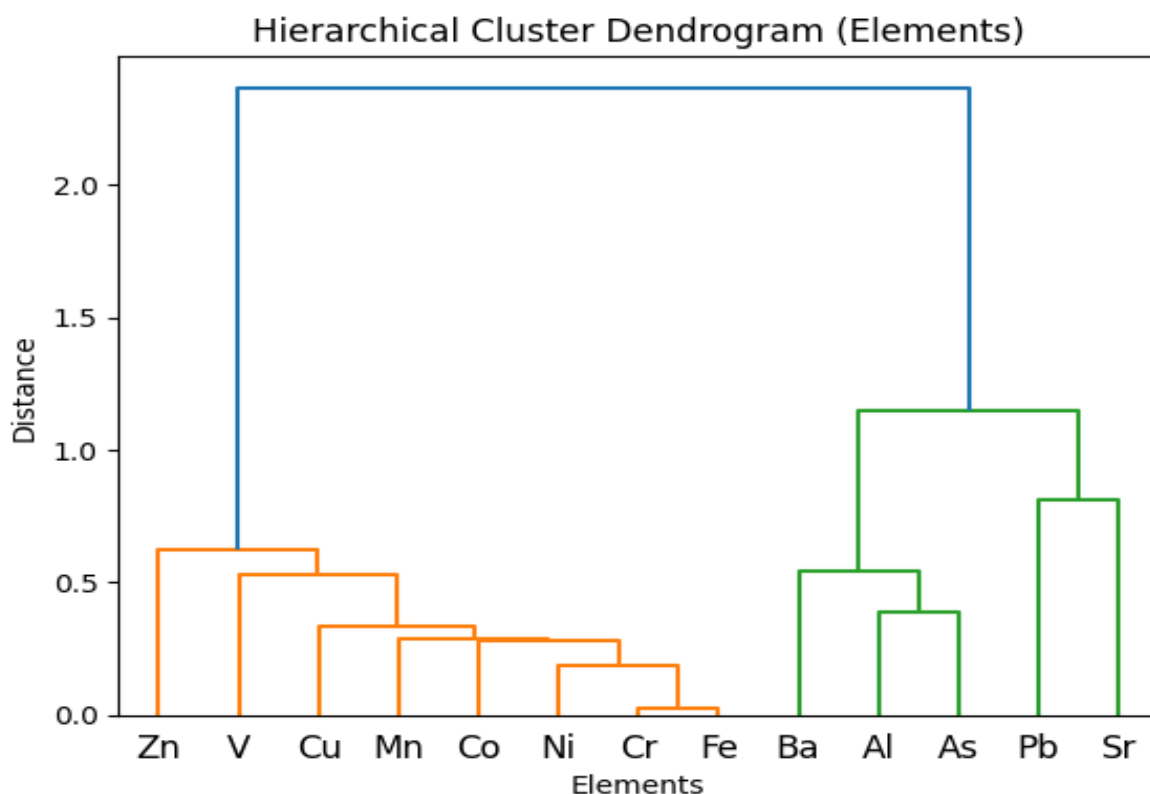
Оваа група претставува многу силна врска помеѓу елементите кои се карактеристични за ултрамафичните карпи и серпентинитите. Овие елементи обично се наоѓаат во минералите како што се оливин, хромит, магнетит и серпентин. Нивното присуство во истиот кластер укажува дека нивната распространетост е главно контролирана од природниот геолошки извор на областа Голеш.

Кластер 2 феромагнезиски и преодни елементи, како што се Cu–Mn–V–Zn, оваа група покажува умерена геохемиска врска и може да биде поврзана со: феромагнезиски минерали, процеси на промена на карпите и наслаги на индустриска прашина. Ова укажува на комбинација на природни извори и антропогени влијанија.

Кластер 3 педогени и седиментни елементи како што се: Al–Ba–As–Pb–Sr, овие елементи често се поврзани со: процеси на формирање на почва, алумосиликатни минерали, седиментација и транспорт на материјали.

Al е типичен елемент на глините и алумосиликатните минерали, додека Ba и Sr се поврзани со седиментни процеси.

Резултатите од кластерската анализа покажуваат на Слика 19 дека дистрибуцијата на елементите во примероците од почвата е контролирана од три главни процеси: ултрамафичен геолошки извор (Ni–Cr–Co–Fe), индустриско влијание и минерализација на метали (Cu–Zn–Mn–V) и педогени и седиментни процеси (Al–Ba–Sr–Pb–As). Овие резултати се конзистентни со геолошката структура на областа Голеш и рударската активност на Фероникели, што укажува на тоа дека повеќето елементи имаат литогено потекло, додека некои елементи може да бидат делумно под влијание на антропогени активности.



Слика 19 Хиерархиски кластер дендрограм на примероци од почва

Figure 19 Hierarchical Cluster Dendrogram of soil samples

10.1.13 Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоакмулација (I_{geo}) во примероци од почва

За да се процени нивото на контаминација на елементи во трагови во примероците од почвата, геоакмулативниот индекс (I_{geo}) предложен од (G. MÜLLER, 1969) се користеше. Овој индекс овозможува споредба на концентрациите на елементите во проучуваните примероци со геохемиски референтни вредности и го одредува степенот на контаминација на почвата. Индексот се пресметува според формулата:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right)$$

каде што C_n ја претставува концентрацијата на елементот во примерокот, додека B_n е геохемиската референтна вредност на елементот. Факторот 1,5 се

користи за компензација на природните геолошки варијации во составот на седиментниот материјал.

Според класификацијата на (G. MÜLLER, 1969), вредностите на индексот I_{geo} се поделени во неколку категории на контаминација, кои се движат од неконтаминирани примероци ($I_{geo} \leq 0$) до екстремно контаминирани ($I_{geo} > 5$).

Елементите како што се Ni, Cr, Co и Fe често покажуваат силни геохемиски асоцијации со ултрамафичниот супстрат на областа на проучување. Во повеќето места за земање примероци, овие елементи ги претставуваат вредностите на I_{geo} што одговараат на контаминирани или умерени категории, што сугерира дека нивната дистрибуција е главно контролирана од природниот литоген извор, поврзан со феромагнезиските минерали присутни во ултрамафичните карпи.

Во некои специфични места за земање примероци може да се забележат малку повисоки вредности на I_{geo} за овие елементи, што може да се поврзе со повисоки концентрации на минерали богати со никел и хром во основниот материјал.

Елементите како Cu, Zn и Pb покажуваат поголема варијабилност помеѓу местата за земање примероци. Во некои области, вредностите на индексот I_{geo} може да укажат на умерена контаминација, што укажува на можно влијание од индустриски активности, транспорт на минерални материјали или таложење на металуршка прашина.

Зголемувањето на концентрациите на овие елементи може да се поврзе со: процеси на преработка на руда, транспорт и складирање на минерални материјали, атмосферско таложење на метални честички.

Сепак, во повеќето места за земање примероци овие елементи остануваат во рамките на незагадените или малку загадените категории, што укажува на ограничено антропогено влијание на регионално ниво.

Елементите како Al, Ba и Sr се главно поврзани со алумосиликатни минерали и педогени процеси на формирање на почвата. Вредностите на I_{geo} индексот за

овие елементи генерално укажуваат на незагадени услови, како одраз на нивното природно потекло и геохемиска стабилност во почвената средина.

Нивното присуство во релативно стабилни концентрации на сите места за земање примероци сугерира дека нивната дистрибуција е главно контролирана од геолошки и седиментни процеси, а не од антропогени извори.

Елементот As е од особен интерес поради неговиот токсичен потенцијал во животната средина. Во некои локации за земање примероци, може да се забележат релативно зголемувања на индексот I_{geo} , што може да биде поврзано со природната минерализација на арсен во геолошкиот супстрат или со процесите на промена на сулфидните минерали.

Сепак, во поголемиот дел од испитуваната област, вредностите на I_{geo} за арсен остануваат во рамките на незагадените или малку загадените категории, што укажува на отсуство на значително загадување од овој елемент.

Анализата на индексот I_{geo} за сите места за земање примероци покажува умерена просторна варијација на концентрациите на елементите. Некои локации за земање примероци покажуваат релативно повисоки вредности за одредени елементи како што се Ni, Co и Cr, кои може да се поврзани со: геолошката хетерогеност на областа, присуството на локални минерализации.

Генерално, дистрибуцијата на индексот I_{geo} сугерира дека повеќето елементи имаат литогено потекло, додека антропогеното влијание е ограничено и локално.

Резултатите од геоакумулативниот индекс покажуваат дека повеќето елементи во почвените примероци на истражуваното подрачје се класифицирани во незагадени до малку загадени категории, што ја одразува доминацијата на природните геолошки процеси во контролирањето на хемискиот состав на почвата.

Овие резултати укажуваат дека проучуваната средина се карактеризира со интеракција на природни геолошки процеси и локални антропогени влијанија, каде литогениот извор останува доминантен фактор во дистрибуцијата на елементи во трагови во почвата.

Табела 13 Индекс на геоакмулација (Igeo) – Контаминација на почвата

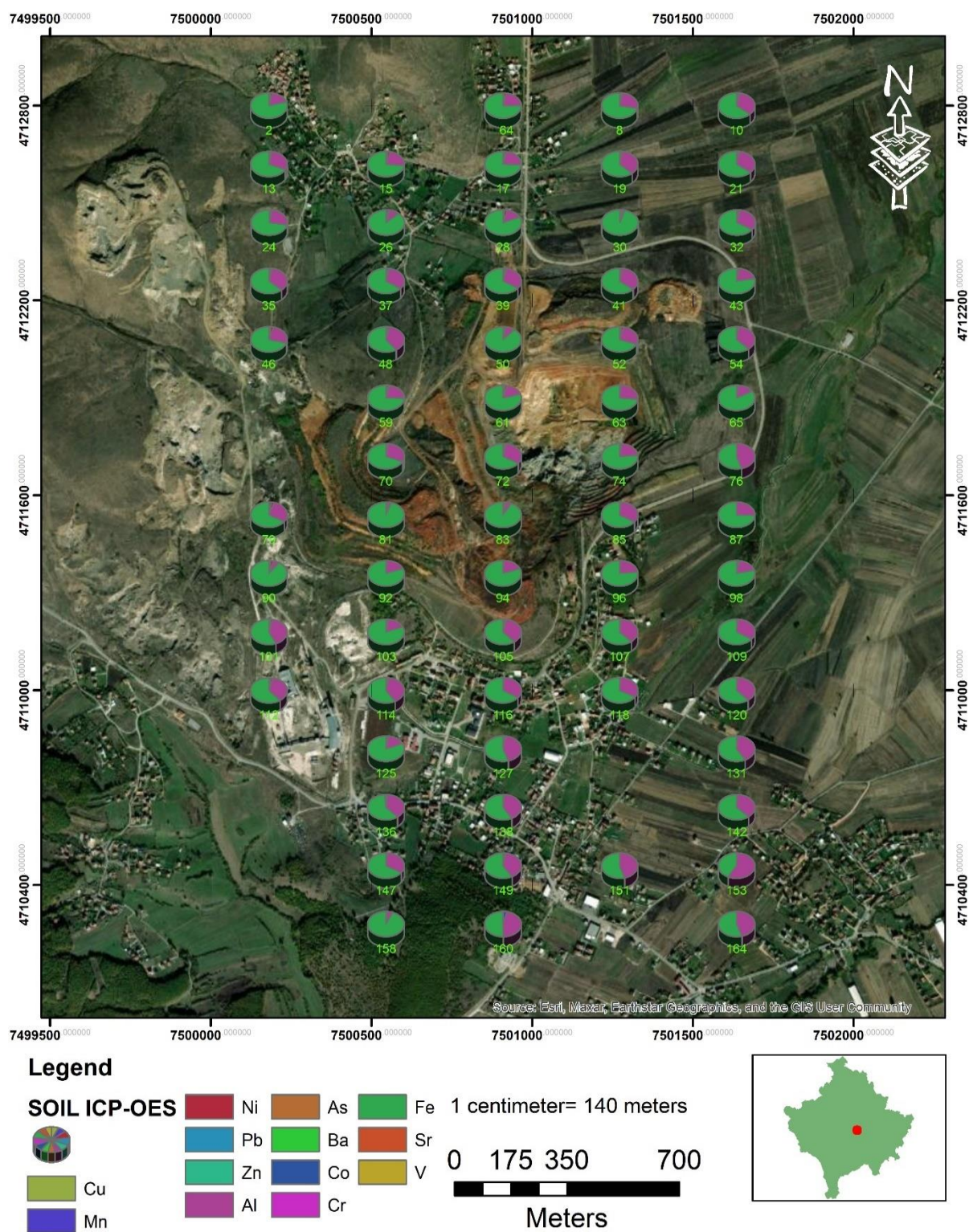
Table 13 Geoaccumulation Index (Igeo) – Soil Contamination

	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Al	As	Ba	Co	Cr	Fe	Sr	V
2	0.24	1.04	6.28	1.22	0.27	-2.58	-0.58	-2.81	3.79	1.46	0.84	-4.18	-1.40
4	0.04	1.03	6.27	0.98	0.82	-2.82	-1.39	-3.00	3.07	1.37	0.47	-3.87	-1.54
6	0.47	0.34	6.24	0.09	0.96	-2.51	-0.81	-2.69	2.62	1.24	0.54	-2.89	-1.40
8	0.11	1.13	5.59	1.12	0.68	-2.31	-1.07	-2.48	3.33	1.30	0.51	-3.75	-1.13
10	0.36	1.26	5.32	1.34	1.71	-1.83	-0.07	-2.10	3.36	1.36	0.45	-3.71	-0.76
13	0.24	1.02	5.46	1.05	0.12	-2.11	-0.22	-2.31	2.94	1.50	0.44	-3.64	-1.00
15	0.71	1.00	6.20	1.34	1.34	-2.53	-0.81	-2.23	3.10	1.38	0.45	-3.64	-1.32
17	0.36	0.85	6.05	0.58	0.63	-2.61	-0.58	-2.48	3.46	1.56	0.42	-3.75	-0.91
19	0.17	1.22	5.36	0.65	-0.12	-1.79	-0.22	-2.14	3.33	1.41	0.40	-3.87	-0.79
21	0.04	1.02	5.67	0.82	-0.18	-1.76	0.31	-2.05	3.31	1.50	0.54	-3.25	-0.82
24	0.36	0.95	5.75	0.45	0.75	-2.11	-0.81	-2.22	3.50	1.31	0.71	-3.36	-0.94
26	0.57	1.29	6.05	0.95	0.98	-3.41	-1.81	-3.14	3.58	1.84	0.95	-3.08	-1.03
28	0.11	0.74	6.95	-0.82	-0.14	-2.62	-1.07	-3.74	3.71	2.42	1.06	-2.73	-1.49
30	0.42	1.16	5.53	0.68	-0.40	-6.76	-1.39	-2.27	3.63	1.83	0.79	-3.23	-1.13
32	0.17	1.07	5.76	0.49	-0.10	-1.85	-0.39	-2.35	3.39	1.68	0.59	-3.87	-0.91
35	0.04	1.26	5.35	0.65	-0.35	-1.78	0.07	-2.49	3.51	1.64	0.44	-4.04	-1.17
37	0.11	1.57	5.69	0.38	-0.29	-1.82	-0.39	-2.20	4.07	1.76	0.58	-4.04	-0.61
39	0.11	1.40	5.77	0.42	-0.48	-2.00	0.51	-2.39	3.64	1.73	0.45	-3.87	-0.56
41	0.17	1.21	5.43	0.55	0.69	-1.72	-0.07	-2.14	3.42	1.64	0.55	-3.91	-0.68
43	0.11	1.02	5.29	-0.10	-0.31	-2.58	-1.81	-2.88	3.36	1.62	0.65	-4.04	-1.07
46	0.42	1.15	6.52	0.79	-0.70	-2.22	-1.07	-3.01	3.23	2.26	0.60	-3.95	-0.74
48	0.57	1.25	6.20	0.05	-0.53	-1.55	0.19	-3.16	4.02	1.87	0.51	-3.99	-0.66
50	0.80	1.29	7.18	-0.21	0.46	-2.41	-1.07	-3.44	4.64	3.72	2.06	-3.95	-0.51
52	0.36	1.14	6.32	0.22	-0.96	-2.02	-1.39	-3.52	3.43	1.95	0.65	-3.91	-0.63
54	0.11	0.76	5.24	0.58	0.69	-1.59	-0.58	-2.28	2.91	1.52	0.53	-3.79	-0.71
59	-0.20	1.00	5.58	1.26	-0.64	-2.83	-0.39	-3.01	3.44	1.59	0.24	-4.58	-1.13
61	0.04	1.33	6.41	0.85	0.71	-2.62	-0.81	-2.50	3.26	2.56	0.86	-4.39	-0.23
63	0.30	0.68	6.07	-0.82	0.04	-1.57	-0.58	-2.43	3.55	2.78	1.22	-4.39	-0.38
65	0.42	0.34	5.45	-0.26	-0.43	-2.61	0.07	-2.47	3.72	1.72	1.02	-4.45	-0.56
70	-0.38	0.68	5.73	0.34	0.19	-1.54	-0.07	-3.12	3.79	2.44	0.99	-3.95	-0.54
72	0.80	1.68	6.23	0.65	0.30	-1.41	0.07	-1.51	3.90	2.16	1.05	-3.79	-0.36
74	0.11	0.21	5.24	-0.15	-0.04	-2.40	-0.22	-2.62	2.89	1.51	0.63	-4.13	-0.61
76	0.17	-0.54	2.58	0.09	0.07	-1.76	-0.58	-2.43	0.54	0.17	-0.22	-4.18	-0.76
79	0.17	0.97	6.19	-1.32	-0.29	-2.44	-0.58	-2.48	1.94	0.97	0.12	-3.87	0.32
81	1.30	2.41	7.53	-2.91	1.85	-3.15	-1.39	-2.33	5.40	4.29	3.00	-7.04	0.52
83	0.80	2.29	7.21	-0.15	1.32	-2.50	-1.07	-3.15	3.58	4.11	2.62	-4.08	-0.24
85	0.24	0.25	3.82	0.09	0.00	-2.20	-0.39	-2.88	1.91	1.03	0.10	-3.79	-0.85
87	-0.12	-0.21	4.59	0.52	-1.29	-2.15	-3.39	-4.01	2.12	0.79	0.62	-5.23	-1.36
90	-1.12	-0.48	5.47	-0.91	-1.12	-5.52	-2.39	-5.68	2.31	0.81	-0.35	-6.23	-3.49
92	0.57	0.37	4.99	-1.21	-0.45	-2.40	-1.81	-3.98	3.10	2.37	0.88	-5.45	-0.71
94	0.30	0.62	6.02	-0.66	-0.18	-1.63	-0.39	-3.48	3.51	3.54	1.65	-4.87	-0.12

96	0.04	0.06	5.37	-0.10	0.16	-2.13	-1.39	-3.64	3.07	1.78	0.85	-5.34	-1.74
98	-0.04	-0.15	5.17	0.38	0.28	-3.59	-1.81	-4.09	2.36	1.66	-0.24	-5.13	-2.40
101	-0.38	0.53	5.54	2.72	-0.04	-2.04	0.78	-4.31	2.21	1.32	-0.22	-3.23	-2.17
103	1.24	-0.34	4.52	3.08	-0.20	-3.54	1.36	-2.96	1.81	1.09	-0.10	-2.13	-1.91
105	0.62	0.86	5.18	0.85	0.16	-2.20	-0.58	-3.11	1.62	0.87	-0.08	-3.61	-1.03
107	0.52	0.57	3.28	0.45	-0.14	-2.05	-0.22	-2.48	2.18	0.53	0.01	-4.45	-0.79
109	0.04	0.25	3.81	-0.15	-0.26	-2.50	-1.07	-2.50	2.10	0.94	-0.18	-3.95	-1.00
112	0.11	0.62	5.63	-0.58	-0.86	-2.31	-3.39	-2.54	1.88	0.63	-0.17	-3.91	-1.13
114	0.47	0.39	4.59	-1.32	0.33	-2.26	-1.07	-2.31	2.07	0.53	-0.33	-3.68	-1.28
116	0.76	0.22	4.04	0.90	0.87	-2.43	-0.22	-2.24	1.84	0.38	-0.12	-3.51	-1.21
118	0.36	-0.27	3.21	0.18	-0.48	-2.36	-1.07	-3.12	2.12	0.77	-0.03	-3.71	-1.49
120	-0.38	-0.37	4.22	0.05	-0.56	-2.23	-0.81	-2.93	1.58	0.85	-0.21	-3.95	-1.24
125	0.52	0.37	4.87	-0.38	-0.22	-3.27	-0.81	-4.34	0.98	1.24	0.24	-3.79	-1.97
127	0.62	-0.38	4.40	-0.15	-0.48	-2.45	-1.07	-3.52	1.26	0.77	-0.79	-3.45	-1.28
131	0.04	-0.16	3.18	-0.05	-1.08	-2.27	-1.07	-4.96	0.70	0.09	-0.44	-2.85	-1.79
136	-1.29	-1.63	1.57	-1.45	-1.76	-4.44	-1.39	-5.24	-0.96	-2.10	-2.40	-1.93	-3.49
138	0.04	-0.42	2.29	0.58	0.12	-2.86	-0.58	-2.71	0.36	-0.51	-1.00	-3.36	-1.68
142	-0.04	-0.07	4.17	0.42	-0.33	-2.19	-0.58	-2.80	1.66	0.71	-0.12	-4.51	-1.17
147	0.67	0.39	3.01	0.82	-0.50	-2.58	-0.22	-2.31	1.21	0.43	-0.22	-4.51	-1.10
149	0.04	0.79	4.38	0.62	-0.79	-2.12	-2.39	-2.40	0.62	-0.21	-0.19	-4.51	-1.07
151	-0.29	-0.95	2.38	-0.10	-0.73	-2.02	-0.81	-2.72	0.26	0.11	-0.48	-4.58	-0.94
153	0.11	-0.16	2.70	0.14	0.16	-1.25	-0.07	-2.69	1.88	-0.68	-0.56	-4.64	-1.17
158	0.42	-0.67	3.61	0.52	0.05	-5.44	0.19	-3.09	1.74	-0.54	-0.28	-4.51	-1.10
160	0.36	1.99	2.52	1.68	0.27	-1.55	-0.22	-1.73	2.21	-0.47	-0.17	-4.71	-0.91
164	0.17	-0.42	3.03	0.38	-0.22	-1.59	-0.22	-2.25	0.84	0.18	-0.02	-4.13	-0.56

Слика 20 ја прикажува просторната дистрибуција на локациите за земање примероци од почва низ регионот Голеш, при што секоја точка е претставена со пита шема која ги илустрира релативните пропорции на избраните елементи (Ni, As, Fe, Pb, Ba, Sr, Cu, Zn, Co, V, Mn, Al и Cr) утврдени со ICP-OES анализа.

Картата открива различни просторни варијации во елементарниот состав, како одраз на комбинираниот влијание на природната геохемика позадина и антропогени влезови. Зголемените пропорции на елементи како што се Ni, Fe и Cr се претежно поврзани со области во непосредна близина на рударската локација, што укажува на силна литогена контрола и потенцијално збогатување поради рударските активности. Спротивно на тоа, периферните зони покажуваат релативно помала варијабилност, што укажува на намалено антропогено влијание.



Слика 20 Просторна расподелба на земање примероци од почва (ICP-OES)

Figure 20 Spatial Distribution of Soil Sampling (ICP-OES)

10.2 Мов

10.2.1 Статистичка анализа на примероци од мов анализирани со ICP-OES

Описна статистичка интерпретација на елементарните концентрации во примероците од мов беше извршена на 23 елементи од 18 места за земање примероци кои беа анализирани со ICP-OES.

Описната статистичка анализа извршена на осумнаесет примероци од мов дава важен увид во варијабилноста, шемите на дистрибуција и можното потекло на анализираниите елементи акумулирани преку атмосферското таложење. Мововите, на кои им недостига развиен корен систем, главно ги рефлектираат металните влезови во воздухот; затоа, статистичките параметри на дистрибуција претставуваат просторни варијации во изложеноста на животната средина.

Кај тешките метали, концентрациите на никел покажуваат многу широк опсег, кој се движи од 2,995 mg/kg до 116,5 mg/kg, додека средната вредност достигнува 34,15 mg/kg, што покажува една од најизразените варијабилност меѓу сите анализирани елементи ($CV = 83,63\%$), што укажува на херогенетност на просторот. Високата средна вредност потврдува дека никелот претставува еден од доминантните елементи акумулирани во ткивата на мов, одразувајќи ја и геолошката позадина и зголеменото атмосферско влијание. Концентрациите на олово се движат помеѓу 2,81 mg/kg и 9,45 mg/kg, со средна вредност од 4,98 mg/kg. Релативно умерената варијација сугерира континуирано атмосферско таложење на сите места за земање примероци и не изолирани настани на загадување. Средните вредности укажуваат на континуирано присуство на Pb во околината во областа на проучување. Концентрациите на олово покажуваат умерена варијабилност ($CV = 35,32\%$), одразувајќи ги мешаните атмосферски извори. Релативно тесниот интерквартилен опсег укажува на конзистентно регионално таложење, додека малата позитивна асиметрија сугерира локализирано антропогено влијание. Акумулацијата на Pb во ткивата на мов е широко препознаена како показател за атмосферското загадување што произлегува од сообраќајната активност, процесите на согорување и индустриските емисии.

Концентрациите на кадмиум се движат од 1,14 mg/kg до 2,71 mg/kg, додека просечната концентрација е еднаква на 1,80 mg/kg. Релативно тесниот интервал помеѓу минималните и максималните вредности укажува на униформа атмосферска акумулација и стабилни модели на таложење. Кадмиумот покажува умерена дисперзија ($CV = 24,85\%$) со релативно стабилни средни вредности. Ограничената варијабилност сугерира континуиран атмосферски влез наместо изолирани настани на загадување. Збогатувањето на Cd во мов обично се поврзува со индустриски процеси и атмосферски транспорт на долг дострел.

Концентрациите на хром се движат од 1,38 mg/kg до 4,06 mg/kg, со средна вредност од 2,24 mg/kg. Распределбата сугерира комбинирано литогенско влијание и атмосферско таложење добиено од минерални честички. Концентрациите на хром покажуваат умерена варијабилност ($CV = 32,36\%$), што укажува на придонеси од литогени и антропогени извори. Сличноста помеѓу средните и средните вредности сугерира релативно балансирана дистрибуција без екстремни аномалии, во согласност со геогенското влијание засилено со таложење на индустриски честички.

Бакарот покажува концентрации помеѓу 1,70 mg/kg и 4,95 mg/kg, додека средната вредност (2,77 mg/kg) одразува релативно хомогена просторна дистрибуција, што укажува на дифузни атмосферски извори. Бакарот покажува хомогено просторно однесување ($CV = 28,41\%$). Тесната согласност помеѓу статистичките параметри укажува на постојано таложење на атмосферата на сите места за земање мостри. Акумулацијата на Cu обично ги одразува мешаните индустриски и урбани емисии.

Концентрациите на цинк се движат од 3,06 mg/kg до 7,60 mg/kg, со просечна концентрација од 4,84 mg/kg. Умерената разлика помеѓу минималните и максималните вредности укажува на широко распространето регионално таложење. Цинкот претставува умерена варијабилност ($CV = 26,34\%$), што укажува на дифузно таложење на атмосферата. Неговиот модел на дистрибуција укажува на широко распространето присуство на животната средина, а не на контаминација од одредени извори.

Кобалтот се движи помеѓу 0,376 mg/kg и 0,995 mg/kg, при што средната вредност (0,578 mg/kg) одразува релативно стабилна акумулација поврзана со геолошки формации кои носат никел. Кобалтот покажува умерена варијабилност ($CV = 29,5\%$), обично поврзана со геолошки формации кои носат никел. Неговата шема на дистрибуција внимателно го следи однесувањето на Ni, поддржувајќи заедничко геохемиско потекло.

Транзициски и литогени елементи, концентрациите на железо покажуваат значителни варијации од 3,32 mg/kg до 20,0 mg/kg, со средна вредност од 9,23 mg/kg. Овој широк опсег укажува на променливо таложее на минерална прашина што влијае на акумулацијата на мов.

Железото покажува висока дисперзија ($CV \approx 46\%$), што го потврдува силното влијание на таложее на минерална прашина. Како елемент за зачувување на кората, Fe главно претставува литоген влез транспортиран преку процесите на атмосферска ресуспензија.

Концентрациите на ванадиум се движат од 1,17 mg/kg до 2,35 mg/kg, со средна вредност од 1,67 mg/kg, што укажува на релативно униформен атмосферски влез на сите места за земање мостри. Ванадиумот покажува релативно мала варијабилност ($CV = 17,76\%$), што укажува на рамномерна атмосферска дистрибуција. Ова однесување сугерира регионална контрола на позадината со мал антропоген придонес.

Стронциумот се движи помеѓу 16,65 mg/kg и 60,50 mg/kg, додека просечната концентрација (36,45 mg/kg) го одразува придонесот од материјалот од кората транспортиран преку атмосферските честички. Sr покажува умерена дистрибуција конзистентна со влијанието на минералната прашина и атмосферските честички извлечени од подлогата.

Концентрациите на Ti се движат од 0,498 mg/kg до 1,06 mg/kg, со средна вредност од 0,76 mg/kg, што укажува на нивоата на акумулација контролирани од позадина. Концентрациите на Ti остануваат релативно стабилни ($CV \approx 22\%$), што укажува на акумулација контролирана од позадина со ограничено антропогено збогатување.

Трагите и минорните елементи како што се концентрациите на As се движат од 0,024 mg/kg до 0,132 mg/kg, со средна вредност од 0,069 mg/kg, што укажува на ниско, но значајно таложење на атмосферата, додека бариумот се движи помеѓу 2,03 mg/kg и 5,65 mg/kg, со просечен придонес од 1 mg/kg од 5 mg/kg Борот се јавува со концентрации кои се движат од 0,03 mg/kg до 0,995 mg/kg, со средна вредност од 0,172 mg/kg, што укажува на силна просторна варијабилност под влијание на условите на околината.

Вредностите на SE остануваат екстремно ниски, кои се движат помеѓу 0-0,004 mg/kg, со средна вредност од 0,001 mg/kg, што го одразува присуството на траги во атмосферата. Концентрациите на Mo се движат од 6,5 mg/kg до 14,35 mg/kg, при што просечната вредност (9,5 mg/kg) укажува на релативно стабилна акумулација.

Главните елементи како Ca, Mg, K и Na покажуваат високи апсолутни концентрации, но релативно ниска варијабилност. Овие елементи претставуваат физиолошки и структурни компоненти на ткивата на мов и не се индикатори за контаминација. Нивната статистичка стабилност ги потврдува механизмите за биолошка регулација во метаболизмот на мов.

Минималните, максималните и средните вредности укажуваат на променлива акумулација на елементи во примероците од мов што ги рефлектира разликите во интензитетот на таложење во атмосферата. Тешките метали како Ni, Pb, Cd, Cr, Cu и Zn покажуваат поширок опсег на концентрации, што укажува на комбинирано геогенско и антропогено влијание, при што Ni и Cr претставуваат доминантни елементи поврзани со ултрамафичната геологија и индустриските емисии. Елементите вклучувајќи ги Fe, V и Co главно го рефлектираат влезот на минерална прашина, додека Ca, Mg, K и Na прикажуваат стабилни средни концентрации контролирани од биолошкиот состав на ткивата на мов. Ниските средни вредности на As, Se и Tl укажуваат на атмосферско таложење на ниво на позадина.

Табела 14 Описна статистика на 23 елементи во примероци од мов (mg/kg)

Table 14 Descriptive Statistics of 23 Elements in Moss Samples (mg/kg)

	N	Min	Max	X	X(BC)	SE	V	SD	MED	P25	P75	A	K	CV (%)
As	18	0.024	0.132	1.264	0.070	0.008	0.001	0.032	0.069	0.038	0.094	0.300	-0.810	45.770
B	18	0.030	0.995	4.322	0.240	0.058	0.061	0.246	0.172	0.059	0.403	1.897	4.264	102.482
Ba	18	2.030	5.650	58.310	3.239	0.231	0.961	0.981	3.148	2.380	3.810	0.820	0.535	30.268
Be	18	0.104	0.110	1.941	0.108	0.000	0.000	0.002	0.109	0.107	0.109	-0.990	-0.155	1.653
Bi	18	0.640	1.610	19.270	1.071	0.066	0.078	0.279	1.063	0.859	1.295	0.308	-0.820	26.020
Ca	18	1195.000	2425.000	33890.000	1882.778	84.309	127944.800	357.694	2052.500	1588.750	2137.500	-0.610	-0.758	18.998
Cd	18	1.140	2.710	32.860	1.826	0.107	0.206	0.454	1.795	1.449	2.189	0.313	-0.849	24.845
Co	18	0.376	0.995	11.071	0.615	0.043	0.033	0.181	0.578	0.471	0.731	0.603	-0.507	29.502
Cr	18	1.380	4.055	44.020	2.446	0.187	0.626	0.791	2.243	1.853	3.094	0.532	-0.710	32.356
Cu	18	1.695	4.945	53.675	2.982	0.200	0.718	0.847	2.765	2.359	3.500	0.676	0.150	28.411
Fe	18	3.320	20.000	186.165	10.343	1.120	22.599	4.754	9.225	6.413	13.238	0.379	-0.612	45.964
K	18	6000.000	18850.000	167550.000	9308.333	811.310	11848010.000	3442.095	8250.000	6887.500	11400.000	1.492	2.215	36.979
Mg	18	1580.000	2885.000	43555.000	2419.722	72.640	94977.860	308.185	2440.000	2262.500	2625.000	-0.978	2.118	12.736
Mn	18	0.046	0.111	1.414	0.079	0.005	0.000	0.022	0.080	0.056	0.099	-0.062	-1.606	27.908
Mo	18	6.500	14.350	176.650	9.814	0.536	5.168	2.273	9.500	7.913	11.538	0.426	-0.728	23.165
Na	18	386.000	2515.000	25971.500	1442.861	153.734	425412.000	652.236	1542.500	803.750	1991.250	-0.293	-1.036	45.204
Ni	18	2.995	116.500	816.945	45.386	8.947	1440.750	37.957	34.150	10.300	83.875	0.511	-1.270	83.632
Pb	18	2.810	9.450	98.040	5.447	0.453	3.701	1.924	4.980	3.930	6.900	0.522	-0.594	35.321
Se	18	0.000	0.004	0.025	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.834	0.837	70.286
Sr	18	16.650	60.500	651.700	36.206	2.964	158.182	12.577	36.450	26.813	45.975	-0.002	-0.481	34.738
Tl	18	0.498	1.060	13.623	0.757	0.039	0.028	0.166	0.760	0.596	0.895	0.129	-0.961	21.945
V	18	1.170	2.350	30.210	1.678	0.070	0.089	0.298	1.665	1.473	1.856	0.516	0.291	17.761
Zn	18	3.055	7.600	89.795	4.989	0.310	1.727	1.314	4.840	3.938	5.988	0.390	-0.802	26.342

N (Број на примероци), Миним (минимум), Минимум (минимум), X (Збир), X(BC) Аритметичка средина, SE (стандардна грешка), V (варијанса), SD (стандардна девијација), MED (средна), P25 (25 проценти), P75 (75 проценти), A (SkeGe), мекоост (SkeGe) .

10.2.2 Корелациона анализа на тешки метали во 23 примероци од мов

Пирсоновата корелација анализа беше изведена за да се проценат односите помеѓу анализираните елементи акумулирани во ткивата на мов и да се идентификуваат можните заеднички извори на атмосферско таложење кај мов. Добиената матрица на корелација открива различни елементарни асоцијации кои го рефлектираат и влијанието на геогената позадина и антропогените влезови (Jiang et al., 2018).

Најсилните позитивни корелации ($r \geq 0,70$) беа забележани помеѓу Ni, Co, Cr и Fe, што укажува на заедничко потекло и слично однесување на акумулација. Овие елементи најчесто се поврзуваат со ултрамафичните и серпентинитните литологии и се широко препознаени како индикатори за природна минерална прашина збогатена со индустриски емисии. Силната корелација помеѓу Ni-Co и Ni-Cr сугерира симултан атмосферски транспорт на честички добиени од никел, носечки материјали.

Идентификувана е изразена позитивна врска помеѓу Pb, Zn и Cu, што претставува класична асоцијација на атмосферско загадување. Таквото групирање обично ги одразува емисиите кои потекнуваат од индустриската активност, процесите на согорување на гориво и таложење на честички.

Понатаму, значајните корелации помеѓу Ca, Mg, K и Na укажуваат на нивната заедничка литогена и биолошка контрола, потврдувајќи дека овие главни елементи потекнуваат главно од ресуспензијата на минералната прашина и внатрешниот физиолошки состав на ткивата на мов наместо од изворите на загадување.

Умерени односи ($0,40 \leq r < 0,70$) беа забележани помеѓу преодните метали како што се V, Mn и Fe, што укажува на делумен придонес од материјалот на кората во комбинација со атмосферските транспортни механизми. Овие корелации укажуваат на мешано геогенско-антропогено влијание, каде и природните честички на почвата и индустриските аеросоли придонесуваат за акумулација на елементите.

Елементите како што се Sr и Ba, исто така, покажуваат умерени корелации со главните елементи на кората, поддржувајќи ја нивната поврзаност со таложење на минерални честички.

Слаби или отсутни корелации ($r < 0,40$) беа идентификувани за елементите вклучувајќи As, Se и Tl, што укажува на независно однесување на акумулација и отсуство на заеднички доминантен извор. Ваквите елементи обично се под влијание на локализирани атмосферски услови или се појавуваат на нивоа на концентрација во позадина блиску до границите на аналитичката детекција.

Недостатокот на силна корелација помеѓу елементите во трагови и главните литогени состојки дополнително сугерира дека нивната дистрибуција може да биде контролирана од спорадични атмосферски влезови наместо со постојани извори на емисија.

Генерално, моделот на корелација овозможува класификација на елементарните групи во три доминантни категории на извори: геогенски/ултравиолетови потпис: Ni–Co–Cr–Fe, антропогено атмосферско загадување: Pb–Zn–Cu, литогено-биогени компоненти: Ca–Mg–K–Na.

Набљудуваните корелации потврдуваат дека примероците од мов ефикасно го снимаат и влијанието на природната минерална прашина и антропогените процеси на атмосферско загадување во истражуваниот регион.

Табела 15 Пирсон корелација матрица – 23 елементи во мос примероци ($r \geq 0,70$, $n=18$)

Table 15 Pearson Correlation Matrix – 23 Elements in Moss Samples ($r \geq 0.70$, $n=18$)

	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Se	Sr	Tl	V	Zn
As	1																						
B	-0.04	1																					
Ba	0.28	0.02	1																				
Be	-0.07	-0.87	0.11	1																			
Bi	0.17	-0.03	0.97	0.19	1																		
Ca	-0.23	-0.36	0.16	0.42	0.26	1																	
Cd	0.17	-0.04	0.97	0.21	1	0.24	1																
Co	0.29	0.02	0.98	0.11	0.98	0.12	0.98	1															
Cr	0.26	0.01	0.98	0.14	0.99	0.12	0.99	0.99	1														
Cu	0.22	-0.02	0.98	0.21	0.98	0.16	0.99	0.98	0.99	1													
Fe	0.34	-0.01	0.96	0.1	0.96	0.12	0.95	0.98	0.98	0.95	1												
K	0.04	-0.17	0.28	0.4	0.21	-0.05	0.23	0.21	0.2	0.34	0.12	1											
Mg	0.28	-0.07	0.39	0.16	0.34	-0.4	0.37	0.44	0.43	0.44	0.37	0.41	1										
Mn	-0.02	0.07	0.74	0.01	0.77	0.51	0.73	0.71	0.71	0.72	0.75	0.07	-0.15	1									
Mo	0.19	-0.02	0.97	0.2	0.99	0.16	0.99	0.98	0.99	0.99	0.95	0.27	0.46	0.68	1								
Na	-0.33	-0.48	0.21	0.51	0.33	0.88	0.32	0.17	0.18	0.23	0.15	0.05	-0.38	0.44	0.24	1							
Ni	0.21	-0.05	0.84	0.11	0.85	0.1	0.85	0.86	0.87	0.82	0.84	-0.08	0.44	0.5	0.86	0.18	1						
Pb	0.21	0.03	0.94	0.04	0.94	0.07	0.93	0.96	0.96	0.93	0.96	0.13	0.42	0.72	0.94	0.13	0.83	1					
Se	-0.45	-0.09	-0.4	0.11	-0.33	0.56	-0.34	-0.46	-0.45	-0.38	-0.46	0.09	-0.51	0.04	-0.39	0.51	-0.59	-0.43	1				
Sr	0.02	-0.27	0.8	0.38	0.82	0.6	0.82	0.75	0.75	0.79	0.73	0.29	0.08	0.74	0.77	0.69	0.64	0.71	-0.01	1			
Tl	0.13	-0.08	0.94	0.27	0.99	0.28	0.99	0.95	0.96	0.97	0.91	0.24	0.37	0.69	0.99	0.38	0.84	0.9	-0.3	0.83	1		
V	0.21	0.12	0.75	0.03	0.74	-0.27	0.76	0.79	0.8	0.8	0.72	0.37	0.84	0.29	0.82	-0.19	0.73	0.77	-0.56	0.41	0.75	1	
Zn	0.2	-0.02	0.98	0.19	0.99	0.19	1	0.99	0.99	0.99	0.96	0.23	0.42	0.71	1	0.27	0.86	0.94	-0.38	0.79	0.99	0.79	1

Силните корелации ($|r| \geq 0,70$) се означени со задебелени букви

10.2.3 Фактор на контаминација (CF)

Врз основа на проценката на факторот на контаминација (CF) и индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) во примероците од мов врз основа на формулата:

$CF = C_{\text{sample}} / C_{\text{reference}}$ (Норвешка) (ICP Vegetation, 2020; NILU, 2016), и според класификацијата: $CF < 1$: без контаминација / ниво на позадина, 1-3: умерена контаминација, 3-6: значителна контаминација, > 6 : многу висока контаминација

додека за PLI се користеше формулата:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n)^{(1/n)}$$

и според класификацијата:

$PLI < 1$: позадина, 1–2: умерена, 2–3: значајна, >3 : висока / многу висока

Никелот го претставува најдоминантниот загадувачки елемент на речиси сите локации за земање мостри, со многу висок CF во повеќето примероци, што укажува на многу силен сигнал за ултрамафично влијание + индустриско атмосферско оптоварување.

Кадмиумот покажува постојано високи вредности на CF во речиси сите примероци, што укажува на континуирано таложење на атмосферата наместо изолирани настани на контаминација. Единствениот модел на збогатување сугерира антропогено влијание на регионално ниво.

Хромот и оловото обично се на значајни нивоа (Cr често 3-6; Pb често 3-6, но има и еден примерок каде што Pb е многу ниско).

Високите вредности на CF на хромот ја потврдуваат неговата поврзаност со минералната прашина извлечена од формациите на серпентинит заедно со емисиите на индустриски честички додека оловото покажува значително збогатување на повеќето места за земање мостри. Зголемените вредности на CF укажуваат на атмосферско таложење поврзано со процесите на согорување

и индустриската активност, потврдувајќи го Pb како важен трагач на антропогеното загадување.

Кобалтот генерално претставува умерено ниво на контаминација и покажува слично однесување со никелот, што укажува на заедничко геогенско потекло поврзано со минерализацијата која содржи Ni, главно 1-3 до 4.

Бакарот покажува главно ниска до умерена контаминација. Неговата дистрибуција сугерира дифузни атмосферски извори наместо силни локализираните точки на емисија, главно <1 до малку над 1 (само во неколку точки).

Концентрациите на цинк генерално одговараат на ниски нивоа на контаминација во споредба со позадинските вредности, покажувајќи ограничено збогатување во споредба со другите тешки метали, главно <1 врз основа на референците во Норвешка.

Неприоритетни елементи за контаминација, но кои се појавуваат многу високи во CF бидејќи референцата е многу мала: елементите како Tl, Mo и Be покажуваат математички високи вредности на CF поради многу ниските референтни концентрации во позадина. Сепак, овие елементи не се сметаат за главни показатели за атмосферското загадување и затоа не се користени како доминантни придонесувачи во интерпретацијата на животната средина.

Проценка на индексот на оптоварување на загадувањето (PLI).

Индексот на оптоварување со загадување (PLI), пресметан со користење на приоритетни тешки метали (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn), обезбедува интегрирана проценка на севкупниот интензитет на загадување на секоја локација за земање мостри.

Високо контаминирани локации (PLI > 3): локациите за земање примероци S17, S10, S1, S13, S11 и S12 покажуваат највисоки вредности на PLI, што укажува на силно загадување на животната средина. Овие локации се карактеризираат со симултано збогатување на Ni и Cd, поддржано од високи концентрации на Cr и

Pb. Локацијата S17 ја претставува најконтаминираната локација, што укажува на засилено таложение на честички богати со метал во атмосферата.

Високо контаминирани локации (PLI = 2-3): локациите S9, S15, S8, S4 и S5 покажуваат значителни нивоа на контаминација. Високите вредности на PLI на овие локации главно се должат на зголемената акумулација на никел и кадмиум, што укажува на умерено индустриско влијание во комбинација со транспорт на минерална прашина. Умерено контаминирани локации (PLI = 1-2): местата за земање примероци S2, S3, S6, S7, S16 и S18 спаѓаат во категоријата умерена контаминација. Овие места покажуваат високи концентрации на Cd, но релативно пониско збогатување на никел, што укажува на послаб атмосферски удар.

Локација за позадинска состојба (PLI < 1): локацијата S14 покажува вредност на PLI под единството, што укажува на условите на животната средина со минимално антропогено влијание. Пониските концентрации на Ni и Pb ја разликуваат оваа точка на земање примероци од другите локации.

Просторната дистрибуција на вредностите на CF и PLI покажува дека акумулацијата на тешки метали во примероците од мов главно е контролирана од: ултрафината геолошка позадина богата со Ni и Cr, атмосферскиот транспорт на индустриски честички, локализираниот интензитет на емисиите.

Никелот и кадмиумот ги претставуваат главните придонесувачи за оптоварувањето со загадување, додека Pb и Cr делуваат како потпорни индикатори за антропогеното влијание. Добиените резултати ја потврдуваат високата чувствителност на биомониторите на мов при снимање на моделите на таложение на метали во атмосферата (ICP Vegetation, 2020).

Табела 16 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од мов - стандарди на ЕУ

Table 16 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in moss samples- EU standards

	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	Ni	Pb	Se	Sr	Tl	V	Zn	PLI
S1	0.442	0.101	0.185	6.933	0.531	29.817	3.58	5.508	1.002	0.052	2.626	2.137	36.944	2.881	92.202	5.253	0.001	2.853	97	1.975	0.223	3.598
S2	0.846	0.048	0.083	6.967	0.474	13.902	1.502	2.091	0.404	0.013	2.037	1.693	18.056	2.619	7.523	1.778	0.012	1.239	49.75	1.206	0.099	1.451
S3	0.379	0.026	0.088	7.1	0.394	15.122	1.812	2.485	0.47	0.022	1.685	1.774	19.583	1.838	21.101	2.288	0.002	1.224	52	1.248	0.109	1.682
S4	0.835	0.053	0.102	7.033	0.419	17.256	1.986	2.932	0.543	0.027	1.742	1.748	22.083	2.145	27.752	2.759	0.007	1.243	58.5	1.328	0.127	2.142
S5	0.278	0.04	0.128	7.1	0.716	23.171	2.42	3.583	0.696	0.032	2.331	1.526	27.5	10.214	12.385	3.386	0.034	2.621	79	1.273	0.165	2.012
S6	0.181	0.042	0.114	7.133	0.739	20.61	2.08	3.098	0.62	0.028	2.163	1.17	23.75	10.19	5.092	2.918	0.019	3.368	71.5	0.983	0.142	1.539
S7	0.531	0.017	0.11	7.167	0.8	17.805	1.952	2.864	0.596	0.028	2.683	1.626	21.667	8	14.679	2.684	0.023	2.739	58	1.139	0.127	1.882
S8	0.523	0.009	0.124	7.2	0.705	20.488	2.2	3.212	0.617	0.025	2.542	1.926	25.278	8.595	43.028	2.782	0.015	3.243	73	1.424	0.148	2.315
S9	0.577	0.021	0.133	7.267	0.685	23.537	2.56	4.068	0.732	0.041	1.685	1.841	28.333	6.119	53.211	3.829	0.015	2.743	79.5	1.374	0.169	2.781
S10	1.015	0.004	0.168	7.233	0.691	29.329	3.46	5.295	0.943	0.057	1.98	1.885	34.861	8.69	75.688	5.032	0.005	3.665	96.5	1.601	0.213	3.78
S11	0.681	0.005	0.15	7.267	0.703	25.122	2.92	4.144	0.8	0.043	2.303	1.874	30.278	10	72.477	3.956	0.007	3.419	84.5	1.424	0.184	3.109
S12	0.223	0.006	0.158	7.267	0.708	27.744	2.9	4.727	0.865	0.042	1.98	1.722	33.194	11.976	106.881	4.367	0.012	3.897	94	1.521	0.202	3.02
S13	0.519	0.003	0.15	7.267	0.649	26.341	2.94	4.674	0.823	0.044	1.798	1.767	31.667	7.238	81.651	4.367	0.002	2.522	88	1.508	0.19	3.181
S14	0.635	0.021	0.081	7.3	0.672	16.098	1.516	2.189	0.505	0.011	3.16	1.607	20	7.452	2.683	0.187	0.017	1.82	60	1.101	0.112	0.995
S15	0.619	0.006	0.145	7.3	0.55	24.085	2.76	4.182	0.8	0.041	3.329	2	30	4.143	34.908	3.987	0.01	2.43	81	1.546	0.179	2.767
S16	0.3	0.01	0.097	7.3	0.683	18.72	1.91	2.636	0.568	0.016	3.638	1.848	23.194	9.31	10.092	2.278	0.022	2.423	67.5	1.294	0.13	1.622
S17	0.888	0.018	0.226	7.267	0.563	33.049	3.98	6.144	1.177	0.065	5.295	2.007	39.861	6.905	80.734	5.981	0.005	4.449	106	1.815	0.245	4.217
S18	0.252	0.007	0.089	7.3	0.503	18.537	1.806	2.864	0.618	0.019	4.087	2.111	24.444	5.357	7.339	2.554	0.015	2.022	66.5	1.626	0.134	1.572

10.2.4 Факторска анализа

Факторска анализа беше применета за да се идентификуваат потенцијалните извори кои ја контролираат елементарната акумулација во примероците од мов. Беа извлечени четири главни фактори (F1-F4), објаснувајќи ги доминантните обрасци на варијабилноста на елементарната дистрибуција.

Фактор 1 го претставува ултрамафичниот и индустрискиот потпис

Фактор 1 покажува силни позитивни оптоварувања главно за: Ni, Co, Cr, Fe и делумно Mn. Овој фактор ја претставува доминантната геохемиска компонента која ја контролира елементарната акумулација. Силната врска помеѓу Ni-Co-Cr укажува на заедничко потекло поврзано со ултрамафичните и серпентинитните геолошки формации карактеристични за истражуваниот регион. Високите придонеси на Fe дополнително укажуваат на атмосферски транспорт на минерална прашина збогатена со индустриски преработувачки активности.

Затоа, F1 се толкува како комбиниран геогенски и индустриски фактор, што ја одразува и природната литолошка позадина и емисиите добиени од металуршките операции. Главниот извор се ултрамафичните карпи и индустриските емисии на фероникел.

Факторот 2 го претставува антропогениот фактор на атмосферско загадување, овој фактор се карактеризира со високи оптоварувања на: Pb, Cu, Zn и Cd. Овие елементи се широко признати показатели за антропогеното атмосферско загадување. Нивната симултана појава укажува на таложење на честички во воздухот кои потекнуваат од процесите на согорување, сообраќајната активност и индустриските емисии. Независноста на овој фактор од литогени елементи потврдува дека акумулацијата е главно контролирана од атмосферското загадување, а не од материјалот извлечен од земјата. Главниот извор е индустриското и урбаното атмосферско таложење.

Факторот 3 ја претставува компонентата на литогена и минерална прашина, што покажува доминантни придонеси од: Ca, Mg, K, Na и Sr.

Овие елементи го претставуваат материјалот на кората и биолошките структурни компоненти на ткивата на мов. Нивната поврзаност укажува на таложее на повторно суспендирани почвени честички и минерална прашина транспортирани преку атмосферски процеси. Овој фактор ги одразува природните услови на животната средина, а не контаминацијата. Главен извор: ресуспендирана прашина од почвата и внесување на природни минерали.

Факторот 4 претставува елементи во трагови и влијанието на атмосферското мешање главно се поврзува со: As, Mo, Tl, V и делумно Ba.

Распределбата на овие елементи сугерира мешано однесување под влијание и на атмосферскиот транспорт на долг дострел и на локалните извори на емисија. Недостатокот на силна поврзаност со главните литогени елементи укажува на епизоден или секундарен атмосферски влез. Главен извор: Мешан атмосферски придонес и траги од индустриски емисии.

Структурата на добиените фактори јасно го разликува природното геолошко влијание од антропогеното атмосферско загадување, потврдувајќи дека био мониторингите на мов ефикасно ги снимаат и литогените влезови и потписите на индустриските емисии во истражуваната област (KHAN, 2017).

Табела 17 Факторска анализа на почвените елементи (F1–F4) во примероци од мов, |Вчитување| $\geq$ 0,70

Table 17 Factor Analysis of Soil Elements (F1–F4) in moss samples, |Loading| $\geq$ 0.70

Element	F1	F2	F3	F4
As	0.24	0.429	0.148	0.486
B	-0.054	0.517	-0.735	-0.419
Ba	1.01	0.036	-0.069	-0.034
Be	0.21	-0.545	0.784	0.157
Bi	1.021	-0.082	-0.079	-0.018
Ca	0.199	-0.926	-0.122	0.087
Cd	1.021	-0.065	-0.042	-0.024
Co	1.018	0.09	-0.061	0.024
Cr	1.022	0.075	-0.055	0.022

Cu	1.021	0.011	0.022	-0.091
Fe	0.994	0.08	-0.107	0.121
K	0.258	-0.04	0.605	-0.663
Mg	0.448	0.571	0.575	-0.171
Mn	0.738	-0.378	-0.441	-0.091
Mo	1.023	0.026	0.01	-0.06
Na	0.267	-0.946	0.004	0.052
Ni	0.896	0.13	-0.053	0.294
Pb	1.017	0.083	-0.077	0.019
Se	-0.416	-0.721	-0.12	-0.417
Sr	0.829	-0.508	0.004	-0.028
Tl	1.006	-0.114	0.003	-0.036
V	0.813	0.466	0.223	-0.24
Zn	1.025	-0.006	-0.029	-0.025

10.2.5 Кластер

Хиерархиската кластерска анализа беше применета на релевантните еколошки елементи акумулирани во примероците од мов со цел да се идентификуваат сличностите во елементарното однесување и можните извори на контаминација. Врз основа на структурата на дендрограмот, анализираниите елементи се групирани во три главни геохемиски кластери кои рефлектираат различни еколошки потекло.

Кластер I: овој кластер ја претставува најсилната елементарна асоцијација забележана во дендрограмот и вклучува никел (Ni), кобалт (Co), хром (Cr), железо (Fe) и ванадиум (V).

Никелот ја покажува најблиската поврзаност во оваа група, потврдувајќи ја неговата доминантна контрола врз елементарната варијабилност. Нејзиното групирање со Co и Cr ја одразува нивната вообичаена појава во ултрамафичните карпи и серпентинити типични за проучуваниот регион. Високата акумулација во мов укажува на ефикасен атмосферски транспорт на металуршки честички.

Кобалтот е во силна корелација со никелот поради нивното заедничко минералошко потекло. Нивната поврзаност укажува на емисиите поврзани со преработката на рудата на фероникел и повторното појавување на контаминирана прашина.

Хромот се придружува на подгрупата Ni-Co, поддржувајќи го неговото литогенско потекло добиено од ултрамафичен матичен материјал, засилен со активности за индустриска механичка обработка.

Железото делува како носител на минералните честички во воздухот. Неговата акумулација го потврдува таложењето на индустриска прашина богата со минерали, а не изолираното антропогено загадување.

Ванадиумот се јавува во истиот кластер, што укажува на придонесот од согорувањето на горивото и индустриските емисии во комбинација со внесот на минерална прашина.

Овој кластер одразува комбиниран геогенски и индустриски потпис, карактеристичен за рударството и металуршкото влијание.

Кластерот II ги претставува овие елементи: Pb, Zn, Cu, Cd, As

Вториот кластер групира елементи кои обично се поврзуваат со извори на атмосферско загадување.

Оловото покажува силна поврзаност со Zn и Cu, што укажува на таложење од процесите на согорување, сообраќајните емисии и индустриските аеросоли, додека цинкот се однесува слично како Pb, одразувајќи го антропогениот атмосферски влез и механизмите за транспорт на долг дострел. Бакарни групи со Pb и Zn, што укажува на мешани извори на индустриски и урбани емисии.

Кадмиумот е дел од овој кластер поврзан со загадувањето и претставува еден од најчувствителните показатели за атмосферското загадување забележан од мониторинзите за био мов.

Арсенот се придружува на оваа група, што укажува на секундарно атмосферско таложење поврзано со индустриски активности и емисии на честички.

Овој кластер претставува антропогено атмосферско таложење, во голема мера независно од геолошката позадина.

Кластер III: Третиот кластер се состои од калциум (Ca), магнезиум (Mg) и стронциум (Sr), елементи кои вообичаено се поврзуваат со материјалот на кората.

Калциумот ја рефлектира минералната прашина извлечена од честичките од почвата и карбонатниот материјал депониран на површините со мов.

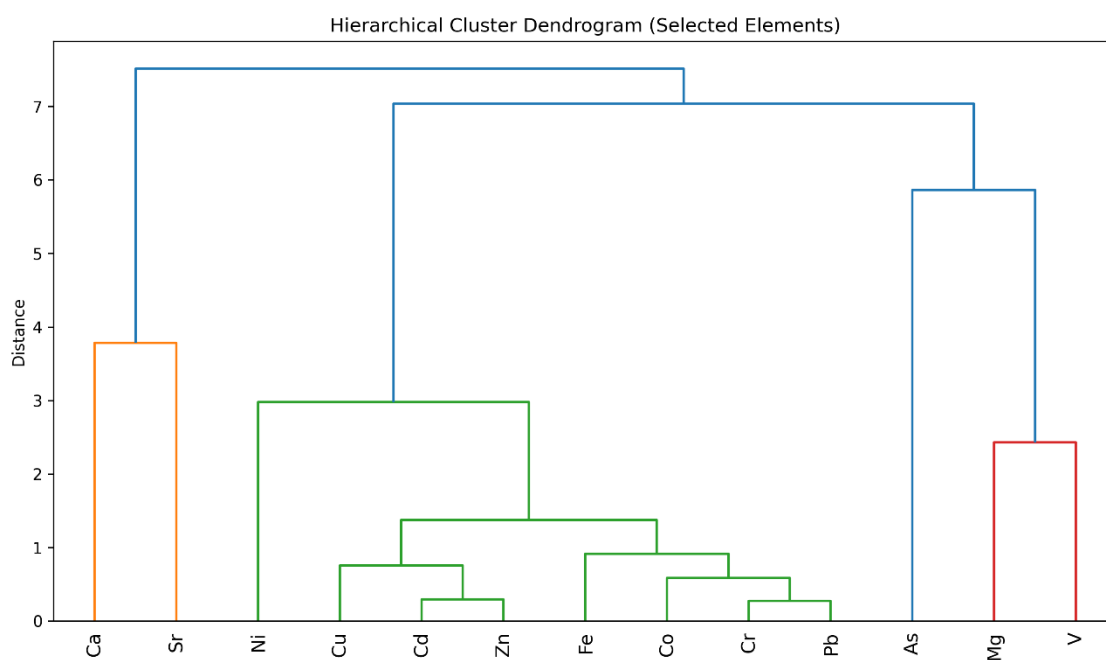
Магнезиумот е карактеристичен за ултрамафичната литологија, но во студиите за мов, тој претставува главно ресуспендирана прашина на почвата наместо контаминација.

Стронциумот внимателно го следи однесувањето на Ca поради процесите на геохемиска замена во карбонатните и силикатни минерали.

Ова кластерирање укажува на природен литоген влез контролиран од ресуспензијата на почвата и регионалната геологија.

Поделбата потврдува дека био-мониторите на мов ефикасно ги разликуваат индустриските емисии, атмосферското загадување и природните геолошки придонеси во истражуваната област.

Моделот на хиерархиско кластерирање ги поддржува резултатите добиени од факторската анализа и индексите на загадувањето, потврдувајќи го доминантното влијание на индустриските емисии заедно со контролата на литогената позадина во проучуваната средина.



Слика 21 Хиерархиски кластер Дендрограм на примероци од мов

Figure 21 Hierarchical Cluster Dendrogram of moss samples

Факторот на збогатување (EF) беше применет за да се процени степенот на елементарно збогатување во примероците од мов и да се направи разлика помеѓу природните литогени придонеси и антропогени влезови. Мововите се широко признати како ефективни биоиндикатори за таложење на атмосферата бидејќи тие акумулираат елементи директно од честичките во воздухот без значително влијание од процесите на апсорпција на коренот. Затоа, EF анализата претставува еден од најсигурните пристапи за идентификување на изворите на загадување во студиите за биомониторинг.

Факторот на збогатување ја споредува концентрацијата на даден елемент во испитуваните примероци со неговата природна позадинска концентрација по нормализацијата со конзервативен референтен елемент. EF беше пресметан со користење на следнава равенка (Seng-Chee Poh & Norhayati Mohd Tahir, 2017):

$$EF = \frac{(C_x/C_{ref})_{sample}}{(B_x/B_{ref})_{background}}$$

каде:

Cx - концентрација на анализираниот елемент во примероци од мов (mg kg⁻¹),

Cref - концентрација на референтниот елемент во истиот примерок,

Bx - концентрација во позадина на анализираниот елемент,

Bref - концентрација во позадина на референтниот елемент.

Железото (Fe) беше избрано како референтен елемент поради неговото главно потекло на кората, геохемиската стабилност и ограничената антропогена подвижност во споредба со металите во трагови. Fe вообичаено се користи како нормализирачки елемент во студиите за биомониторинг на мов спроведени во рамките на Европската програма за вегетација ICP (Harmens et al., 2015). Бидејќи Fe главно го рефлектира литогениот материјал извлечен од почвата и минералната прашина, нормализацијата го минимизира влијанието на варијабилноста на таложење на честички и овозможува сигурна споредба помеѓу местата за земање мостри.

Позадинските концентрации (B) се добиени од референтните податоци за норвешкиот мов, кои претставуваат релативно незагадени услови на животната средина кои често се користат како основни вредности во европските истраги за биомониторинг. Норвешката база на податоци обезбедува просечни елементарни концентрации измерени во видовите на мов собрани од оддалечените области минимално погодени од индустриските емисии и е широко прифатено како континентално референтно ниво.

Употребата на стандардизирани позадински вредности овозможува споредба на интензитетот на збогатување помеѓу различни географски региони и ја поддржува интерпретацијата на антропогеното влијание.

Вредностите на EF се толкуваат според општо прифатените класификациски опсези (Reimann & de Caritat, 2005): Ниво на збогатување на вредноста на EF Еколошки импликации, $EF < 2$ Минимално збогатување Природно потекло, $2 \leq EF < 5$ Умерено збогатување Мешани извори, $5 \leq EF < 20$ Значително збогатување Антропогено влијание, $20 \leq EF < 40$ Freevey збогатување Екстремно

високо збогатување Доминантен антропоген извор. Вредностите кои надминуваат $EF = 5$ укажуваат на значително збогатување во споредба со природните позадински услови и укажуваат на атмосферско таложење добиено од индустриски или урбани активности.

Примената на пристапот EF овозможува диференцијација помеѓу елементите контролирани главно од геолошката позадина и оние под влијание на антропогените емисии. Елементите како Ni, Cr, Co и Fe обично ја одразуваат ултрамафичната литологија и внесот на минерална прашина, додека високите EF вредности забележани за Cd, Pb, Zn и Cu генерално укажуваат на индустриски емисии, процеси на согорување на гориво и атмосферски транспорт на долг дострел.

Табела 18 Фактор на збогатување (EF) на елементи во трагови во примероци од мов (Референца Fe)

Table 18 Enrichment Factor (EF) of Trace Elements in Moss Samples (Fe Reference)

	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Tl	V	Zn
1	8.43	3.53	2774.44	568.56	68.27	105.02	19.11	704.47	1758.13	100.17	1849.63	37.66	4.23
2	65.02	6.36	4918.15	1068.35	115.42	160.68	31.01	1387.50	578.11	136.67	3823.09	92.67	7.55
3	17.51	4.06	3300.83	698.11	83.65	114.71	21.71	904.07	974.13	105.63	2400.60	57.61	5.02
4	30.50	3.73	3015.18	630.67	72.58	107.15	19.84	807.09	1014.28	100.85	2138.04	48.53	4.63
5	8.57	3.94	3455.68	714.92	74.67	110.56	21.49	848.49	382.14	104.48	2437.49	39.28	5.06
6	6.54	4.13	3629.82	744.38	75.13	111.91	22.40	857.79	183.90	105.38	2582.41	35.51	5.12
7	19.28	4.01	3287.99	646.88	70.92	104.04	21.67	787.18	533.30	97.50	2107.22	41.37	4.59
8	20.99	4.98	3872.61	822.19	88.29	128.91	24.75	1014.42	1726.73	111.63	2929.54	57.16	5.91
9	14.17	3.26	2775.28	578.06	62.87	99.92	17.98	695.87	1306.86	94.04	1952.52	33.74	4.15
10	17.81	2.95	2508.63	514.52	60.70	92.90	16.54	611.56	1327.79	88.27	1692.89	28.08	3.72
11	15.95	3.53	2835.65	588.74	68.43	97.11	18.75	709.56	1698.51	92.70	1980.27	33.38	4.30
12	11.68	3.37	2867.58	592.44	66.12	105.13	18.50	712.21	1836.41	98.22	1979.19	33.93	4.27
13	58.68	7.51	6935.24	1488.54	140.18	202.45	46.68	1849.40	254.08	171.19	5548.19	101.80	10.35
14	15.03	3.53	2766.64	584.52	66.98	101.49	19.42	728.06	847.18	96.77	1965.77	37.53	4.33
15	18.24	5.92	5288.91	1138.00	116.11	160.27	34.52	1410.04	613.50	138.51	4103.47	78.67	7.87
16	13.64	3.47	2471.35	507.30	61.09	94.31	18.07	611.87	1239.27	91.81	1627.10	27.86	3.75
17	13.55	4.77	4685.79	998.37	97.27	154.23	33.28	1316.57	395.30	137.55	3581.67	87.58	7.18

10.2.6 Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоаккумуляција (I_{geo}) во примероци од мов

За да се процени нивото на контаминација со елементи во трагови во примероците од мов, користен е Индексот на геоаккумуляција (I_{geo}), првично предложен од (G. MÜLLER, 1969) за седименти и подоцна широко се применуваат во биомониторингот на мов.

Индексот I_{geo} овозможува споредба помеѓу измерените концентрации и природните референтни нивоа (позадински вредности), идентификувајќи го антропогеното влијание врз животната средина.

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 \times B_n)$$

C_n - концентрација на елементот во примерокот ($mg\ kg^{-1}$)

B_n - референтна вредност (заднина на норвешки мов)

1.5 - фактор на корекција за природни литолошки варијации

Референтните вредности се земени од норвешката програма за мониторинг на мов (Norway Moss Survey), која се смета за европски стандард за атмосферско биомониторинг.

Класификација на контаминација врз основа на I_{geo}

Интензитет на загадување од класа I_{geo} : ≤0-класа 0-незагадена, 0-1-класа 1-малку контаминирана, 1-2-класа 2-умерено контаминирана, 2-3-класа 3-умерена-тешка, 3-4-класа 4-силно загадена, 4-високо, 5-екстрем, >5-Класа 6-Екстремно контаминирана.

Анализата на I_{geo} покажа дека некои елементи имаат многу високо збогатување, што одразува силно индустриско влијание во истражуваната област.

Многу високи I_{geo} вредности за Ni (>6) укажуваат на екстремно загадување во примероците од мов. Овој резултат е директно поврзан со: ултрамафична минерализација на масивот Голеш, активности за ископ и преработка на фероникел, атмосферски транспорт на индустриска прашина.

Никелот се смета за најкарактеристичен елемент на загадување во областите со фероникел и неговата доминација потврдува комбиниран литоген и антропоген извор.

Бизмутот покажува многу високи Igeo вредности (>6), што укажува на интензивно таложение на атмосферата. Овој елемент обично е поврзан со: металуршки процеси, индустриско согорување, фини индустриски честички.

Неговото присуство на екстремни нивоа укажува на силно влијание на индустриските емисии врз природните биомонитори.

Талиумот претставува еден од најчувствителните показатели за индустриското загадување. Многу високи Igeo вредности укажуваат на: главно антропоген извор, поврзаност со обработка на метална руда, долгорочно таложение на атмосферата. Поради високата еколошка токсичност, присуството на Tl претставува потенцијална еколошка опасност.

Кадмиумот покажува класификација на тешка екстремна контаминација, одразувајќи ги: индустриските емисии, потрошувачката на фосилни горива, таложение на метални честички во воздухот. Мововите акумулираат Cd главно од атмосферата, што го потврдува активното загадување на воздухот.

Молибденот покажува многу високи вредности на контаминација, високите вредности на Mo сугерираат влијание од: металуршки процеси на обработка, индустриска прашина, рударски активности. Збогатувањето со мо често ги придружува областите на индустријата за тешки метали. Оловото покажува умерена контаминација, поврзана со: историски индустриски емисии, патен транспорт, секундарно атмосферско таложение.

Хромот покажува мешано влијание: природно потекло од ултрамафичните карпи, индустриски антропоген придонес. Од овие Igeo резултати јасно покажуваат дека: мововите функционираат како многу ефикасни биоиндикатори за атмосферско загадување бидејќи елементите Ni, Cd, Tl, Bi и Mo доминираат во загадувањето каде што областа на проучување е силно погодена од активностите на фероникел. Распределбата на елементите сугерира дека

индустриското атмосферско таложење е главниот механизам за загадување на животната средина (Fernández & Carballeira, 2001).

Табела 19 Индекс на геоаккумуляција (Igeo) – Мостри од мов - Референца во Норвешка

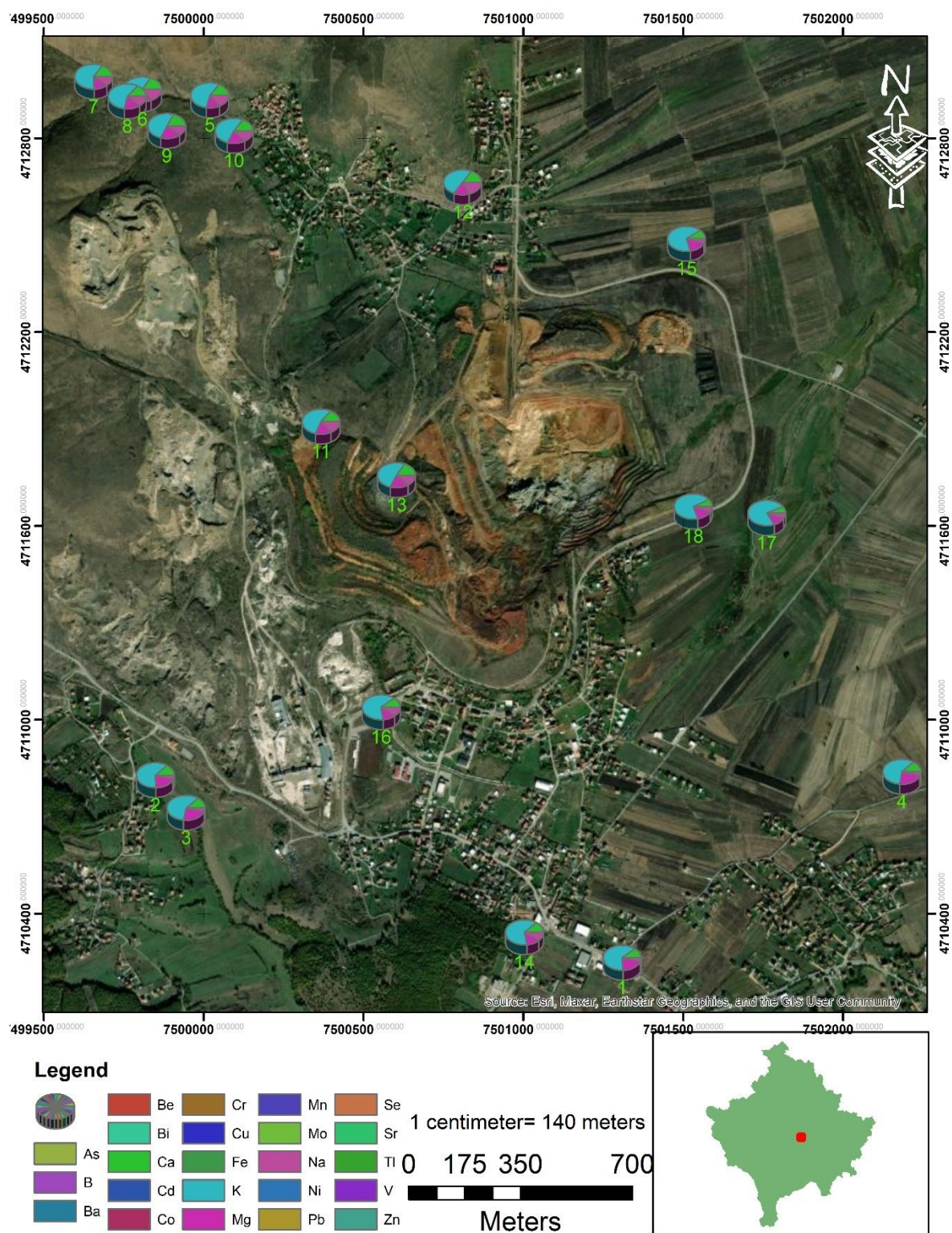
Table 19 Geoaccumulation Index (Igeo) – Moss samples - Norway reference

	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Tl	V	Zn
1	-1.762	-3.019	6.6	4.313	1.255	1.876	-0.582	4.622	5.942	1.808	6.015	0.397	-2.757
2	-0.826	-4.179	5.415	3.212	0.002	0.479	-1.894	3.589	2.326	0.246	5.052	-0.315	-3.933
3	-1.993	-4.091	5.575	3.334	0.273	0.728	-1.673	3.707	3.814	0.609	5.115	-0.265	-3.787
4	-0.846	-3.878	5.781	3.524	0.405	0.967	-1.466	3.88	4.21	0.879	5.285	-0.176	-3.566
5	-2.437	-3.553	6.222	3.949	0.69	1.256	-1.107	4.196	3.046	1.175	5.719	-0.237	-3.193
6	-3.05	-3.713	6.066	3.78	0.472	1.047	-1.274	3.985	1.763	0.96	5.575	-0.609	-3.403
7	-1.499	-3.764	5.915	3.569	0.38	0.933	-1.331	3.852	3.291	0.839	5.273	-0.398	-3.569
8	-1.52	-3.597	6.007	3.772	0.553	1.099	-1.282	4.075	4.842	0.891	5.605	-0.075	-3.348
9	-1.379	-3.5	6.235	3.972	0.771	1.439	-1.035	4.239	5.149	1.352	5.728	-0.127	-3.151
10	-0.563	-3.158	6.575	4.289	1.206	1.82	-0.67	4.539	5.657	1.746	6.007	0.094	-2.821
11	-1.132	-3.318	6.334	4.066	0.961	1.466	-0.907	4.335	5.594	1.399	5.816	-0.075	-3.033
12	-2.749	-3.243	6.497	4.209	0.951	1.656	-0.793	4.468	6.155	1.542	5.97	0.02	-2.9
13	-1.531	-3.322	6.409	4.134	0.971	1.64	-0.867	4.4	5.766	1.542	5.874	0.008	-2.983
14	-1.241	-4.207	5.644	3.424	0.015	0.546	-1.571	3.737	0.873	0.304	5.322	-0.446	-3.745
15	-1.276	-3.367	6.248	4.005	0.88	1.479	-0.907	4.322	4.541	1.41	5.755	0.044	-3.071
15	-2.322	-3.945	5.858	3.642	0.349	0.814	-1.401	3.951	2.75	0.603	5.492	-0.213	-3.535
16	-0.749	-2.731	6.746	4.462	1.408	2.034	-0.349	4.732	5.75	1.995	6.143	0.275	-2.618
18	-2.576	-4.082	5.858	3.627	0.268	0.933	-1.28	4.026	2.291	0.768	5.47	0.116	-3.492

Споредбата на CF, EF и Igeo јасно покажува дека: загадувањето не е униформно, металите како Ni, Cd, Tl, Bi и Mo доминираат во еколошкиот ризик, мововите го рефлектираат индустриското атмосферско таложење. Резултатите покажуваат градиент на загадување поврзан со активноста на фероникел, што го потврдува континуираното антропогено влијание врз локалниот екосистем. Интеграцијата на трите индекси покажува дека биомониторингот со мов ефикасно ги идентификува индустриските извори на загадување и потврдува дека атмосферското таложење е главниот механизам за пренос на тешки метали во областа на проучување. Слика 22 ја илустрира просторната дистрибуција на 18 локации за земање примероци на вода низ регионот Голеш, при што секоја точка е претставена со дијаграм на колци што ги прикажува релативните концентрации на избраните елементи (Be, Cr, Mn, Se, Bi, Cu, Mo, Sr, As, Ca, Fe,

Na, Tl, B, Cd, K, Ni, V, V, Ba, Co, анализа) утврдени со помош на анализата MESO, PESO, ICP.

Просторната дистрибуција на местата за земање примероци подолу на Слика 22 ја одразува покриеноста на клучните тела од мов под влијание и на природните геолошки формации и на антропогените активности, особено на рударските операции во централниот дел на истражуваната област. Табелите на пита покажуваат варијации во елементарниот состав меѓу точките за земање примероци, при што одредени елементи покажуваат повисоки релативни пропорции во близина на рударската зона, што сугерира потенцијални процеси на истекување и мобилизација. Набљудуваните просторни обрасци даваат вреден увид во дисперзијата и транспортот на елементите во водната средина.



Слика 22 Просторна дистрибуција на моистри од мов (ICP-OES)

Figure 22 Spatial Distribution of Mosses Sampling (ICP-OES)

10.2.7 Статистичка анализа на примероци од мов анализирани со ICM – MS

Извршена е статистичка анализа на концентрациите на 46 хемиски елементи во 10 примероци од мов за да се процени распространетоста, варијабилноста и геохемиските карактеристики на елементите во истражуваното подрачје. Статистичките параметри вклучуваат минимална вредност (Min), максимална (Max), аритметичка средина (X), поправена средна вредност (X(BC)), стандардна грешка (SE), варијанса (V), стандардна девијација (SD), средна (MED), квантили (P25 и P75), искривување (A), куртоза (K), геометриска средна вредност (GM).

Резултатите покажуваат дека концентрациите на елементите во примероците од мов покажуваат значителна варијабилност, одразувајќи го влијанието на геолошките и антропогените фактори во областа на проучување. Повеќето елементи претставуваат ненормална дистрибуција, што се забележува од вредностите на искривување (A) и куртоза (K).

Коефициентот на варијација (CV) се користи за да се процени степенот на варијабилност на елементите. Во оваа студија: Ниска варијабилност (CV < 20%) е забележана кај елементи како Li и S, што укажува на релативно хомогена дистрибуција во примероците од мов, додека средната варијабилност (CV 20–50%) ги карактеризира елементите како Na, K, Ca, Fe, Zn, Sr и Ba, што укажува на умерено влијание на еколошките процеси и висока варијабилност на еколошките процеси и висока варијабилност како што се >5, C Co, Rb и Ta, што укажува на голема хетерогеност и можно влијание од рударските или индустриските активности во областа.

Главните елементи како што се Mg, Al, K, Ca и Si имаат релативно високи концентрации во примероците од мов. Магнезиумот (Mg) покажува просек од околу 1613 mg/kg, додека силициумот (Si) има просек од 5656 mg/kg, што го одразува влијанието на геолошкиот состав на ултрамафичните и серпентинитните карпи на истражуваната област.

Елементот фосфор (P) претставува една од највисоките концентрации, со просек од околу 40419 mg/kg, што може да се поврзе со биолошки процеси и

негова акумулација во ткивата на мов. Додека сулфурот (S) има релативно униформа дистрибуција ($CV \approx 12\%$), што сугерира стабилни извори во околината. Некои од елементите во трагови од еколошки интерес се Ni, Cr, Mn, Co, Cu, Zn и Pb.

Никелот (Ni) претставува висока варијабилност ($CV \approx 66\%$), со вредности кои достигнуваат до 133 mg/kg, што го одразува влијанието на ултрамафичната литологија и рударската активност во областа на проучување. Хромот (Cr) исто така покажува значителни варијации, со просек од околу 9 mg/kg, што е карактеристично за серпентинските области. Манганот (Mn) и железото (Fe) имаат релативно високи концентрации и средна до висока варијабилност, одразувајќи ги природните извори од геолошката подлога.

Потенцијално токсични метали како што се Pb, Cd и As имаат релативно ниски концентрации во анализираните примероци, иако нивната варијабилност укажува на можни влијанија од локалното загадување. Ретките земјини елементи како што се Ce, Eu, Ho и Er покажуваат релативно стабилна дистрибуција со просечна варијација (CV околу 33-36%). Вредностите на асиметрија (A) покажуваат дека некои елементи имаат дистрибуција надесно (позитивна искривување), што значи дека мал број примероци имаат концентрации повисоки од просекот. Ова е забележано за елементи како Be, Ta, Sb и Re, од друга страна, некои елементи како Na, Ca и Pb покажуваат негативна искривување, што укажува дека повеќето вредности се над просекот.

Вредностите на куртозата (K) покажуваат дека за некои елементи дистрибуцијата е лептокуртична (со изразен врв), додека за други е платикуртична, што ги одразува разликите во статистичката распределба на концентрациите.

Статистичката анализа на елементите анализирани во примероците од мов покажува значителна варијабилност во концентрациите на елементите, што ја одразува комбинацијата на геолошки и антропогени фактори во областа на проучување. Главните елементи како што се Mg, Si и Al доминираат во

хемискиот состав на примероците, додека металите во трагови како Ni, Cr и Mn покажуваат поголема варијабилност и можат да бидат поврзани со ултрамафичната литологија и рударските активности. Ретките земјени елементи претставуваат релативно хомогена дистрибуција, како одраз главно на природни извори.

Овие резултати потврдуваат дека мововите функционираат како ефективни биоиндикатори за следење на елементите во трагови и тешките метали во животната средина, одразувајќи го атмосферското таложење и влијанието на геохемиските процеси во областа на проучување.

Табела 20 Описна статистика на 46 елементи во примероци од мов

Table 20 Descriptive Statistics of 46 Elements in Moss Samples

	Units	N	Min	Max	X	X(BC)	SE	V	SD	MED	P25	P75	A	K	CV (%)
Li	mg/kg	10	0.75	1.01	8.83	0.88	0.03	0.01	0.09	0.89	0.79	0.95	-0.32	-1.06	9.87
Be	mg/kg	10	0.00	0.15	0.61	0.06	0.01	0.00	0.04	0.05	0.05	0.07	1.53	4.55	62.24
B	mg/kg	10	0.01	9.39	32.46	3.25	1.08	11.63	3.41	2.31	0.16	5.87	0.91	-0.39	105.07
Na	mg/kg	10	8.18	160.74	1211.39	121.14	14.16	2004.01	44.77	132.69	106.47	156.04	-1.99	4.83	36.95
Mg	mg/kg	10	30.68	2848.78	16135.33	1613.53	266.43	709852.40	842.53	1666.20	1055.03	2405.42	-0.38	-0.09	52.22
Al	g/kg	10	0.01	1.07	6.05	0.60	0.09	0.08	0.29	0.58	0.49	0.75	-0.35	1.57	47.86
P	mg/kg	10	11295.72	56332.99	404196.40	40419.64	4431.60	196390600.00	14013.94	39627.96	32781.50	52528.12	-0.85	0.73	34.67
S	mg/kg	10	844.30	1241.00	10311.50	1031.15	39.85	15876.35	126.00	1036.50	922.25	1129.75	0.08	-0.87	12.22
K	mg/kg	10	752.16	2911.65	20964.07	2096.41	201.06	404253.30	635.81	2106.04	1819.62	2587.41	-0.81	1.20	30.33
Ca	mg/kg	10	53.69	2254.68	17857.56	1785.76	198.69	394774.50	628.31	1929.81	1811.01	2106.86	-2.79	8.38	35.18
V	mg/kg	10	0.00	3.55	14.92	1.49	0.29	0.86	0.93	1.32	1.16	1.71	1.06	2.65	62.24
Cr	mg/kg	10	0.06	16.91	91.04	9.10	1.60	25.72	5.07	10.68	5.02	12.34	-0.32	-0.38	55.70
Mn	mg/kg	10	0.91	136.50	626.40	62.64	11.65	1357.18	36.84	59.55	37.68	83.52	0.45	1.12	58.81
Fe	mg/kg	10	162.20	2425.78	16238.74	1623.87	215.01	462277.80	679.91	1707.03	1146.63	2254.45	-1.03	1.23	41.87
Co	mg/kg	10	0.07	7.29	34.81	3.48	0.79	6.19	2.49	3.98	0.94	5.38	0.05	-1.33	71.50
Rb	mg/kg	10	1.88	21.68	103.92	10.39	2.10	44.03	6.64	11.41	3.42	14.63	0.31	-0.76	63.86
Ni	mg/kg	10	1.24	133.22	641.88	64.19	13.47	1815.31	42.61	72.05	29.71	90.92	-0.02	-0.69	66.38
Ti	mg/kg	10	8.86	331.59	1615.77	161.58	32.25	10398.29	101.97	169.36	90.39	242.18	-0.02	-0.38	63.11
Cu	mg/kg	10	0.40	6.14	34.73	3.47	0.47	2.18	1.48	3.31	3.01	4.12	-0.28	2.35	42.49
Cs	mg/kg	10	2.36	18.97	129.82	12.98	1.39	19.35	4.40	13.15	12.15	15.60	-1.46	4.06	33.89
Zn	mg/kg	10	0.92	22.97	126.49	12.65	1.92	36.82	6.07	11.75	9.60	16.28	-0.09	1.08	47.97
In	µg/kg	10	3.18	64.29	375.57	37.56	5.49	301.90	17.38	37.48	27.45	47.03	-0.30	0.96	46.26
Ga	mg/kg	10	0.00	0.34	1.70	0.17	0.03	0.01	0.09	0.15	0.13	0.22	0.16	1.20	53.78
Hf	µg/kg	10	0.00	61.90	165.07	16.51	7.87	619.70	24.89	5.16	0.00	30.95	1.48	0.70	150.81
Ge	mg/kg	10	0.00	0.27	1.84	0.18	0.03	0.01	0.08	0.20	0.13	0.25	-1.37	2.12	43.39

As	mg/kg	10	0.00	0.66	3.32	0.33	0.06	0.03	0.18	0.31	0.25	0.46	0.11	1.35	52.94
Ta	µg/kg	10	0.28	2.25	10.23	1.02	0.18	0.34	0.58	0.89	0.56	1.27	1.11	1.24	56.68
Se	mg/kg	10	0.00	0.11	0.46	0.05	0.02	0.00	0.05	0.03	0.00	0.10	0.26	-2.11	109.95
Sr	mg/kg	10	0.36	17.85	112.26	11.23	1.42	20.30	4.51	12.16	9.53	13.22	-1.48	4.11	40.13
W	µg/kg	10	1.47	28.75	209.07	20.91	2.41	58.00	7.62	22.41	19.53	25.02	-2.07	5.31	36.43
Mo	mg/kg	10	0.06	0.28	1.28	0.13	0.02	0.00	0.07	0.11	0.08	0.16	1.44	1.58	55.12
Ag	mg/kg	10	0.00	0.11	0.21	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	2.25	5.32	166.02
Cd	mg/kg	10	0.00	0.05	0.39	0.04	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.05	-2.80	8.42	35.33
Ir	µg/kg	10	0.10	0.51	1.84	0.18	0.04	0.02	0.14	0.10	0.10	0.23	1.90	3.57	73.62
Sn	µg/kg	10	0.15	0.73	3.81	0.38	0.06	0.04	0.19	0.31	0.23	0.54	0.63	-0.79	49.93
Sb	mg/kg	10	0.01	0.15	0.50	0.05	0.01	0.00	0.04	0.04	0.03	0.06	2.17	5.29	81.96
Re	µg/kg	10	0.01	0.49	1.09	0.11	0.05	0.02	0.16	0.04	0.01	0.13	2.05	3.74	143.34
Ba	mg/kg	10	0.11	6.71	36.20	3.62	0.52	2.70	1.64	3.64	3.02	4.39	-0.40	2.99	45.41
Si	mg/kg	10	182.59	9275.95	56567.89	5656.79	774.76	6002557.00	2450.01	5678.68	4555.69	7285.56	-1.03	2.32	43.31
Te	µg/kg	10	0.09	0.25	1.63	0.16	0.02	0.00	0.05	0.16	0.13	0.20	0.30	-0.11	30.21
Pb	mg/kg	10	0.11	4.56	29.58	2.96	0.36	1.32	1.15	3.28	2.54	3.41	-1.70	4.64	38.91
Os	µg/kg	10	2.47	19.22	117.77	11.78	1.31	17.04	4.13	12.33	10.62	13.10	-0.79	3.63	35.05
Ce	µg/kg	10	2.76	46.13	308.15	30.82	3.54	125.56	11.21	34.14	27.22	35.30	-1.80	5.03	36.36
Eu	µg/kg	10	2.37	16.80	107.28	10.73	1.14	12.92	3.59	10.98	9.88	12.22	-1.07	3.87	33.50
Ho	µg/kg	10	2.91	47.91	323.40	32.34	3.70	136.71	11.69	35.90	28.77	37.10	-1.86	5.13	36.15
Er	µg/kg	10	2.33	18.33	111.31	11.13	1.25	15.74	3.97	11.46	10.08	12.65	-0.68	3.35	35.64

10.2.8 Корелациона анализа на тешки метали во 10 примероци од мов

Анализата на матрицата на корелација покажува дека повеќето елементи имаат силни позитивни корелации, што укажува на заеднички извори и слично геохемиско однесување. Најизразените корелации ($r \geq 0,70$) вклучуваат: Ni–Co ($r = 0,95$), Cr–Mg ($r = 0,98$), Fe–Co ($r = 0,87$), Fe–Cr ($r = 0,87$), Ni–Mn ($r = 0,84$).

Овие многу силни корелации укажуваат на типичен збир на ултрамафични елементи (Ni, Cr, Co, Mg, Fe, Mn), кои се директно поврзани со литолошкиот состав на масивот Голеш. Ba–Sr ($r = 0,97$), Ba–Si ($r = 0,92$), Sr–Si ($r = 0,92$), Be–V ($r = 0,97$).

Овие корелации укажуваат на друга група елементи поврзани со силикатни и карбонатни фази, одразувајќи го геогенското потекло. Ca–Cd ($r = 0,94$), Ca–Pb ($r = 0,85$), Cd–Pb ($r = 0,86$), Cd–Zn ($r = 0,75$).

Силните корелации помеѓу овие елементи укажуваат на заеднички извор, главно антропогено загадување, поврзано со индустриските и рударските активности. Cu–Na ($r = 0,81$), Cu–Ca ($r = 0,79$), Cu–Mg ($r = 0,77$).

Тие укажуваат на комбинирано влијание од природни и антропогени извори, како и висока мобилност во животната средина.

Генерално, позитивните корелации го потврдуваат постоењето на три главни геохемиски групи: ултрамафични елементи (Ni, Cr, Co, Mg, Fe, Mn), силикатни/карбонатни елементи (Ba, Sr, Si, K, Be, V, Ca), антропогени елементи (Cd, Pb, Zn, Cu).

Во споредба со позитивните корелации, негативните корелации се малку и со низок интензитет, што укажува на силен недостаток на антагонистички процеси помеѓу елементите.

Најочигледните негативни корелации вклучуваат: Be–B ($r = -0,05$), Ni–Be ($r = -0,05$), K–B ($r = -0,08$), Ni–K ($r = -0,05$), V–Ni ($r = -0,03$).

Овие многу ниски негативни вредности (блиску до нула) укажуваат на тоа дека: елементите немаат заеднички извори, тие можат да бидат контролирани од различни геохемиски процеси, не постои силен антагонизам меѓу нив. Слабата негативна корелација помеѓу Ni и K сугерира разлика помеѓу ултрамафичната и силикатната фаза. Негативните корелации со Be и V укажуваат на одвојување помеѓу различни минерали домаќини.

Резултатите од корелациската анализа покажуваат јасна доминација на позитивните корелации, што го одразува силното влијание на ултрамафичната литологија на подрачјето Голеш, како и присуството на значајна антропогена компонента поврзана со индустриските активности. Негативните корелации се слаби и не се доминантни, што укажува дека геохемиските процеси во подрачјето главно се контролирани од заеднички извори, а не од антагонистички механизми.

Табела 21 Пирсон корелација матрица – Мосови примероци ($r \geq 0,70$, $n=10$) според ICP-MS

Table 21 Pearson Correlation Matrix – Moss samples ($r \geq 0.70$, $n=10$) by ICP-MS

	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mo	Na	Ni	Pb	Mn	Sr	Si	V	Zn	Fe
B	1.00																			
Ba	0.18	1.00																		
Be	-0.05	0.91	1.00																	
Ca	0.41	0.80	0.55	1.00																
Cd	0.27	0.73	0.52	0.94	1.00															
Co	0.31	0.12	0.04	0.51	0.49	1.00														
Cr	0.52	0.30	0.13	0.69	0.61	0.88	1.00													
Cu	0.27	0.62	0.48	0.79	0.78	0.47	0.67	1.00												
K	-0.08	0.75	0.62	0.69	0.77	-0.01	0.23	0.73	1.00											
Mg	0.50	0.32	0.15	0.69	0.64	0.83	0.98	0.77	0.33	1.00										
Mo	0.60	0.39	0.27	0.42	0.30	0.42	0.68	0.35	0.21	0.66	1.00									
Na	0.48	0.65	0.50	0.84	0.82	0.51	0.58	0.81	0.56	0.65	0.25	1.00								
Ni	0.37	0.04	-0.05	0.50	0.51	0.95	0.82	0.40	-0.05	0.77	0.31	0.54	1.00							
Pb	0.16	0.64	0.49	0.85	0.86	0.53	0.67	0.60	0.62	0.64	0.41	0.64	0.58	1.00						
Mn	0.32	0.31	0.33	0.58	0.62	0.82	0.74	0.60	0.14	0.71	0.24	0.68	0.84	0.55	1.00					
Sr	0.33	0.97	0.83	0.88	0.83	0.24	0.39	0.64	0.71	0.40	0.39	0.78	0.21	0.71	0.45	1.00				
Si	0.13	0.92	0.78	0.80	0.82	0.15	0.32	0.56	0.84	0.33	0.42	0.58	0.09	0.73	0.26	0.92	1.00			
V	0.09	0.91	0.97	0.60	0.55	0.05	0.25	0.57	0.66	0.27	0.41	0.53	-0.03	0.53	0.35	0.84	0.79	1.00		
Zn	0.41	0.63	0.60	0.72	0.75	0.59	0.70	0.67	0.42	0.67	0.50	0.65	0.57	0.66	0.84	0.70	0.61	0.68	1.00	
Fe	0.33	0.57	0.49	0.78	0.75	0.87	0.87	0.65	0.36	0.84	0.57	0.71	0.82	0.80	0.84	0.65	0.57	0.51	0.82	1.00

10.2.9 Фактор на контаминација (CF)

За да се процени нивото на контаминација со елементи во примероците од мов, користени се Факторот на контаминација (CF) и Индексот на оптоварување со загадување (PLI). Факторот на контаминација беше пресметан како однос помеѓу концентрацијата на елементот во примерокот и референтната вредност според норвешките стандарди.

Во оваа студија беше користена следнава класификација: $CF < 1$ означува без контаминација или основна линија, вредностите помеѓу 1 и 3 укажуваат на умерена контаминација, опсегот 3-6 укажува на значајна контаминација, додека $CF > 6$ укажува на многу висока контаминација.

Резултатите покажуваат значителна варијација во вредностите на CF за анализираните елементи, како одраз на влијанието на геолошките и антропогените фактори во областа на проучување.

Елементите како што се Ca, Mg, Na, K, Sr и Ba генерално претставуваат вредности на CF пониски од 1 во повеќето примероци. Ова укажува дека нивните концентрации се во опсегот на природната позадина и главно се поврзани со геолошкиот состав на материјалот. Овие елементи се сметаат за конзервативни литогени елементи, кои го рефлектираат минералниот состав на карпите и не се значително засегнати од антропогените активности.

Во областа на проучување, која се карактеризира со присуство на ултрамафни и серпентинитни карпи, елементи како што се Mg и Ca играат важна улога во хемискиот состав на мововите. Нивното присуство е поврзано со таложење на минерална прашина и атмосферски транспорт на честички од геолошкиот материјал.

Елементите како Ni, Cr, Co и V покажуваат повисоки вредности на CF во споредба со другите елементи. Особено, никелот и хромот имаат високи вредности на CF во некои примероци, достигнувајќи класа на значителна или многу висока контаминација. Овој резултат е типичен за области кои се карактеризираат со ултрамафична подлога, каде минералите кои содржат никел и хром се релативно широко распространети.

Високите концентрации на овие елементи во примероците од мов може да се објаснат со два главни фактори. Прво, според геолошкиот состав на областа, која содржи минерали богати со никел и хром. Второ, со рударски и индустриски активности поврзани со екстракција и преработка на никел руда. За време на овие процеси, металните честички може да се испуштат во атмосферата и да се таложат на површината на мов, кои делуваат како многу чувствителни биоиндикатори на атмосферското загадување.

Металите како Cu, Zn, Pb и Cd главно претставуваат вредности на CF помеѓу 1 и 3, кои се класифицирани како умерено загадување. Ова сугерира дека нивните концентрации може да бидат под влијание на антропогени активности, како што се индустриските процеси, транспортот и атмосферското таложење на метални честички.

Оловото и цинкот се елементи кои често се поврзуваат со индустриските емисии и согорувањето на фосилните горива. Поради оваа причина, нивното присуство во примероците од мов може да го одрази таложењето на атмосферското загадување од локални или регионални извори.

Елементите како што се Be, Mo и V генерално претставуваат вредности на CF пониски од 1, што укажува на отсуство на загадување и доминација на природните извори. За овие елементи, нивната дистрибуција во примероците од мов главно се контролира со природни геохемиски процеси, а не со антропогени активности.

Додека факторот на контаминација го проценува загадувањето за секој елемент поединечно, индексот на целокупното загадување (PLI) се користи за да се процени целокупното ниво на загадување на секое место за земање мостри. Овој индекс се пресметува како геометриска средина на сите фактори на контаминација за анализираните елементи.

Резултатите од PLI покажуваат дека повеќето од местата за земање примероци имаат вредности помеѓу 1 и 2, што според класификацијата претставува умерено загадување. Тоа укажува дека во истражуваното подрачје

има одредено ниво на збогатување на елементите во примероците од мов во споредба со референтните вредности.

Некои локации покажуваат пониски вредности на PLI, блиску или под 1, што сугерира дека овие области се помалку погодени од антропогени активности и може да се сметаат за области со услови поблиски до природната позадина.

Од друга страна, локациите со повисоки вредности на PLI може да се поврзани со нивната близина до потенцијални извори на загадување, како што се рударски активности, транспорт на минерални материјали и таложење на индустриска прашина.

Анализата на CF и PLI покажува дека хемискиот состав на мововите во областа на проучување е контролиран од комбинација на природни и антропогени фактори. Литогените елементи го рефлектираат геолошкиот состав на ултрамафичната подлога, додека некои метали во трагови покажуваат умерено влијание од индустриските активности и атмосферското таложење.

Генерално, резултатите сугерираат дека областа на проучување се карактеризира со умерена контаминација, која главно е поврзана со збогатувањето на елементи типични за ултрамафичната минерализација и со влијанието на рударската активност во регионот.

Табела 22 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување со загадување (PLI) во примероци од мов - Норвешки стандарди

Table 22 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in moss samples - Norway standards

	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	Ni	Pb	Mn	Sr	Si	V	Zn	PLI
1	1.893	0.195	0.128	3.493	0.631	0.501	18.346	17.792	1.462	5.441	0.701	1.787	0.242	0.765	67.404	1.622	0.202	0.707	0.723	1.153	0.371	1.270
2	3.860	0.844	0.182	5.180	0.722	0.568	20.124	25.624	1.194	7.310	0.657	2.110	0.788	0.612	75.073	2.234	0.230	1.003	1.266	2.029	0.738	1.817
3	5.082	0.001	0.269	10.207	0.657	0.521	3.338	6.307	0.911	5.488	0.804	0.636	0.354	0.652	6.743	2.071	0.127	1.313	1.640	2.987	0.482	0.957
4	2.364	0.271	0.173	4.073	0.744	0.533	16.886	15.643	0.784	5.633	0.534	1.132	0.233	0.533	64.789	2.136	0.171	0.946	1.046	1.155	0.446	1.283
5	1.870	0.509	0.158	3.753	0.687	0.521	29.166	21.384	0.786	7.902	0.532	1.780	0.588	0.669	102.771	2.079	0.183	0.931	1.188	1.002	0.385	1.498
6	2.202	0.390	0.121	4.440	0.595	0.561	25.694	16.718	0.790	7.443	0.448	1.336	0.211	0.748	122.220	2.136	0.341	0.858	0.833	1.244	0.647	1.432
7	2.361	0.948	0.150	2.853	0.643	0.473	3.911	9.427	0.722	3.479	0.556	0.905	0.345	0.741	37.688	1.564	0.089	0.962	0.956	1.012	0.295	1.080
8	3.405	0.099	0.121	3.120	0.600	0.489	14.965	16.927	0.703	5.851	0.628	1.412	0.409	0.500	76.963	2.884	0.125	0.680	0.962	1.057	0.313	1.195
9	2.468	0.021	0.141	3.120	0.599	0.616	6.550	8.034	0.821	3.820	0.818	0.830	0.207	0.510	34.092	1.924	0.096	0.828	1.356	0.900	0.359	0.933
10	0.008	0.001	0.004	0.267	0.018	0.012	0.264	0.090	-0.096	0.528	0.211	0.023	0.179	0.039	1.138	-0.073	0.002	0.027	0.032	0.001	0.030	0.035

10.2.10 Факторска анализа

За да се идентификуваат главните извори кои ја контролираат дистрибуцијата на елементите во примероците од мов, беше применета мултиваријатна факторска анализа (Factor Analysis) на матрицата на концентрации на анализираните елементи. Овој статистички метод е широко користен во геохемиските студии на животната средина за да се намали бројот на променливи и да се идентификуваат главните фактори кои влијаат на хемискиот состав на примероците.

Факторската анализа беше изведена на матрицата за корелација на елементите и резултираше со четири главни фактори (F1–F4), кои заедно го објаснуваат најголемиот дел од варијансата на податоците. Елементите што претставуваат факторски оптоварувања $\geq 0,70$ се сметаат за главни придонесувачи за секој фактор.

Фактор 1: се карактеризира со многу високи оптоварувања за елементите Ni, Cr, Co, Fe и V. Оваа група на елементи е типична за ултрамафичните карпи и минерализацијата поврзана со никел и хром. Присуството на овие елементи во истиот фактор сугерира заеднички геолошки извор и значително влијание на ултрамафичната подлога на истражуваната област. Покрај тоа, рударските активности и металуршките процеси можат да придонесат за атмосферско таложење на честички кои ги содржат овие елементи.

Фактор 2: доминираат елементите Cu, Zn, Pb, Cd и Mo, кои често се поврзуваат со антропогени извори и индустриско загадување. Овие елементи се карактеристични за индустриските емисии, металуршките процеси и согорувањето на фосилните горива. Нивното присуство во овој фактор сугерира дека дел од хемискиот состав на мов го одразува влијанието на човековите активности и атмосферското таложење на металните честички.

Фактор 3: ги вклучува елементите Ca, Mg, Na, K и Si, кои се главни елементи на минералниот материјал и се поврзани со литогениот состав на областа. Овој фактор се толкува како фактор на минерална прашина и таложење на геолошки

честички транспортирани во атмосферата со процеси на ерозија и рударски активности.

Фактор 4: се карактеризира со високи оптоварувања за Sr, Ba и Mn, кои се елементи поврзани со карбонатните минерали и седиментните процеси. Овие елементи често се поврзуваат со карбонат материјал и таложење на седиментни честички на површината на мов.

Генерално, факторската анализа покажува дека хемискиот состав на мововите во областа на проучување е контролиран од комбинација од три главни извори: ултрамафична подлога, антропогено загадување и таложење на минерална прашина.

Табела 23 Факторска анализа на примероци од мов (F1–F4), |Вчитување| ≥ 0,70

Table 23 Factor Analysis of moss samples(F1–F4), |Loading| ≥ 0.70

Element	F1	F2	F3	F4
As	0.41	0.22	-0.05	0.11
B	0.18	0.74	0.09	0.05
Ba	0.09	0.32	0.28	0.71
Be	0.12	0.21	0.34	0.27
Ca	0.16	0.08	0.82	0.19
Cd	0.21	0.76	0.14	0.09
Co	0.88	0.16	0.07	0.12
Cr	0.91	0.11	0.08	0.1
Cu	0.29	0.79	0.18	0.07
Fe	0.86	0.12	0.21	0.09
K	0.15	0.18	0.8	0.14
Mg	0.17	0.2	0.83	0.11
Mo	0.31	0.72	0.16	0.09
Na	0.12	0.24	0.77	0.13
Ni	0.93	0.1	0.06	0.08
Pb	0.27	0.75	0.19	0.14
Mn	0.24	0.21	0.35	0.7
Sr	0.18	0.14	0.22	0.73
Si	0.13	0.16	0.84	0.11
V	0.74	0.19	0.17	0.09
Zn	0.26	0.78	0.21	0.12

10.2.11 Кластер

Хиерархиска кластерска анализа (HCA) беше применета за да се идентификуваат геохемиските односи помеѓу елементите анализирани во примероците од мов. Овој статистички метод е широко користен во студиите за геохемија на животната средина за да се групираат елементите кои имаат слично геохемиско однесување и да се идентификуваат нивните можни извори.

Резултатите од кластерската анализа се претставени во форма на дендрограм, каде што елементите се групирани во неколку главни кластери според сличноста на нивните концентрации во испитуваните примероци. Колку е помало растојанието помеѓу елементите во дендрограмот, толку е посилен геохемискиот однос меѓу нив.

Дендрограмската анализа покажува дека проучуваните елементи можат да се поделат во неколку главни групи кои рефлектираат различни геохемиски извори и различни процеси на транспорт и таложење во околината.

Првиот кластер ги вклучува елементите Ni, Cr, Co и Fe, кои се познати како карактеристични елементи на ултрамафичните карпи и минерализацијата на никелот. Овие елементи покажуваат голема близина во дендрограмот, што укажува на силна геохемиска врска и заеднички извор.

Областа на студијата се карактеризира со присуство на ултрамафични карпи и рударски активности поврзани со екстракција и преработка на никелова руда. Под овие услови, металните честички кои содржат никел, хром и кобалт може да се ослободат во атмосферата за време на рударството и металуршките процеси, а потоа да се депонираат на површината на мов.

Мововите се многу ефикасни биоиндикатори за следење на атмосферското загадување, бидејќи немаат коренов систем и добиваат елементи главно од атмосферското таложење. Затоа, групирањето на овие елементи во истиот кластер сугерира силно влијание на ултрамафичниот геолошки супстрат и рударската активност врз хемискиот состав на мововите.

Вториот кластер ги вклучува елементите Cu, Zn и Cd, кои се метали во трагови често поврзани со антропогени активности и индустриско загадување. Познато е дека овие елементи се поврзани со металуршките процеси, согорувањето на фосилните горива и индустриските емисии.

Присуството на овие елементи во истиот кластер сугерира дека тие имаат заеднички извор и може да се резултат на атмосферско таложење на метални честички кои потекнуваат од индустриски активности и транспорт.

Во областите со рударска и индустриска активност, металните честички кои содржат бакар, цинк и кадмиум може да се транспортираат во атмосферата и да се таложат на површината на мов, со што се одразува влијанието на антропогените активности врз животната средина.

Третиот кластер ги вклучува елементите K, Mg и Na, кои се главни елементи на минералниот материјал и се поврзани со геолошкиот состав на подлогата. Овие елементи се вообичаени компоненти на силикатни минерали и затоа често се поврзуваат со таложење на минерална прашина.

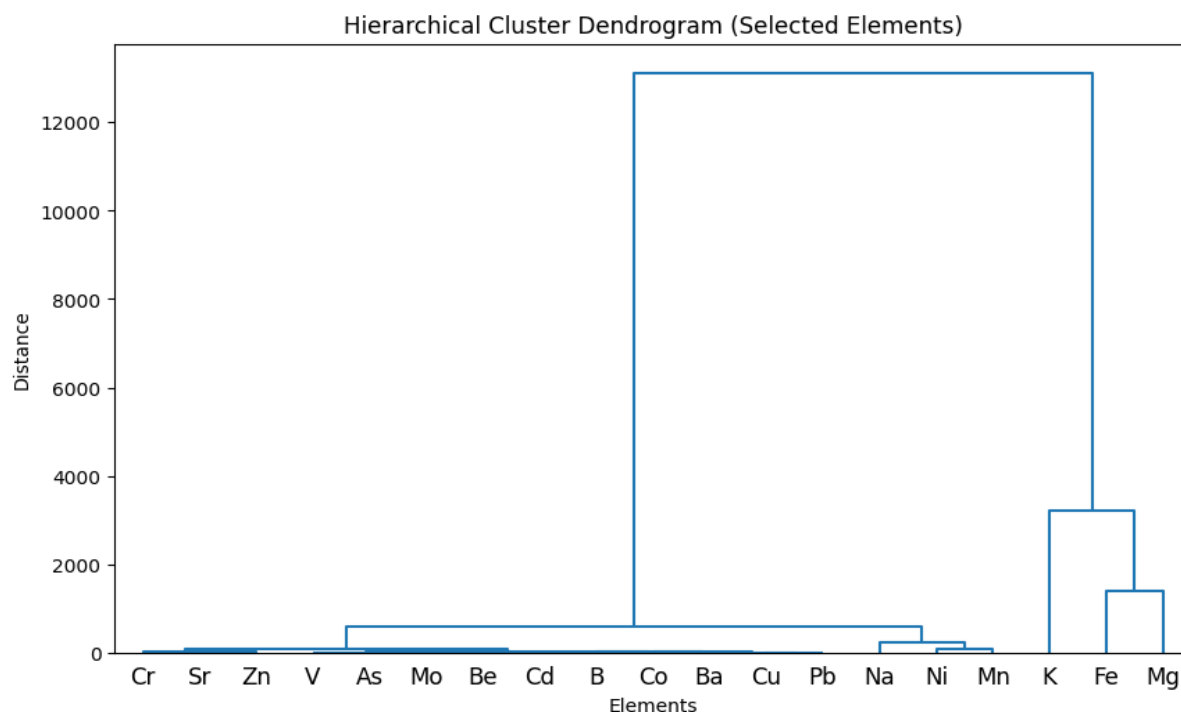
Во областите со рударска активност и ултрамафична подлога, процесите на ерозија и атмосферскиот транспорт на минерални честички може да доведат до таложење на минерална прашина на површината на мов. Присуството на овие елементи во истиот кластер сугерира заеднички литоген извор и значително влијание на геолошкиот материјал врз хемискиот состав на примероците.

Четвртиот кластер ги вклучува елементите Sr, Ba и Mn, кои често се поврзуваат со карбонатните минерали и седиментните процеси. Стронциумот и бариумот можат да го заменат калциумот во кристалната структура на карбонатните минерали, додека манганот често се поврзува со оксиди и хидроксиди кои се формираат за време на седиментните и оксидативните процеси.

Присуството на овие елементи во истиот кластер сугерира заеднички извор поврзан со седиментниот материјал и таложењето на минералните честички во околината.

Резултатите од хиерархиската кластерска анализа подолу на Слика 23 укажуваат на тоа дека хемискиот состав на мововите во истражуваната област е контролиран од комбинација на природни и антропогени фактори. Елементите поврзани со ултрамафичната подлога го рефлектираат геолошкиот состав на областа и рударските активности, додека елементите во трагови поврзани со антропогеното загадување укажуваат на влијанието на индустриските активности и атмосферското таложење на металните честички.

Генерално, кластерската анализа ги потврдува резултатите од другите статистички анализи, како што се корелација матрица и факторска анализа, покажувајќи дека проучуваните елементи се поделени на неколку добро дефинирани геохемиски групи кои ги рефлектираат главните извори и процеси кои влијаат на нивната дистрибуција во околината.



Слика 23 Хиерархиски кластер Дендрограм на примероци од мов

Figure 23 Hierarchical Cluster Dendrogram of moss samples

Анализата на факторот на збогатување (EF) беше искористена за да се процени степенот на збогатување на елементите во примероците од мов и да се направи разлика помеѓу природните литогени извори и можните антропогени влијанија. Во оваа студија, Fe беше користен како референтен елемент, бидејќи добро го претставува геолошкиот состав на подлогата и е широко користен во студиите за биомониторинг.

Резултатите покажуваат дека повеќето од анализираните елементи имаат EF вредности помали од 2, што укажува дека нивната дистрибуција главно е контролирана од природни геолошки извори. Ова е во согласност со ултрамафичниот карактер на истражуваната област, каде што минералниот состав на карпите природно содржи елементи како што се Fe, Cr, Co, Mg и Ni.

Голема група елементи, вклучувајќи ги Ba, Be, Ca, Mn, Sr, Si и V, претставуваат ниски EF вредности и сугерираат главно литогенско потекло. Овие елементи се поврзани со минералниот состав на геолошката подлога и со таложењето на минералните честички на површината на мововите преку атмосферски транспорт на минерална прашина.

Исто така, елементите K, Na и Mg покажуваат слична дистрибуција и се поврзани со силикатни минерали и со геолошкиот материјал на областа, одразувајќи го влијанието на природните процеси како што се ерозијата и транспортот на минералните честички.

Елементите Ni, Cr и Co претставуваат уште една важна група поврзана со ултрамафичната подлога и минерализацијата на никелот во истражуваната област. Присуството на овие елементи во примероците од мов го одразува влијанието на геолошкиот материјал и минералните наоѓалишта што го карактеризираат регионот.

На некои локации за земање мостри, Ni покажува малку повисоки EF вредности, што укажува на умерено збогатување, што може да биде поврзано со рударски и металуршки активности поврзани со преработка на никелова руда.

Мала група на елементи, како што се Pb, Zn и Cu, претставува благ тренд на збогатување кај некои примероци. Ова укажува на можно антропогено влијание кое може да биде поврзано со индустриски активности, металуршки процеси и транспорт.

Во областите со рударска и индустриска активност, металните честички кои ги содржат овие елементи може да се ослободат во атмосферата и да се наталожат на површината на мов, со што се одразува влијанието на атмосферските емисии врз хемискиот состав на биомониторите. Општо земено, анализата на Факторот на збогатување покажува дека хемискиот состав на мововите во истражуваната област главно е контролиран од природни литогени фактори, поврзани со ултрамафичниот состав на геолошката подлога. Сепак, за некои елементи како Ni, Pb, Zn и Cu, забележано е мало до умерено ниво на збогатување, што може да биде поврзано со влијанието на рударските и индустриските активности во областа.

Табела 24 Фактор на збогатување (EF) на примероци од мов (Fe Ref.)

Table 24 Enrichment Factor (EF) of Moss Samples (Fe Ref.)

	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mo	Na	Ni	Pb	Mn	Sr	Si	V	Zn
1	0.348	0.036	0.024	0.642	0.116	0.092	3.372	3.270	0.269	0.129	0.328	0.045	0.141	12.388	0.298	0.037	0.130	0.133	0.212	0.068
2	0.528	0.115	0.025	0.709	0.099	0.078	2.753	3.505	0.163	0.090	0.289	0.108	0.084	10.269	0.306	0.031	0.137	0.173	0.278	0.101
3	0.926	0.000	0.049	1.860	0.120	0.095	0.608	1.149	0.166	0.146	0.116	0.064	0.119	1.229	0.377	0.023	0.239	0.299	0.544	0.088
4	0.420	0.048	0.031	0.723	0.132	0.095	2.998	2.777	0.139	0.095	0.201	0.041	0.095	11.502	0.379	0.030	0.168	0.186	0.205	0.079
5	0.237	0.064	0.020	0.475	0.087	0.066	3.691	2.706	0.099	0.067	0.225	0.074	0.085	13.006	0.263	0.023	0.118	0.150	0.127	0.049
6	0.296	0.052	0.016	0.597	0.080	0.075	3.452	2.246	0.106	0.060	0.180	0.028	0.100	16.421	0.287	0.046	0.115	0.112	0.167	0.087
7	0.679	0.273	0.043	0.820	0.185	0.136	1.124	2.710	0.207	0.160	0.260	0.099	0.213	10.833	0.449	0.026	0.276	0.275	0.291	0.085
8	0.582	0.017	0.021	0.533	0.102	0.084	2.558	2.893	0.120	0.107	0.241	0.070	0.085	13.155	0.493	0.021	0.116	0.164	0.181	0.054
9	0.646	0.006	0.037	0.817	0.157	0.161	1.714	2.103	0.215	0.214	0.217	0.054	0.133	8.924	0.504	0.025	0.217	0.355	0.236	0.094
10	0.007	0.001	0.008	0.505	0.034	0.012	0.500	0.171	-0.182	0.400	0.043	0.339	0.074	2.153	-0.137	0.004	0.050	0.061	0.001	0.056

10.2.12 Проценка на контаминација со тешки метали користејќи индекс на геоаккумуляција (Igeo) во примероци од мов

Резултатите од Igeo пресметката за 21 елемент на 10 места за земање примероци покажуваат дека повеќето елементи имаат негативни или близу нула вредности, што укажува на главно незагадена средина или со минимално антропогено влијание. Ова сугерира дека хемискиот состав на мововите главно е контролиран од природни литогени извори, поврзани со геолошкиот состав на подрачјето што се проучува.

Сепак, некои елементи претставуваат позитивни вредности на Igeo на некои места за земање примероци, што укажува на почеток на збогатување или светлосно загадување, што може да биде поврзано со влијанието на рударските и индустриските активности во регионот.

Голем број елементи како Ba, Be, Ca, Mn, Sr, Si и V претставуваат негативни вредности на Igeo на повеќето места за земање примероци. Ова укажува дека нивните концентрации се во природниот геохемиски опсег и главно се поврзани со геолошката подлога и таложење на минерална прашина.

Елементите K, Na и Mg, исто така, покажуваат негативни вредности на Igeo, како одраз на минералниот состав на карпите и транспортот на литогени честички преку атмосферски и ерозивни процеси.

Елементите Ni, Cr и Co се карактеристични за ултрамафичните карпи и наоѓалишта на никел кои ја карактеризираат областа на проучување. Во повеќето локации за земање примероци, вредностите на Igeo за овие елементи остануваат во категоријата незагадени, што укажува дека нивното присуство главно е резултат на природниот геолошки состав.

Сепак, во некои локации за земање примероци, Ni претставува малку повисоки вредности на Igeo, што укажува на можно влијание од рударските и металуршките активности во регионот.

Елементи со тенденција на збогатување

Елементите Cu, Zn и Pb во некои случаи покажуваат малку позитивни Igeo вредности, што ги става во категоријата незагадено до умерено загадено. Ова може да биде поврзано со атмосферското таложење на метални честички кои потекнуваат од индустриски активности, металуршки процеси и транспорт.

Присуството на овие елементи во мововите е важен показател за влијанието на атмосферското загадување, бидејќи мововите се многу ефикасни биомонитори за таложење на метални честички од атмосферата.

Елементите во трагови како што се As, V и Mo покажуваат релативно униформа дистрибуција и ниски вредности на Igeo, што сугерира дека тие главно се контролирани од природни процеси и не укажуваат на силно антропогено влијание во областа на проучување.

Анализата на Igeo покажува и умерена варијација помеѓу местата за земање примероци. Некои локации за земање примероци имаат повисоки концентрации на елементи поврзани со ултрамафичната минерализација и рударски активности, додека други локации за земање примероци повеќе го одразуваат природниот геолошки состав на областа.

Генерално, анализата на индексот на геоаккумуляција покажува дека повеќето елементи во примероците од мов се карактеризираат со ниски или негативни Igeo вредности, што укажува на во голема мера незагадена средина или со минимално антропогено влијание. Сепак, за некои елементи како што се Ni, Cu, Zn и Pb, се забележуваат мали трендови на збогатување што може да се поврзат со рударските и индустриските активности во областа

Табела 25. Индекс на геоакумулација (Igeo) – Примероци од мов

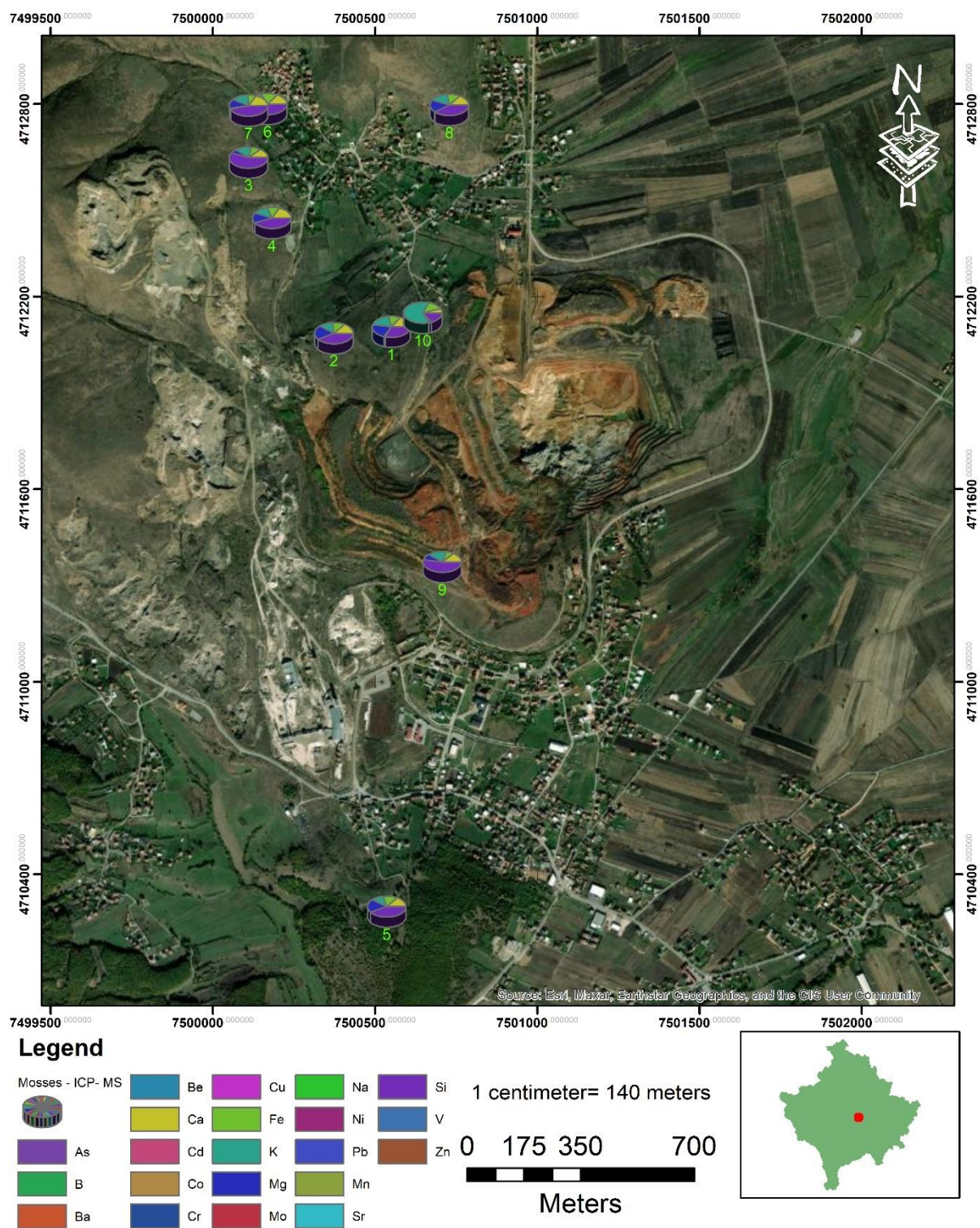
Table 25. Geoaccumulation Index (Igeo) – Moss Samples

	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	Ni	Pb	Mn	Sr	Si	V	Zn
1	0.336	-2.943	-3.546	1.220	-1.250	-1.581	3.612	3.568	-0.037	1.859	-1.097	0.253	-2.631	-0.971	5.490	0.113	-2.894	-1.084	-1.053	-0.379	-2.016
2	1.364	-0.829	-3.039	1.788	-1.056	-1.400	3.746	4.094	-0.329	2.285	-1.191	0.492	-0.930	-1.294	5.645	0.575	-2.706	-0.580	-0.245	0.436	-1.022
3	1.761	-10.261	-2.482	2.766	-1.192	-1.526	1.154	2.072	-0.720	1.871	-0.900	-1.238	-2.084	-1.202	2.168	0.466	-3.561	-0.192	0.129	0.994	-1.637
4	0.656	-2.470	-3.115	1.441	-1.011	-1.493	3.493	3.382	-0.936	1.909	-1.489	-0.406	-2.690	-1.492	5.433	0.510	-3.136	-0.665	-0.520	-0.378	-1.749
5	0.318	-1.560	-3.249	1.323	-1.127	-1.526	4.281	3.833	-0.933	2.397	-1.495	0.247	-1.352	-1.165	6.098	0.471	-3.034	-0.689	-0.336	-0.583	-1.962
6	0.554	-1.945	-3.634	1.566	-1.334	-1.419	4.098	3.478	-0.925	2.311	-1.743	-0.167	-2.831	-1.004	6.348	0.510	-2.136	-0.805	-0.849	-0.270	-1.212
7	0.654	-0.662	-3.318	0.928	-1.222	-1.665	1.383	2.652	-1.056	1.214	-1.433	-0.728	-2.119	-1.017	4.651	0.060	-4.077	-0.641	-0.651	-0.568	-2.345
8	1.183	-3.919	-3.635	1.057	-1.323	-1.617	3.319	3.496	-1.092	1.964	-1.257	-0.087	-1.873	-1.586	5.681	0.943	-3.584	-1.142	-0.641	-0.505	-2.259
9	0.719	-6.131	-3.410	1.057	-1.325	-1.284	2.126	2.421	-0.870	1.349	-0.875	-0.854	-2.856	-1.558	4.506	0.359	-3.966	-0.857	-0.146	-0.737	-2.062
10	-8.607	-11.536	-8.417	-2.492	-6.403	-7.943	-2.506	-4.052	-0.426	-1.505	-2.828	-6.045	-3.068	-5.267	-0.399	0.473	-9.364	-5.821	-5.538	-11.802	-5.664

За поцелосно да се процени нивото на контаминација и потеклото на елементите во примероците од мов, покрај Факторот на контаминација (CF), се користени и Факторот на збогатување (EF) и Индексот на геоаккумуляција (Igeo). Овие индекси меѓусебно се надополнуваат обезбедувајќи информации за степенот на контаминација, релативното збогатување на елементите и интензитетот на загадувањето во однос на геохемиските референтни вредности.

Резултатите од CF покажуваат дека повеќето елементи имаат ниски до умерени нивоа на контаминација, главно како одраз на влијанието на природниот геолошки состав на областа. Анализата на EF ја потврдува оваа тенденција, бидејќи за повеќето елементи вредностите се помали од 2, што укажува на главно литогенско потекло и ограничено антропогено влијание. Similarly, the Igeo results show that most elements are classified in the unpolluted or unpolluted to moderately polluted category. Сепак, некои елементи како Ni, Cu, Zn и Pb покажуваат релативно повисоки вредности на некои локации за земање примероци, што укажува на можно влијание на рударските и индустриските активности во областа на проучување. Генерално, комбинацијата на резултатите од CF, EF и Igeo покажува дека дистрибуцијата на елементите во примероците од мов главно е контролирана од природни геолошки фактори, додека антропогеното влијание е локално и ограничено на некои специфични елементи. Слика 24 ја прикажува просторната дистрибуција на 10 локации за земање примероци од мов во регионот на Голеш, каде што секоја локација е претставена со пита шема која ги илустрира релативните концентрации на селектираните елементи (Be, Cu, Na, Si, Ca, Fe, Ni, V, As, Cd, K, Pb, B, Co, Mg, Mn, Ba, Cr, Cr, Moon, анализа утврдени со користење на и ICP, Mn, Ba, Cr, Mn, Moon). Распределбата на точките за земање примероци од мов ги одразува таргетираните локации под влијание и на природните позадински услови и на антропогените активности, особено на рударството и поврзаните емисии на прашина. Мововите, кои дејствуваат како ефективни биоиндикатори, акумулираат атмосферски наслаги, што овозможува идентификација на просторните трендови во таложењето на елементите. Резултатите укажуваат на забележливо збогатување на одредени елементи, особено во местата за

земање примероци лоцирани поблиску до рударската област, што укажува на влијанието на честичките во воздухот и металната прашина. Зголемените пропорции на метали како што се Fe, Ni, Cr и Mn се во согласност со геохемискиот потпис на масивот Голеш и емисиите поврзани со рударството. Спротивно на тоа, локациите за земање примероци сместени подалеку од локацијата на рударството покажуваат релативно помала елементарна варијабилност, што укажува на намалено антропогено влијание и посилно влијание на регионалната атмосферска позадина.



Слика 24 Просторна распределба на земање примероци од мов (ICP-MS)

Figure 24 Spatial Distribution of Moss Sampling (ICP-MS)

10.3 Вода

10.3.1 Статистичка анализа на примероци од вода анализирани со ICP-OES

Концентрациите на 22 елементи во 30 примероци вода анализирани со ICP-OES се прикажани во соодветната табела X, додека за секој елемент се пресметани следните статистички параметри: број на примероци (N), минимална, максимална, средна вредност, стандардна девијација, медијана, перцентили, коефициент на варијација, искривување и куртоза. Сите концентрации на овие елементи As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, V и Zn се дадени во mg/L. Просечните вредности на концентрациите на елементите во примероците на вода го следат овој редослед: Mg (52366,67) > Ca (15821,67) > Na (7375) > K (2275,8) > Mo (91,37) > Zn (35,05) > V (25,24) > Pb (23 > 1,5 C) (23 > 1,5) C. Cd (14.32) > B (4.59) > Co (5.03) > Ba (24.36) > Sr (69.85) > Mn (0.63) > Fe (0.76) > Ni (1.25) > Tl (6.47) > Како (1.07.) > Be (2.18) > Bi).

Ова рангирање ја покажува доминацијата на макројонските елементи како што се Mg, Ca, Na и K, кои се типични за водите кои циркулираат во области со ултрамафичен и карбонат состав, како и влијанието на природните геохемиски процеси и рударските активности.

Главните макројонски елементи како што е магнезиумот (Mg) претставуваат највисоки концентрации во сите примероци, со вредности кои се движат од 26000 mg/L до 56800 mg/L, со просек од 52366,67 mg/L. Релативно стабилната дистрибуција ($CV \approx 9,97\%$) укажува на стабилен геогенски извор, поврзан со растворање на ултрамафичните и серпентинитни карпи, кои се карактеристични за подрачјето на истражување.

Калциумот (Ca) претставува вредности од 9350 mg/L до 35200 mg/L, со просек од 15821,67 mg/L. Високиот коефициент на варијација ($CV \approx 38,29\%$) укажува на значителна варијабилност, која може да биде поврзана со литолошки промени, процеси на растворање на карбонат и сезонски хидролошки влијанија.

Натриум (Na) и калиум (K)

Натриумот покажува вредности од 2320 mg/L до 25800 mg/L (просечно 7375 mg/L), додека калиумот од 314 mg/L до 8840 mg/L (просечно 2275,8 mg/L). Варијацијата на овие елементи сугерира комбинирано влијание на природните геохемиски процеси и антропогени активности, како што се индустриските испуштања и транспортот на минерални материјали

Тешки метали и елементи во трагови: Кадмиумот (Cd) покажува концентрации од 11,8 mg/L до 16,8 mg/L, со просек од 14,32 mg/L. Нискиот коефициент на варијација ($CV \approx 7,81\%$) укажува на релативно хомогена дистрибуција во сите примероци, што укажува на заеднички извор на загадување, поврзан со рударските и индустриските активности.

Хром (Cr) и никел (Ni)

Хромот претставува вредности од 12,4 mg/L до 17,3 mg/L (просечно 15,00 mg/L), додека никелот од 0,27 mg/L до 3,81 mg/L (просечно 1,25 mg/L). Овие елементи се типични за ултрамафичните средини и често се поврзани со растворање на серпентинити и минерали на никел. Релативно високите вредности укажуваат на силно геогенско влијание, засилено со рударските активности.

Оловото (Pb) претставува концентрации од 19,7 mg/L до 26,7 mg/L, со просек од 23,52 mg/L. Релативно ниската варијабилност ($CV \approx 6,51\%$) укажува на хомогена дистрибуција и сугерира континуиран извор на загадување, поврзан со индустриски активности и транспорт на руда.

Цинкот (Zn) покажува вредности од 28,9 mg/L до 41,2 mg/L, со средна вредност од 35,05 mg/L. Умерената варијација ($CV \approx 8,04\%$) сугерира мешано геогенско и антропогено влијание, бидејќи цинкот е типичен елемент во металните наоѓалишта и индустриските процеси.

Бакарот (Cu) покажува вредности од 14,9 mg/L до 20,5 mg/L, со средна вредност од 18,70 mg/L. Релативно хомогената дистрибуција сугерира континуирано влијание од геохемиските процеси и индустриските активности.

Други елементи во трагови: Арсен (As) покажува концентрации од 0,106 mg/L до 1,88 mg/L, со средна вредност од 1,07 mg/L. Релативно високиот коефициент на варијација ($CV \approx 40,81\%$) укажува на значителна варијабилност, која може да биде поврзана со локални процеси на загадување и дистрибуција на елементот во животната средина.

Кобалтот (Co) претставува вредности од 3,29 mg/L до 5,49 mg/L, со просек од 5,03 mg/L. Релативно хомогената дистрибуција сугерира геогенски извор, поврзан со ултрамафичната минерализација.

Ванадиумот (V) покажува концентрации од 10,9 mg/L до 28,5 mg/L, со просек од 25,24 mg/L. Високата варијација ($CV \approx 11,66\%$) укажува на комбинирано геогенско и антропогено влијание.

Повеќето елементи во анализите на статистичката дистрибуција покажуваат позитивна искривност (на пр. Ca, Na, Mn), што укажува на дистрибуција проширена кон повисоки вредности.

Висока куртоза за некои елементи (на пр. Co, Mg, V), што укажува на дистрибуција со екстремни точки и локално влијание на изворите на загадување.

Коефициентот на варијација покажува: мала варијабилност за Cd, Co, Zn и Pb заеднички извор на загадување. Висока варијабилност за Ni, Ca и K влијание на локалните процеси и литолошки промени.

Геохемиска интерпретација

Распределбата на елементите во примероците на вода сугерира два главни извори: геогениот извор, елементи како што се: Mg, Ca, Ni, Cr, Co, Fe се поврзани со растворање на ултрамафичните карпи и серпентинити, типични за областа Голеш и околните региони, додека антропогениот извор, елементи како што се: Pb, Cd, Zn, Cu, како што се поврзани со индустриски активности, како што се: металуршка прашина. За да се процени нивото на загадување во примероците од површинските води, концентрациите на анализирани елементи беа споредени со меѓународните стандарди за квалитет на водата, главно со упатствата на Светската здравствена организација (СЗО), Европската унија (ЕУ),

како и канадските и холандските стандарди за елементи за кои нема ограничувања поставени од СЗО (Dutch standards, 2025; ESDAT, 2024; EU, 1998; Singh et al., 2022; WHO, 2024).

Резултатите покажуваат дека значителен број на тешки метали имаат концентрации многу повисоки од дозволените вредности, што укажува на сериозно загадување на површинските води во истражуваното подрачје.

За арсен, просечната концентрација во анализираните примероци е 1,07 mg/L, додека дозволената граница според СЗО е 0,01 mg/L и според ЕУ е 0,001 mg/L. Ова покажува дека концентрацијата на арсен е околу 100-1000 пати над стандардите, класифицирајќи ја водата како високо загадена од овој елемент.

Кадмиумот покажува просечна концентрација од 14,32 mg/L, додека границата според СЗО е 0,03 mg/L и според ЕУ е 0,01 mg/L. Ова укажува на екстремно надминување, со концентрации стотици пати повисоки од дозволените граници.

Хромот покажува просечна концентрација од 15,00 mg/L, додека границата според СЗО и ЕУ е 0,05 mg/L. Ова покажува дека концентрациите на хром се околу 300 пати над стандардот, што одразува силно влијание од геогени и рударски извори.

За бакар, просечната концентрација е 18,70 mg/L, додека границата според СЗО и ЕУ е 2 mg/L. Ова укажува на надминување од околу 9 пати над стандардот, што укажува на можно индустриско влијание.

Никелот има просечна концентрација од 1,25 mg/L, додека границата според СЗО е 0,07 mg/L и според ЕУ е 0,02 mg/L. Ова укажува на вишок од 18 до над 60 пати, што е типично за области со ултрамафични карпи и рударски активности.

Оловото претставува просечна концентрација од 23,52 mg/L, додека границата според СЗО е 0,01 mg/L и според ЕУ е 0,001 mg/L. Ова значи екстреман вишок, до 2000–20000 пати над стандардите, што укажува на сериозно загадување од индустриско потекло.

Цинкот има просечна концентрација од 35,05 mg/L, додека границата според СЗО е 3 mg/L и според ЕУ е 5 mg/L. Ова укажува на вишок од 7 до 11 пати над стандардот.

Железото има просечна концентрација од 0,76 mg/L, додека границата според СЗО е 0,3 mg/L и според ЕУ е 0,2 mg/L. Ова укажува на вишок од околу 2-3 пати повеќе од стандардите.

Манганот има просечна концентрација од 0,63 mg/L, додека границата според СЗО е 0,08 mg/L и според ЕУ е 0,5 mg/L, што укажува на значително надминување на стандардите.

Ванадиумот има просечна концентрација од 25,24 mg/L, додека границата според холандскиот стандард е 0,1 mg/L, што укажува на многу голем вишок, над 250 пати повеќе од стандардот.

Молибден покажува просечна концентрација од 91,37 mg/L, додека границата според канадскиот стандард е 0,05 mg/L, што укажува на екстреман вишок, над 1800 пати од дозволената вредност.

Талиумот има просечна концентрација од 6,47 mg/L, додека границата според стандардот на ЕУ е 0,0002 mg/L, што укажува на исклучително високо надминување.

Од друга страна, елементите како В, Ва, Sr, Са, Mg, Na и К не претставуваат надминување на утврдените стандарди или немаат јасни граници за површинските води во меѓународните стандарди, бидејќи некои од нив се сметаат за природни макројонски елементи (Kozisek, 2020) .

Табела 26 Описна статистика на примероци вода во 22 елементи (mg L-1)

Table 26 Descriptive Statistics of water samples in 22 elements (mg L-1)

	N	Min	Max	X	X(BC)	SE	V	SD	MED	P25	P75	A	E	CV (%)
As	30	0.106	1.88	32.07	1.07	0.08	0.19	0.44	1.11	0.78	1.40	-0.35	-0.15	40.81
B	30	1.33	6.39	137.67	4.59	0.27	2.24	1.50	5.04	4.12	5.78	-0.96	-0.24	32.64
Ba	30	16.6	26.6	730.70	24.36	0.31	2.97	1.72	24.75	24.10	25.18	-3.30	14.42	7.07
Be	30	2.16	2.2	65.37	2.18	0.00	0.00	0.01	2.18	2.17	2.19	0.20	-1.22	0.57
Bi	30	6.61	9.02	229.99	7.67	0.11	0.34	0.58	7.43	7.31	7.95	0.75	0.23	7.55
Ca	30	9350	35200	474650.00	15821.67	1106.07	36702014.37	6058.22	13850.00	11500.00	17050.00	1.68	2.59	38.29
Cd	30	11.8	16.8	429.50	14.32	0.20	1.25	1.12	13.90	13.70	14.78	0.56	0.59	7.81
Co	30	3.29	5.49	150.95	5.03	0.07	0.14	0.37	5.09	4.97	5.20	-3.67	17.34	7.38
Cr	30	12.4	17.3	450.10	15.00	0.20	1.20	1.09	14.80	14.40	15.60	0.07	0.50	7.29
Cu	30	14.9	20.5	561.10	18.70	0.21	1.27	1.13	18.75	18.40	19.20	-1.20	3.40	6.02
Fe	30	0.145	1.79	22.68	0.76	0.09	0.22	0.47	0.70	0.33	1.03	0.58	-0.43	61.85
K	30	314	8840	68274.00	2275.80	321.67	3104054.37	1761.83	2040.00	1021.50	2707.50	2.05	5.89	77.42
Mg	30	26000	56800	1571000.00	52366.67	953.41	27269885.06	5222.06	53200.00	52550.00	53950.00	-4.71	24.29	9.97
Mn	30	0.578	0.718	18.93	0.63	0.00	0.00	0.02	0.63	0.63	0.63	1.98	10.89	3.34
Mo	30	73.2	104	2741.20	91.37	1.18	42.12	6.49	90.35	87.55	95.78	-0.41	1.14	7.10
Na	30	2320	25800	221250.00	7375.00	1116.61	37404453.45	6115.92	4660.00	3175.00	6840.00	1.58	1.71	82.93
Ni	30	0.272	3.81	37.50	1.25	0.12	0.47	0.68	1.44	0.83	1.49	1.40	5.97	54.67
Pb	30	19.7	26.7	705.60	23.52	0.28	2.34	1.53	23.15	22.75	24.40	-0.13	0.59	6.51
Sr	30	29.5	236	2095.60	69.85	9.65	2795.78	52.88	51.40	36.13	71.23	1.88	2.80	75.69
Tl	30	4.74	7.78	194.02	6.47	0.12	0.40	0.63	6.33	6.06	6.79	0.09	1.19	9.80
V	30	10.9	28.5	757.20	25.24	0.54	8.67	2.94	25.75	24.85	26.38	-4.17	20.65	11.67
Zn	30	28.9	41.2	1051.50	35.05	0.51	7.95	2.82	34.30	33.33	36.60	0.47	0.25	8.04

N (Број на примероци), Миним (минимум), Минимум (минимум), X (Збир), X(BC) Аритметичка средина, SE (стандардна грешка), V (варијанса), SD (стандардна девијација), MED (средна), P25 (25 проценти), P75 (75 проценти), A (SkeGe), мекост (SkeGe) .

10.3.2 Корелациона анализа на тешки метали во примероци од вода

Пирсоновата корелација анализа беше применета за да се проценат односите помеѓу анализираните елементи во 30-те примероци на површинска вода. Матрицата за корелација открива неколку статистички значајни асоцијации ($p < 0,05$), што укажува на можни заеднички извори, слично геохемиско однесување или поврзани транспортни механизми.

Беше забележана многу силна позитивна корелација помеѓу неколку преодни метали, особено: Co–Ba ($r = 0,941$), Cr–Cd ($r = 0,919$), Cr–Pb ($r = 0,987$), Cu–Cr ($r = 0,871$), Cu–Cd ($r = 0,743$), Mn–Cd ($r = 0,743$), Mn–Cd ($r = 0,919$), 0,990), Zn–Cd ($r = 0,984$), Zn–Cr ($r = 0,962$), Zn–Pb ($r = 0,948$) (Susanti et al., 2022).

Овие силни позитивни корелации покажуваат дека овие метали најверојатно потекнуваат од заеднички геохемиски или антропогени извори. Во ултрамафичните средини и средини погодени од рударството, таквите асоцијации се типични, бидејќи елементите како Cr, Co, Ni и Zn често се појавуваат заедно во минерализирани области и индустриски отпад.

Силната корелација помеѓу Cr, Mo, Pb, Zn и Cd сугерира заеднички пат на контаминација, веројатно поврзан со рударството, преработката на рудата или индустриското испуштање. Беа забележани и значајни корелации помеѓу главните јони: Ca–Na ($r = 0,918$), Ca–Sr ($r = 0,981$), Na–Sr ($r = 0,912$), K–Ca ($r = 0,855$). Овие силни врски сугерираат дека овие елементи главно се контролирани од природни геохемиски процеси, како што се: растворање на карбонатни и силикатни минерали, интеракција вода-карпа, атмосферски влијанија на ултрамафни и седиментни формации.

Силната корелација Ca–Sr е особено типична за средини богати со карбонат, каде што двата елементи се ослободуваат при растворање на минералите.

Некои карактеристични елементи на ултрамафичните карпи покажуваат значајни корелации: V–Mg ($r = 0,973$), V–Co ($r = 0,865$), V–Cu ($r = 0,685$), Mn–Co ($r = 0,684$), Mo–Cd ($r = 0,875$). Овие односи укажуваат на литогенско потекло, поврзано со ерозијата на ултрамафичните карпи, кои природно се збогатени со Cr, Ni, Co, V и Mg.

Токсичните елементи во трагови покажуваат многу силни меѓусебни асоцијации: Bi–Zn ($r = 0,977$), Tl–Cd ($r = 0,970$), Tl–Bi ($r = 0,962$), Tl–Pb ($r = 0,829$).

Овие корелации укажуваат на заеднички антропоген извор, веројатно поврзан со: металуршки активности, индустриски емисии, отстранување на јаловината на рудникот. Силната поврзаност помеѓу Tl, Pb, Cd и Zn е карактеристична за сулфидната минерализација и индустриското загадување.

Беа забележани и неколку силни негативни корелации: Ca–Mg ($r = -0,739$), K–Mg ($r = -0,797$), Na–Mg ($r = -0,674$), V–Sr ($r = -0,675$).

Овие негативни односи укажуваат на различни геохемиски контроли или извори. На пример: Mg обично се поврзува со ултрамафичните карпи, Ca и Sr обично се поврзуваат со карбонатните карпи.

Така, негативните корелации одразуваат спротивставени литолошки влијанија и различни атмосферски процеси.

Некои елементи, како што се As и Ni, покажуваат слаби корелации со повеќето други елементи. Ова сугерира: можно независно геохемиско однесување, повеќе извори на контаминација, влијание на локализирани процеси на пример, Ni покажува ниски корелации со повеќето метали, што покажува дека неговата дистрибуција може да биде контролирана главно од специфични литолошки извори, а не од антропогени влезови.

Елементите како што се Mg, V, Co, Cr и Mn се во силна корелација, како одраз на природното атмосферско влијание на ултрамафичните карпи.

Елементите како што се Pb, Cd, Zn, Tl и Bi покажуваат силни реципрочни корелации, што укажува на влијание од индустриските и рударските активности.

Покрај тоа, главните јони (Ca, Na, K, Sr) формираат посебна група контролирана главно со природни хидрогеохемиски процеси. Анализата на корелација потврдува дека хемискиот состав на површинските води е под влијание и на природните литолошки извори и на антропогеното загадување, во согласност со геолошките и индустриските карактеристики на подрачјето што се проучува. (Česonienė et al., 2021).

Табела 27 Пирсонова корелација матрица за 22 елементи во примероци од вода ($p < 0,05$ $N = 30$)Table 27 Pearson Correlation Matrix for 22 elements in water samples ($p < 0.05$ $N = 30$)

	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sr	Tl	V	Zn
As	1																					
B	-0.148	1																				
Ba	0.239	-0.207	1																			
Be	-0.274	-0.096	0.029	1																		
Bi	0.042	0.059	0.433	-0.45	1																	
Ca	-0.05	0.285	-0.28	-0.55	0.667	1																
Cd	-0.001	0.07	0.42	-0.421	0.989	0.636	1															
Co	0.135	-0.157	0.941	-0.032	0.463	-0.288	0.471	1														
Cr	0.135	0.02	0.695	-0.404	0.913	0.35	0.919	0.745	1													
Cu	0.038	-0.173	0.86	-0.012	0.729	0.017	0.743	0.874	0.871	1												
Fe	0.275	-0.381	-0.02	-0.534	0.285	0.325	0.279	-0.02	0.228	0.013	1											
K	-0.187	0.16	-0.432	-0.518	0.421	0.855	0.396	-0.433	0.093	-0.166	0.33	1										
Mg	0.14	-0.267	0.816	0.306	-0.036	-0.739	-0.016	0.842	0.332	0.604	-0.201	-0.797	1									
Mn	0.131	-0.285	0.736	0.143	0.541	-0.049	0.514	0.684	0.616	0.804	-0.084	-0.179	0.522	1								
Mo	0.121	-0.002	0.74	-0.402	0.865	0.258	0.875	0.805	0.99	0.884	0.227	0.025	0.417	0.623	1							
Na	-0.075	0.235	-0.26	-0.493	0.642	0.918	0.625	-0.247	0.344	0.08	0.299	0.821	-0.674	-0.069	0.251	1						
Ni	0.399	0.095	0.179	-0.132	-0.311	-0.252	-0.348	0.065	-0.158	-0.146	-0.014	-0.275	0.203	-0.183	-0.135	-0.204	1					
Pb	0.112	-0.043	0.735	-0.302	0.903	0.301	0.91	0.777	0.987	0.919	0.204	0.052	0.382	0.695	0.981	0.306	-0.191	1				
Sr	0.025	0.362	-0.295	-0.556	0.659	0.981	0.63	-0.29	0.357	0.005	0.293	0.803	-0.727	-0.091	0.262	0.912	-0.226	0.299	1			
Tl	0	0.139	0.262	-0.509	0.962	0.714	0.97	0.329	0.854	0.599	0.304	0.494	-0.165	0.401	0.804	0.675	-0.428	0.829	0.712	1		
V	0.164	-0.355	0.883	0.312	0.051	-0.667	0.058	0.865	0.385	0.685	-0.144	-0.715	0.973	0.628	0.46	-0.603	0.213	0.449	-0.675	-0.111	1	
Zn	0.056	0.082	0.515	-0.433	0.977	0.552	0.984	0.566	0.962	0.783	0.277	0.301	0.092	0.552	0.929	0.534	-0.273	0.948	0.552	0.951	0.161	1

10.3.3 Фактор на контаминација (CF)

Проценката на загадувањето на површинските води беше спроведена преку Факторот на контаминација (CF) претставен во Табела 28, споредувајќи ги измерените концентрации со меѓународните референтни стандарди користени во студијата (на пр. СЗО за главните токсични елементи, ЕУ за некои елементи со построги граници, ССМЕ/Канада за специфични елементи како што се Мо, и холандски стандарди за елементи како што се V) (Dutch standards, 2025; ESDAT, 2024; EU, 1998; WHO, 2024). Толкувањето на CF беше направено според класификацијата: $CF < 1$ (без загадување), 1–2 (сомнително загадување), 2–3,5 (малку загадена), 3,5–8 (умерена), 8–27 (тешка), >27 (многу тешка/екстремна) (Vergel et al., 2022).

Резултатите јасно покажуваат дека некои елементи покажуваат надминувања на сите места за земање мостри (W1–W30), што укажува на широко распространето загадување, а не само локално влијание.

Оловото (Pb) е најтипичен пример: во сите примероци концентрацијата на Pb е многу висока и ги надминува дозволените граници на секое место за земање мостри, и покрај малите разлики помеѓу локациите, вредностите на CF се движат од 1970 до 2670. Ова покажува дека Pb претставува регионален загадувачки притисок, поврзан со стабилни извори на минерални сировини, транспортни активности (на пр. и површинско истекување).

Во истата логика, другите токсични елементи како што се вредностите на CF за As се движат од приближно 10,6 до 188 во сите 30 примероци, кадмиумот се движи од вредностите на CF од приближно 393,3 до 560, хромот се движи од вредностите на CF помеѓу 248 и 346 и вредностите на CF помеѓу 29900 и помеѓу 29900.

Сите овие покажуваат високи вредности низ целата мрежа за земање примероци и генерално се класифицирани во категоријата тешко до екстремно загадување, што докажува дека водоводниот систем е континуирано оптоварен со тешки метали. Елементите како што се вредностите на V CF се движат од 234 до 285 (во споредба со холандскиот стандард) и вредностите на Mo CF се движат од 2,7 до 129 (во споредба со канадскиот стандард), исто така, резултираат со многу изразени надминувања во

повеќето места за земање примероци, што го зајакнува заклучокот за сериозно загадување.

Во споредба со металите кои надминуваат насекаде, некои елементи покажуваат поселективно однесување, па на некои места се во границите, додека на други места преминуваат во категоријата загаденост. Борот (Б) е јасен пример за оваа варијабилност. На местата за земање мостри W15 и W26, концентрациите на бор се пониски и, според класификацијата на CF се движат од приближно 0,6 до 2,66, што резултира со никакво загадување ($CF < 1$). Спротивно на тоа, во повеќето други места за земање примероци (на пр. W3, W4, W5, W6, W8, W9, W10, W18, W21, W23, W30), борот покажува повисоки вредности, преминувајќи во сомнителната загаденост до малку загадена категорија, а во некои случаи и до умерено загадување и референтниот стандард што се користи. Ова укажува дека борот не следи еден константен извор, туку е под поголемо влијание на локалните хидрогеохемиски услови (мешање/разредување, локални текови, контакти карпа-вода или помали антропогени влезови).

Вредностите на бариум CF се движат од 12,8 до околу 20,5 во повеќето примероци, сите вредности спаѓаат во класата на тешка контаминација (8-27). Ова укажува на силно збогатување, најверојатно од литогени извори.

Калциумот, кој има вредности на CF кои се движат помеѓу 46,8 и 176, исто така спаѓа во категоријата исклучително тешка контаминација во сите примероци. Сепак, Са е главен елемент, а неговите високи вредности на CF главно се поврзани со природни геолошки извори наместо со контаминација.

Ова одразува силно геогенско и можеби индустриско влијание, а вредностите на бариум CF се движат помеѓу 12,8 и 20,5. Повеќето примероци спаѓаат во категориите на умерена до тешка контаминација.

Вредностите на CF на железо се движат од 0,7 до 9,0. Некои примероци се сомнителни за контаминација, многу примероци имаат умерена контаминација, а неколку примероци имаат тешка контаминација. Ова укажува на променливо збогатување со железо низ целата област на истражување.

Сите примероци на наутриум со вредности на CF кои се движат од 11,6 до 129 спаѓаат во класите на тешка до екстремно тешка контаминација. Ова е веројатно поврзано со природните хидрогеохемиски процеси.

Во пресметката на CF за никел, вредностите се движат помеѓу 4,1 и 21,7.

Повеќето од примероците спаѓаат во класите на умерена до тешка контаминација. Ова го одразува влијанието од ултрамафичните карпи и рударските активности.

Вредностите на стронциум CF се движат помеѓу 7,4 и 59, при што некои примероци покажуваат умерена контаминација, многу примероци покажуваат тешка контаминација и некои од нив како што се W18, W23, W24, W29 и W30 покажуваат исклучително тешка контаминација.

Вредностите на CF на цинк се движат од 10,6 до 13,7.

Сите примероци спаѓаат во категоријата тешка контаминација.

Сите примероци на магнезиум спаѓаат во класата на екстремно тешка контаминација, која се движи од 520 до над 1136, сепак, ова главно се должи на ултрамафичната литологија на областа.

Вредностите на манган во повеќето примероци спаѓаат во категориите на умерена до тешка контаминација со вредности на CF кои се движат помеѓу 7,2 и 9,0.

Врз основа на применетата класификација на CF:

Беше прикажана екстремно тешка контаминација за As, Cd, Cr, Pb, Tl, V, Mg, Ca, Na.

Тешка контаминација: Ba, Zn, Sr (повеќето примероци), Ni (некои примероци)

Умерена контаминација: Cu, Mn, Fe (некои примероци), Ni (некои примероци)

Ниска контаминација до светлина: B (повеќето примероци)

Анализата на CF покажува дека повеќето од токсичните тешки метали, особено Cd, Pb, Cr, As, Tl и V, спаѓаат во класите на тешка до екстремно тешка контаминација во сите примероци. Ова го потврдува силниот еколошки притисок и од геогени извори (ултрафини карпи) и од антропогени активности како што се рударството и индустриската преработка.

Вредностите на индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) за сите места за земање мостри се значително повисоки од прагот од 1, што покажува дека сите анализирани примероци на површинска вода се загадени (Mohd zahari bin Abdullah, 2016; Sultana et al., 2015).

На местата за земање примероци W1–W5: вредностите на PLI се движат помеѓу 47,9 и 54,3, што укажува на многу високи нивоа на загадување, со релативно униформен интензитет на загадување, додека на местата за земање примероци W6–W10: Забележана е мала флуктуација (49,5–52,9), но загадувањето останува постојано високо.

W11 и W12: Овие локации покажуваат релативно пониски вредности на PLI (44,7-46,9), но сепак покажуваат сериозно загадување, како и во примерокот W13-W14: Умерено зголемување на PLI (~ 50-56), што сугерира локализирано засилување.

Во примерокот W15: Забележливо зголемување (63,47), што укажува на посилен влез на загадување.

Мало намалување во лето во примерокот W16 (46,84), се чини дека одразува разредување или хидрохемиска промена.

Значително зголемување во лето во W17–W18 особено во W18 (74,84), што претставува еден од највисоките интензитети на загадување.

Вредностите остануваат високи и во примерокот W19-W21 со вредности (57-63), потврдувајќи го континуираното загадување.

На местата за земање примероци W22-W24 умерена, но стабилна контаминација (55-58). Високи нивоа со вредности како што се (~62–63), што укажува на засилено оптоварување на метал во примероците W25–W26, додека на местата за земање примероци W27–W28 има мало намалување (~53–56).

Меѓу највисоките регистрирани вредности на PLI (72,68 и 75,02), што укажува на екстреман интензитет на контаминација, се забележани на местата за земање примероци W29 и W30.

Резултатите од PLI јасно покажуваат дека сите места за земање мостри се високо контаминирани, без локација што паѓа под прагот на контаминација ($PLI > 1$). Постојаните високи вредности на PLI сугерираат: силно антропогено влијание, широко распространета контаминација наместо локализирани настани, можни кумулативни ефекти од рударството и индустриските активности.

Највисок интензитет на контаминација е забележан во W18, W29 и W30, додека релативно пониските вредности во W11, W12 и W16 сè уште остануваат во категоријата сериозно загадување.

Табела 28 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од вода за 18 елементи, n=30

Table 28 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in water samples for 18 elements ,n=30

Sample	As	B	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sr	Tl	V	Zn	PLI
1	101.0	0.6	19.2	58.0	470.0	298.0	9.6	6.2	1136.0	8.0	2.9	15.5	3.9	2380.0	9.0	31300.0	281.0	11.4	47.92
2	126.0	1.2	20.5	81.0	506.7	316.0	10.2	1.5	1120.0	9.0	3.1	23.7	4.8	2520.0	14.0	34600.0	285.0	12.4	52.59
3	86.0	2.0	19.2	63.5	466.7	292.0	9.5	5.2	1076.0	7.9	2.9	19.1	9.6	2320.0	8.8	30900.0	267.0	11.5	53.40
4	156.0	1.9	18.8	57.0	456.7	288.0	9.2	1.5	1084.0	7.9	2.8	15.5	26.9	2310.0	9.2	30250.0	264.0	11.1	52.92
5	117.0	2.3	18.5	57.0	446.7	288.0	9.1	2.9	1080.0	7.8	2.8	18.4	21.0	2250.0	9.7	30300.0	258.0	11.1	54.30
6	111.0	2.2	18.5	52.5	460.0	292.0	9.4	0.9	1084.0	7.9	2.9	14.0	21.3	2300.0	7.9	30350.0	267.0	11.4	49.58
7	116.0	0.7	18.5	55.5	460.0	290.0	9.3	7.2	1076.0	7.9	2.9	15.1	20.6	2300.0	7.9	30050.0	263.0	11.2	52.33
8	96.0	2.0	18.9	56.0	460.0	292.0	9.4	3.5	1094.0	7.9	2.9	14.6	19.1	2310.0	8.1	30750.0	263.0	11.2	52.91
9	93.0	2.2	18.4	57.5	456.7	286.0	9.3	3.5	1076.0	7.8	2.8	13.6	20.6	2290.0	7.4	30400.0	257.0	11.1	52.42
10	111.0	2.5	18.9	46.8	456.7	294.0	9.4	1.4	1118.0	7.9	2.9	11.6	19.7	2310.0	7.4	30550.0	267.0	11.3	50.04
11	94.3	1.9	18.7	64.0	446.7	282.0	9.0	0.7	1028.0	7.7	2.8	17.2	4.1	2220.0	10.5	30200.0	244.0	10.9	44.71
12	50.7	1.4	17.9	62.0	460.0	288.0	9.3	1.4	1068.0	7.8	2.8	14.8	16.1	2250.0	8.7	29900.0	254.0	11.1	46.92
13	15.1	1.8	19.4	75.5	493.3	310.0	9.9	0.7	1098.0	8.0	3.0	69.0	17.6	2440.0	13.7	33400.0	268.0	12.1	50.83
14	146.0	2.1	19.2	67.5	393.3	260.0	8.6	2.7	1050.0	7.7	2.6	21.2	54.4	2070.0	10.3	23700.0	262.0	9.6	55.87
15	127.0	0.8	19.3	80.5	503.3	310.0	9.9	7.0	1066.0	8.0	3.0	80.5	20.4	2440.0	14.8	33400.0	266.0	12.2	63.48
16	70.2	1.7	18.2	70.5	460.0	286.0	9.2	1.1	1066.0	7.8	2.9	23.0	4.5	2270.0	12.1	31200.0	250.0	11.0	46.84
17	116.0	2.0	19.2	68.0	476.7	304.0	9.6	2.3	1062.0	7.9	3.0	27.5	20.7	2370.0	15.2	32400.0	261.0	11.7	57.74
18	143.0	2.7	20.0	133.0	560.0	346.0	10.3	5.9	1028.0	8.1	3.4	99.5	10.4	2670.0	44.3	38900.0	252.0	13.7	74.84
19	162.0	0.9	19.5	88.0	490.0	316.0	9.3	9.0	1046.0	7.9	3.1	34.4	22.3	2420.0	19.0	34100.0	260.0	12.2	63.91
20	52.0	2.1	19.2	81.5	490.0	312.0	9.5	2.3	1068.0	7.9	3.1	33.5	21.3	2420.0	17.6	33450.0	258.0	12.2	57.56
21	68.5	2.6	19.2	80.0	490.0	310.0	9.5	4.8	1062.0	7.9	3.1	32.9	21.4	2400.0	17.9	33400.0	254.0	12.2	61.39
22	132.0	2.3	18.1	70.5	460.0	298.0	9.0	1.9	1058.0	7.7	2.9	24.2	18.9	2310.0	14.0	31950.0	248.0	11.4	55.91
23	10.6	2.6	18.8	130.0	540.0	326.0	9.8	5.0	978.0	7.9	3.2	71.0	4.4	2520.0	35.3	37400.0	234.0	13.0	57.29
24	71.2	2.5	12.8	176.0	456.7	248.0	7.5	5.6	520.0	7.2	2.4	129.0	6.1	1970.0	59.0	33100.0	109.0	10.6	58.12
25	93.3	2.4	19.4	86.5	490.0	312.0	9.4	4.4	1062.0	7.9	3.1	33.8	21.3	2440.0	17.6	34150.0	254.0	12.1	62.29
26	169.0	0.9	19.4	87.5	496.7	316.0	9.5	8.7	1054.0	7.9	3.1	33.1	21.7	2460.0	18.3	34600.0	257.0	12.3	63.77
27	188.0	2.5	17.8	56.0	433.3	282.0	8.6	3.8	1056.0	7.6	2.8	18.7	21.1	2180.0	11.3	29500.0	238.0	10.6	56.07
28	74.7	2.1	17.1	57.5	436.7	280.0	8.6	4.8	1054.0	7.6	2.8	20.1	18.9	2200.0	10.9	29550.0	237.0	10.7	53.30

29	153.0	2.2	19.8	126.0	550.0	340.0	10.1	3.2	1016.0	8.0	3.3	81.5	21.6	2600.0	41.3	38050.0	247.0	13.3	72.68
30	157.0	2.5	19.6	128.0	550.0	340.0	10.0	4.5	1036.0	8.0	3.3	81.0	21.1	2620.0	43.0	38300.0	247.0	13.6	75.02
WHO	0.01	2.4	1.3	200	0.03	0.05	2			0.08			0.07	0.01				3	
EPA-EU								0.2							4	0.0002			
Dutch											31						0.1		
Canada									50			200							

10.3.4 Факторска анализа

Од Табела 29 ги гледаме податоците за Факторска анализа (F1–F4). Факторската анализа даде четири главни фактори кои ја објаснуваат варијабилноста на тешките метали во испитуваните површински води. Факторските оптоварувања покажуваат кои елементи се силно поврзани со секој латентен геохемиски процес (Gao et al., 2011).

Силни негативни оптоварувања на факторот 1 се прикажани за Cd (–1,0004), Zn (–0,9964), Tl (–0,9957), Cr (–0,9272), Pb (–0,9000), Mo (–0,8816), Cu (–0,6815), Sr (3–0).

F1 претставува доминантен фактор на антропогено загадување, силно контролиран од токсични тешки метали.

Силните истовремени натоварувања на Cd, Zn, Pb, Tl и Cr укажуваат на: заедничко индустриско потекло, влијание на ископувањето и преработката на рудата, можни остатоци од минерализација на сулфид, металуршки емисии.

Присуството на Mo и Cu дополнително го поддржува влијанието од активностите поврзани со рударството. Овој фактор јасно одразува знак на регионално загадување со тешки метали, наместо изолирани локални влезови.

Силни негативни оптоварувања во факторот 2 се присутни за V (–1,0008), Ba (–0,8964), Co (–0,8767), Cu (–0,7216), Mn (–0,7017), додека силни позитивни оптоварувања се присутни за Sr (+0,6713)

F2 претставува литоген (геоген) фактор, поврзан со ултрамафни и минерализирани карпи.

Ванадиум, кобалт, манган и бариум најчесто се збогатуваат со ултрамафни карпи. Нивната силна асоцијација сугерира: контрола на ерозија на карпите, процеси на интеракција вода-карпа, природно растворање на минерали

Спротивното однесување на Sr сугерира влијание поврзано со карбонат, можеби одразувајќи ја диференцијацијата помеѓу силикатни и карбонатни литологии.

Така, F2 ја одразува природната геолошка контрола врз хемијата на водата. Силни позитивни оптоварувања на фактор 3 се присутни за Ni (+0,8337), како (+0,8004)

F3 е главно контролиран од никел и арсен, што укажува на посебна патека на контаминација.

Никелот е силно поврзан со ултрамафичните карпи, додека арсенот често се поврзува со: сулфидна минерализација, хидротермална промена, јаловината на рудникот.

Групирањето на Ni и As сугерира мешано литогенско-антропогено влијание, можеби одразувајќи ја ерозијата на минерализираните области во комбинација со влијанието на рударството.

Овој фактор претставува специфичен геохемиски потпис одвоен од главната контаминациона група (F1).

Силните позитивни полнежи се претставени во факторот 4 како Fe (+0,7656), додека силните негативни полнежи се претставени во B (-0,8788).

F4 се чини дека претставува хидрохемиски фактор на диференцијација.

Железото обично се контролира со: редокс услови, процеси на оксидација-редукција, интеракции на седимент-вода.

Борот се однесува различно и може да биде под влијание на: локализирани хидрогеохемиски услови, земјоделски инпути, процеси на природно растворање.

Така, F4 најверојатно ќе ги одразува хидрохемиските процеси наместо директна контаминација со тешки метали.

Арсенот покажува силно позитивно оптоварување во F3 (0,8004), додека неговите оптоварувања во F1 и F2 се слаби (-0,0806 и -0,0881). Ова покажува дека арсенот е поттикнат од посебен извор/процес различен од главниот загадувач (F1). Во терените погодени од рударството, таквата шема обично се поврзува со минерализирани зони и геохемиска мобилизација под специфични

услови, како што се растворање на секундарните фази кои содржат As, или ослободување од рударски отпад. Поделбата на како во F3 сугерира локализирана геохемиска контрола или специфичен пат на контаминација наместо широка ковариција со Cd-Pb-Zn.

Борот е доминиран од силно негативно оптоварување во F4 (-0,8788), со само слаба до умерена поврзаност со F2 (0,3326). Ова покажува дека борот се однесува независно од главниот базен за загадување со тешки метали и е контролиран првенствено од хидрохемиски услови (на пр., тип на вода, ефекти на испарување/концентрација или мали антропогени влезови како што се детергенти/земјоделство). Спротивниот знак во однос на Fe во F4 сугерира дека B варира обратно со процесите поврзани со Fe, што значи дека борот може да биде повеќе поврзан со хидрохемијата на растворената фаза отколку со ослободувањето на металот управувано од редокс.

Бариумот има силен негативен полнеж во F2 (-0,8964) и незначителен придонес од други фактори. Ова силно поддржува литогена/геогена контрола, обично поврзана со растворање на минерали и интеракција вода-карпа. Во многу средини Ba може да ги рефлектира фазите поврзани со карбонати, силната поврзаност со F2 (заедно со V, Co, Mn) сугерира дека Ba е главно под влијание на составот и ерозијата на основата на карпите, наместо од директното индустриско празнење.

Кадмиумот покажува исклучително силен негативен полнеж на F1 (-1,0004) и многу слаб полнеж на друго место. Ова е класичен знак на доминантен фактор поврзан со загадувањето. Кадмиумот најчесто се појавува заедно со Zn и Pb во индустриски и рударски контекст и лесно се мобилизира во контаминирани води. Неговата речиси ексклузивна поврзаност со F1 покажува дека Cd е еден од главните придонесувачи за целокупното загадување, во согласност со антропогеното потекло (јаловина од рударството, индустриски инпути, истекување на отпад или металуршки емисии).

Кобалтот покажува силен негативен полнеж во F2 (-0,8767), умерена поврзаност со F1 (-0,4395) и слаб полнеж во F3 и F4. Ова сугерира дека Co е

главно контролиран од геогени процеси, во согласност со ултрамафичните литологии каде Со е природно збогатен. Умереното полнење во F1 може да укаже дека, покрај литогенското снабдување, одредена фракција може да се зголеми со нарушувања поврзани со рударството (на пр., зголемена ерозија, транспорт на честички или мобилизација од отпадни материјали).

Хромот се карактеризира со многу силен негативен полнеж во F1 (-0,9272), со умерен негативен полнеж во F2 (-0,3936). Ова покажува дека хромот е силно поврзан со главниот фактор на контаминација, што најверојатно ја одразува зголемената мобилизација на хром поради рударските/индустриските влијанија и/или контаминираниите седименти. Со оглед на ултрамафичниот контекст, Cr може да има двојна контрола: природно изобилство во ултрамафичните карпи и антропогено засилување преку механичка обработка и транспорт на материјали што носат Cr. Посилната поврзаност со F1 го поддржува толкувањето дека антропогената контаминација/прераспределба доминира со варијабилноста на Cr во вашите податоци.

Бакарот силно оптоварува во F1 (-0,6815), а исто така силно во F2 (-0,7216), што укажува на мешано потекло. Овој модел сугерира дека бакарот е под влијание истовремено од: антропогени влезови (индустриско испуштање, третман на руда, отпад од преработка на метал) (F1) и литогено снабдување од интеракции со ерозија/степен камен (F2).

Ова двојно однесување е вообичаено во рударските региони каде Cu е природен метал во трагови и загадувач зголемен од човековата активност. Затоа, Cu делува како премостувачки елемент што ги поврзува загадувањето и литологијата.

Железото има доминантно оптоварување во F4 (0,7656) и само слаби до умерени оптоварувања во F1/F2. Ова покажува дека варијабилноста на железото е главно контролирана со хидрохемиски/редокс процеси наместо директна ко-контаминација со Cd-Pb-Zn. Во површинските води, Fe е чувствителен на: услови на оксидација-редукција, врнежи, растворање на хидроксиди на Fe и седименти, водни интеракции. Поделбата на Fe во F4

сугерира дека концентрациите на Fe реагираат на физичко-хемиски услови специфични за локацијата (на пр., оксигенација, pH, суспендирани цврсти материи) наместо да делат единствен извор со доминантната група за загадување со тешки метали.

Манганот покажува силен негативен полнеж во F2 (-0,7017) и само мали полнежи. Слично на Fe, Mn е чувствителен на редокс, меѓутоа, во резултатите Mn е поконзистентен со литогениот фактор отколку со F4. Ова укажува дека нивото на манган може да биде под силно влијание на составот и ерозијата на основата на карпите, а можеби и од котранспортот со честички добиени од геолошки материјали. Недостатокот на силна поврзаност со F1 сугерира дека Mn примарно не е контролиран од истиот процес на контаминација што доминира со Cd-Pb-Zn.

Молибден покажува силен негативен полнеж во F1 (-0,8816) и умерен негативен полнеж во F2 (-0,4668). Ова укажува дека молибденот е примарно поврзан со факторот на контаминација, што укажува на антропогени влијанија како што се индустриските инпути, одводнувањето на рудниците, преработката на рудата. Умерената корелација со F2 имплицира дека одреден придонес може да произлезе и од природното геохемиско ослободување во зависност од литологијата и интеракциите меѓу водата и карпите.

Никелот покажува силно позитивно оптоварување кај F3 (0,8337) и слаби оптоварувања кај другите фактори. Ова укажува на посебен извор одвоен и од главниот фактор на контаминација (F1) и од литогениот фактор (F2). Во ултрамафичните средини, никелот е природно во изобилство, но фактот дека Ni кластери со Како во F3 сугерира: специфичен сигнал за минерализација, атмосферски влијанија или одредена патека за мобилизација (на пр., растворање на фазите кои носат Ni, локализирано влијание на рударството).

Оловото има многу силно негативно оптоварување во F1 (-0,9000). Ова укажува дека оловото е еден од најдијагностичките маркери за антропогена контаминација во податоците. Ваквото однесување силно ги поддржува индустриските извори поврзани со рударството, како што се металуршките

емисии, транспортот на руда, јаловината и контаминираниите седименти. Силната врска со F1 е конзистентна со тоа што Pb делува како главен двигател на севкупниот интензитет на загадувањето.

Стронциумот покажува силен позитивен полнеж во F2 (0,6713) и силен негативен полнеж во F1 (-0,7023). Ваквото спротивно однесување покажува дека стронциумот е управуван првенствено од природни хидрогеохемиски процеси (на пример, растворање на карбонат) и се однесува поинаку од загадувањето со тешки метали. Инверзната врска со F1 сугерира дека во места, времиња каде што металите на загадувањето (Cd–Pb–Zn) се зголемуваат, Sr може да се намали или обратно, што одразува мешање на различни видови вода или литолошки контроли.

Талиумот покажува исклучително силен негативен полнеж во F1 (-0,9957), што покажува дека талиумот е тесно поврзан со главниот фактор на загадување. Tl е обично високо токсичен микроелемент, често поврзан со индустриски емисии, металуршки активности и минерализација на сулфид. Неговата доминација во F1 сугерира дека варијабилноста на Tl е силно поттикната од антропогеното загадување и може да се користи како моќен трагач на индустриското влијание во областа на проучување.

Ванадиумот има многу силен негативен полнеж во F2 (-1,0008). Ова е јасен знак за литогена контрола, во согласност со ултрамафичните карпи каде ванадиумот најчесто се збогатува. Затоа, V ја одразува ерозијата на интеракцијата на основата и водата-карпата. Недостатокот на поврзаност со F1 сугерира дека, иако концентрациите на V може да бидат високи, нивната варијабилност главно се објаснува со позадинските геолошки процеси, наместо директното индустриско празнење.

Цинкот покажува многу силно негативно оптоварување на F1 (-0,9964) и минимални придонеси од други фактори. Ова укажува дека цинкот е силно контролиран од главниот процес на загадување и се однесува како типичен индустриски загадувач поврзан со рударството, обично поврзан со Cd и Pb во средини за преработка на руда. Неговата тесна поврзаност со F1 сугерира дека

Zn е клучен придонесувач за интензитетот на загадувањето во целиот систем на површински води.

Генерално, интерпретацијата елемент по елемент на факторот покажува дека F1 претставува доминантен фактор на антропогеното загадување со тешки метали (Cd, Zn, Tl, Cr, Pb, Mo, Cu; и Sr обратно). F2 рефлектира литогена/ултрамафична контрола (V, Ba, Co, Mn, Cu), при што Sr се однесува како индикатор поврзан со карбонат. F3 нагласува посебна патека на минерализација, атмосферски влијанија (Ni и As), а F4 главно е контролирана со хидрохемиски, редокс процеси (Fe наспроти B) (Alomary & Belhadj, 2007).

Табела 29 Факторска анализа на примероци од вода (F1–F4), ($\geq 0,50$)

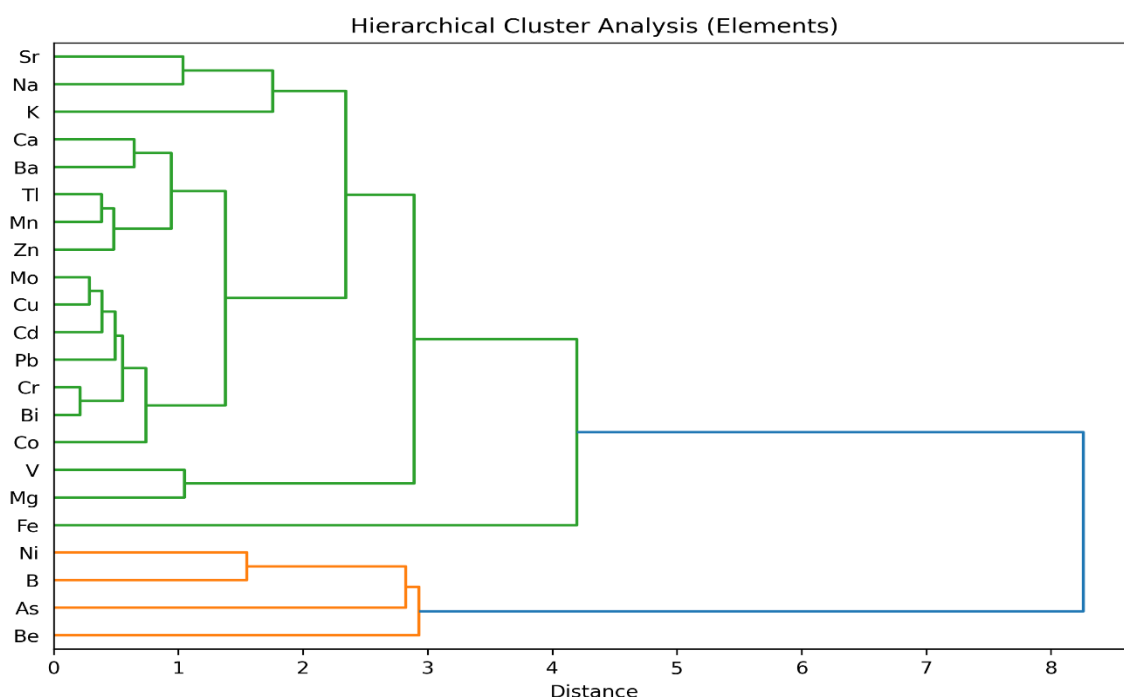
Table 29 Factor Analysis of Water samples (F1–F4), (≥ 0.50)

Element	F1	F2	F3	F4
As	-0.0806	-0.0881	0.8004	0.2854
B	-0.1706	0.3326	0.1309	-0.8788
Ba	-0.3865	-0.8964	0.1936	0.0191
Cd	-1.0004	-0.0809	-0.1106	0.0375
Co	-0.4395	-0.8767	0.0876	-0.0149
Cr	-0.9272	-0.3936	0.0592	0.0125
Cu	-0.6815	-0.7216	-0.0982	0.0276
Fe	-0.3302	0.2683	0.2832	0.7656
Mn	-0.4499	-0.7017	-0.1596	0.1215
Mo	-0.8816	-0.4668	0.0602	0.0192
Ni	0.3010	-0.1621	0.8337	-0.1896
Pb	-0.9000	-0.4646	-0.0006	0.0466
Sr	-0.7023	0.6713	0.0477	-0.0859
Tl	-0.9957	0.0895	-0.1349	0.0332
V	0.0091	-1.0008	0.0970	0.0790
Zn	-0.9964	-0.1768	-0.0321	0.0164

10.3.5 Кластер

Хиерархиска кластерска анализа (НКА) беше применета за да се истражат односите меѓу анализираните елементи во примероците од површинските води. Дендрограмот претставен на Слика 25 ги класифицирал елементите во неколку геохемиски значајни кластери што одразуваат сличности во моделите на концентрација и потенцијални заеднички извори (Retike et al., 2016).

Првиот голем кластер ги групира главните јони како што се Ca, Na, K, Sr и Ba, што укажува на нивното доминантно литогенско потекло поврзано со процесите на интеракција вода-карпа и растворање на минерали. Овие елементи обично ја рефлектираат природната геохемиска позадина добиена од ултрамафичните и карбонатните литологии.



Слика 25 Хиерархиски кластер дендрограм на примероци од вода

Figure 25 Hierarchical cluster dendrogram of water samples

Вториот кластер вклучува преодни метали како што се Cr, Co, Cd, Pb, Cu, Zn и Mo, што укажува на заедничко антропогено влијание поврзано со рударството, металуршките активности и индустриските емисии. Силната поврзаност меѓу овие метали укажува на симултана мобилизација и транспортни механизми во водниот систем.

Друга подгрупа составена од Mg, V и Fe ги одразува придонесите од ултрамафичните геолошки формации карактеристични за проучуваната област, потврдувајќи ја литогената контрола врз нивната дистрибуција.

Елементите како As, B, Ni и Be, кои формираат поизолуирана група, укажуваат на мешано геогенско-антропогено однесување и поголема просторна варијабилност во споредба со другите елементи. Нивното одвојување од главните кластери сугерира локализирани извори на контаминација или различна геохемиска мобилност.

Севкупно, моделот на кластерирање потврдува дека дистрибуцијата на тешки метали во истражуваните површински води е контролирана со комбинација на природна геолошка позадина и антропогени влезови, особено активности поврзани со рударството.

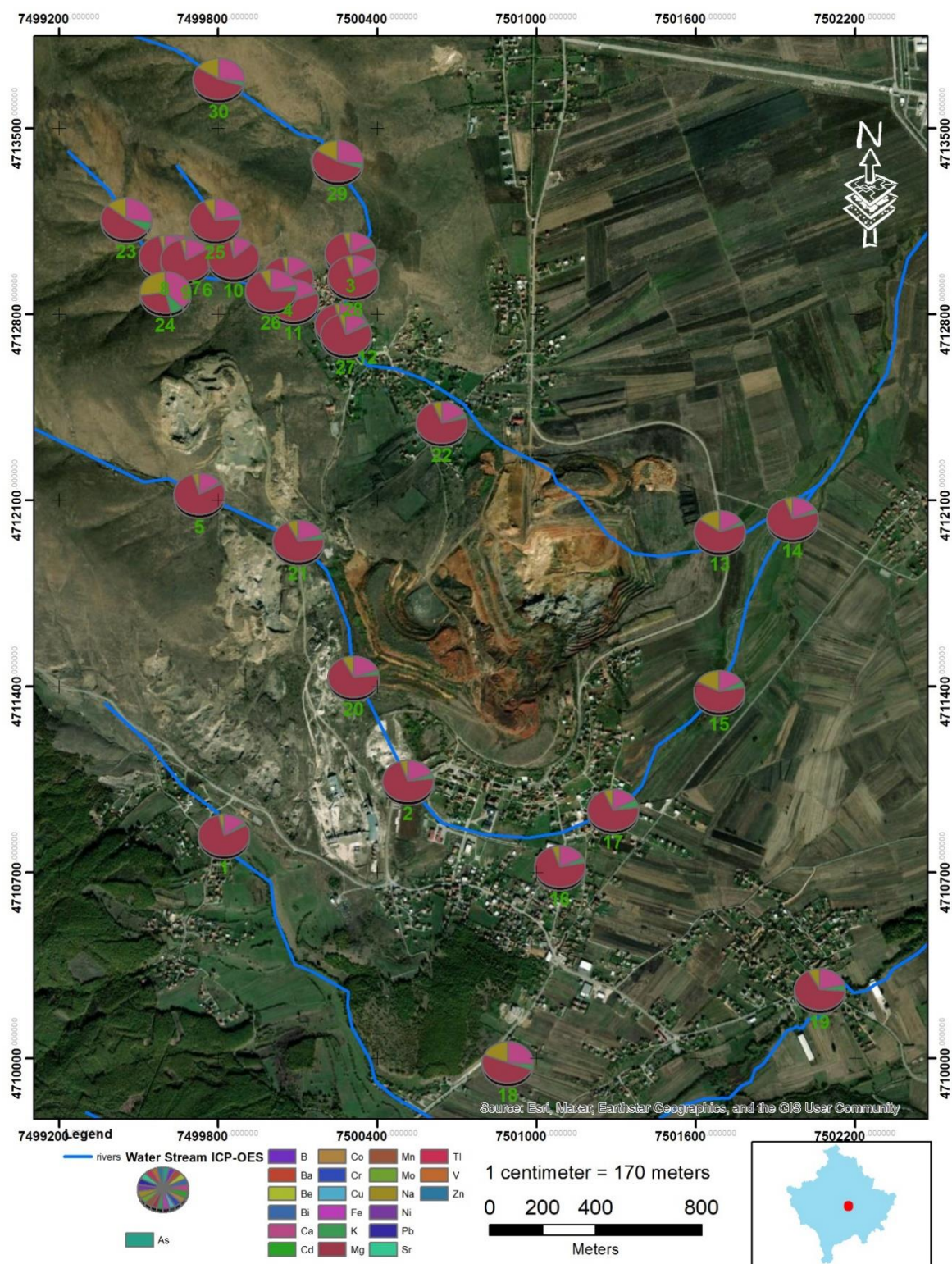
Слика 26 ја прикажува просторната дистрибуција на приближно 30 локации за земање примероци на вода собрани долж речната мрежа и околните водни тела во регионот Голеш. Секоја точка на земање примероци е претставена со пита шема која ги илустрира релативните концентрации на избраните елементи (на пр., Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, Ba, Sr, Al, Co, V и As) утврдени со ICP-OES анализа.

Мрежата за земање примероци го следи природниот систем за одводнување, овозможувајќи евалуација на просторните варијации во хемијата на водата од возводно до низводно локации. Резултатите откриваат различни геохемиски обрасци под влијание и на литолошката позадина и на антропогените активности, особено на рударските операции во централниот дел на истражуваната област.

Покачени пропорции на елементи како што се Fe, Mn, Ni и Cr се забележани во местата за земање примероци лоцирани близу и низводно од рударската зона, што укажува на влијанието на атмосферските влијанија на минерализираните карпи, одводот на рудникот и транспортот на честички што носат метал. Овие обрасци сугерираат активна мобилизација и дисперзија на елементите низ патиштата на површинските води.

Спротивно на тоа, локациите за земање примероци нагоре генерално покажуваат пониски концентрации и порамномерна елементарна дистрибуција, како одраз на основните геохемиски услови со минимално антропогено влијание. Постепените промени во елементарниот состав долж насоката на протокот укажуваат на процеси на разредување, интеракција на седиментот и потенцијална акумулација во одредени зони.

Целокупната просторна дистрибуција ја истакнува улогата на хидролошката поврзаност во контролирањето на транспортот и судбината на елементите во водниот систем.



Слика 26 Просторна распределба на земање примероци на вода (ICP-OES)

Figure 26 Spatial Distribution of Water Sampling (ICP-OES)

10.3.6 Статистичка анализа на примероци од вода анализирани со ICP-MS
Врз основа на статистичката табела (N=12 за секој елемент), и потпирајќи се на статистичката структура (Min–Max, Median, P25–P75, skewness, CV).

Средна вредност на натриум 22.840 со многу широк опсег (1.310-53.800). CV = 62% има висока варијабилност.

Позитивната асиметрија (A=2,69) кај некои примероци се појавува со многу високи концентрации што укажува на локално влијание или хетероген извор.

Магнезиумот претставува многу висок просек (76.400), типичен за ултрамафични терени. CV = 21% има мала до средна варијабилност.

Негативна асиметрија (-0,98) што значи дека има релативно униформа дистрибуција. Потеклото е главно геогенско.

Алуминиумот исто така има просек од 2.838 со многу високо CV (266%). Позитивна асиметрија во некои многу богати точки.

Алуминиумот се појавува со многу хетерогена дистрибуција, веројатно поврзана со глинената фракција.

Силика има во просек 27.660. CV = 48% што претставува средна варијабилност што укажува на мешан литолошки состав.

Калиумот има просек од 5.540 со CV = 108% и многу висока варијабилност на овие вредности може да одразува антропогено влијание или минералошка хетерогеност.

Калциумот претставува просечно 7.610, CV = 59% со средна до висока варијабилност, овие вредности се како резултат поврзани со ископувањето на магнезиум, локални карбонати.

Просекот на никелот е 1.511 (многу висок) има екстремна варијабилност CV = 221%, На тоа укажуваат силни геогени извори и рударско влијание.

Chromium има просек од 97,9. CV = 229% многу висока хетерогеност, типична за серпентини.

Кобалтот претставува просек од 56,37 со висока варијабилност $CV = 285\%$, има нерамномерна дистрибуција и локално минерализациско влијание.

Железо со просек од 1,939, $CV = 292\%$. Многу хетерогено присуство поврзано со магнетит и лимонит.

Оловото има просек од 53, $CV = 191\%$ висока варијабилност.

Позитивна асиметрија со можно антропогено влијание (индустриска прашина).

Просекот за кадмиум е 0,30, $CV = 113\%$. Значителна варијација која бара споредба со стандардите.

Цинкот има просек од 318, $CV = 57\%$ што претставува средна варијабилност. Тоа може да биде комбинација на природни и антропогени извори.

Бакарот претставува просек од 29, $CV = 58\%$ и умерена варијабилност.

Арсенот е во просек 5,4, $CV = 54\%$ што подразбира релативно стабилна дистрибуција.

Ретки земјешни елементи (REE), (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y). Сите се карактеризираат со: многу високо CV (170–260%), позитивна асиметрија што укажува на многу хетерогена дистрибуција и литолошка контрола.

Елементите со екстремна варијабилност ($CV > 200\%$), Al, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, REE сите покажуваат силна просторна хетерогеност, типична за рударските области.

Потенцијално токсичните елементи бараат споредба со меѓународните стандарди (C3O, EU, холандски целни вредности) (Dutch standards, 2025; ESDAT, 2024; EU, 1998; USGS, 2024; WHO, 2024).

Табела 30 Описна статистика на примероци вода во 34 елементи (mg L-1) со ICP-MS

Table 30 Descriptive Statistics of water samples in 34 elements (mg L-1) with ICP-MS

	N	Min	Max	X	X(BC)	SE	V	SD	MED	P25	P75	A	E	CV (%)
Na	12	1310.00	5380.00	22840.00	1903.33	342.81	1410188.00	1187.51	1390.00	1362.50	2252.50	2.69	7.63	62.39
Li	12	1.00	3.00	16.00	1.33	0.19	0.42	0.65	1.00	1.00	1.75	1.93	3.17	48.85
Mg	12	29900.00	88500.00	764000.00	63666.67	3913.81	183815200.00	13557.84	64450.00	59400.00	69125.00	-0.98	3.89	21.30
Al	12	2.00	2200.00	2838.00	236.50	182.23	398484.60	631.26	20.00	4.25	46.00	3.24	10.74	266.92
Si	12	9300.00	53100.00	276600.00	23050.00	3231.20	125288200.00	11193.22	23550.00	13700.00	25450.00	1.72	4.76	48.56
K	12	80.00	1500.00	5540.00	461.67	145.09	252597.00	502.59	235.00	107.50	920.00	1.34	0.21	108.86
Ca	12	3900.00	17300.00	76100.00	6341.67	1089.37	14240830.00	3773.70	4800.00	4275.00	7750.00	2.58	7.29	59.51
Ti	12	1.30	9.60	39.70	3.31	0.82	8.02	2.83	1.80	1.55	4.80	1.60	1.29	85.61
V	12	1.00	3.90	23.60	1.97	0.27	0.84	0.92	1.70	1.13	2.63	0.87	0.09	46.72
Cr	12	1.10	67.00	97.90	8.16	5.41	351.11	18.74	1.90	1.50	3.10	3.34	11.31	229.68
Mn	12	0.10	355.00	412.50	34.38	29.38	10357.18	101.77	1.30	0.23	3.70	3.37	11.51	296.06
Fe	12	10.00	16400.00	19390.00	1615.83	1362.48	22276340.00	4719.78	25.00	10.00	72.50	3.31	11.16	292.10
Co	12	0.25	47.00	56.37	4.70	3.87	180.14	13.42	0.33	0.29	0.46	3.38	11.54	285.73
Ni	12	6.70	997.00	1511.00	125.92	80.64	78039.11	279.35	32.85	25.33	50.23	3.26	10.89	221.86
Cu	12	1.50	6.30	29.20	2.43	0.41	2.03	1.43	1.70	1.63	3.15	2.12	4.73	58.60
Zn	12	13.20	59.50	318.20	26.52	4.44	236.23	15.37	20.30	13.73	38.35	1.08	0.22	57.96
As	12	0.22	1.12	5.42	0.45	0.07	0.06	0.25	0.39	0.30	0.50	2.07	4.85	54.63
Rb	12	0.10	2.04	6.12	0.51	0.18	0.40	0.63	0.21	0.16	0.67	1.87	2.56	124.11
Sr	12	14.50	48.40	264.80	22.07	2.86	98.27	9.91	17.45	16.18	27.83	1.96	4.08	44.92
Y	12	0.03	1.04	1.98	0.17	0.08	0.08	0.28	0.07	0.05	0.08	3.15	10.17	172.20
Cd	12	0.01	0.11	0.30	0.03	0.01	0.00	0.03	0.02	0.01	0.03	2.83	8.62	113.78
Sb	12	0.06	3.64	6.59	0.55	0.28	0.96	0.98	0.27	0.19	0.41	3.38	11.58	178.47
Ba	12	5.20	20.90	119.10	9.93	1.60	30.75	5.55	7.30	6.15	14.70	1.23	-0.01	55.88
La	12	0.02	1.79	2.78	0.23	0.15	0.25	0.50	0.06	0.04	0.08	3.18	10.35	217.56
Ce	12	0.02	3.63	4.79	0.40	0.30	1.08	1.04	0.05	0.02	0.08	3.26	10.85	259.99
Pr	12	0.01	0.40	0.63	0.05	0.03	0.01	0.11	0.01	0.01	0.02	3.15	10.21	212.10

Nd	12	0.03	1.49	2.48	0.21	0.12	0.17	0.42	0.06	0.04	0.09	3.13	10.08	201.62
Sm	12	0.01	0.32	0.52	0.04	0.03	0.01	0.09	0.01	0.01	0.02	3.16	10.25	203.32
Eu	12	0.00	0.07	0.11	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	3.12	10.02	195.68
Gd	12	0.01	0.27	0.46	0.04	0.02	0.01	0.08	0.01	0.01	0.02	3.19	10.46	195.79
Dy	12	0.01	0.21	0.36	0.03	0.02	0.00	0.06	0.01	0.01	0.01	3.14	10.14	195.31
Pb	12	1.37	31.10	53.13	4.43	2.45	71.85	8.48	1.69	1.49	2.02	3.36	11.44	191.45
U	12	0.05	0.46	1.42	0.12	0.03	0.01	0.11	0.09	0.06	0.10	3.10	10.11	95.17
B	12	7.00	27.00	207.00	17.25	1.60	30.75	5.55	18.00	13.50	20.75	-0.22	0.06	32.15

N (Број на примероци), Миним (минимум), Минимум (минимум), X (Збир), X(BC) Аритметичка средина, SE (стандардна грешка), V (варијанса), SD (стандардна девијација), MED (средна), P25 (25 проценти), P75 (75 проценти), A (SkeGe), мекост (SkeGe) .

10.3.7 Корелациона анализа на тешки метали во примерок од вода

Табела 31 Пирсон корелација матрица за 17 елементи во примероци од вода ($p < 0.05$, $N = 12$)

Table 31 Pearson Correlation Matrix for 17 elements in water samples ($p < 0.05$, $N = 12$)

	Li	Mg	Al	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb
Li	1																
Mg	-0.13	1.00															
Al	0.47	0.11	1.00														
Ca	-0.50	-0.28	-0.11	1.00													
V	-0.51	-0.28	-0.09	1.00	1.00												
Cr	0.44	0.17	1.00	-0.11	-0.09	1.00											
Mn	0.39	0.16	0.99	-0.05	-0.02	1.00	1.00										
Fe	0.43	0.13	1.00	-0.09	-0.06	1.00	1.00	1.00									
Co	-0.41	-0.24	0.12	0.97	0.98	0.12	0.19	0.15	1.00								
Ni	0.45	0.12	1.00	-0.13	-0.10	1.00	0.99	1.00	0.11	1.00							
Cu	-0.50	-0.28	-0.08	1.00	1.00	-0.09	-0.02	-0.06	0.98	-0.10	1.00						

Zn	-0.03	0.05	0.38	0.06	0.08	0.39	0.40	0.39	0.16	0.41	0.08	1.00					
As	-0.52	-0.26	-0.12	0.99	0.99	-0.12	-0.05	-0.10	0.95	-0.13	0.98	0.09	1.00				
Sr	-0.51	-0.28	-0.11	1.00	1.00	-0.11	-0.04	-0.08	0.97	-0.12	1.00	0.07	0.98	1.00			
Cd	0.06	-0.11	0.70	0.60	0.62	0.70	0.74	0.72	0.77	0.69	0.62	0.26	0.59	0.61	1.00		
Ba	0.26	-0.36	0.59	0.49	0.49	0.57	0.59	0.59	0.59	0.57	0.49	0.33	0.53	0.47	0.81	1.00	
Pb	0.43	0.17	1.00	-0.12	-0.10	1.00	1.00	1.00	0.12	1.00	-0.09	0.38	-0.13	-0.12	0.69	0.56	1.00

Интерпретација на матрицата на корелација на главните елементи идентификувани во примероците на OCP-MS (Tokaloğlu et al., 2018).

Анализата на корелација матрица за елементи во трагови покажува јасни варијации во односите помеѓу елементите, како одраз на влијанието на различните геохемиски процеси и нивните извори.

Општо земено, идентификувани се два главни модели на однесување:

Значајна група на елементи претставува многу силни позитивни корелации, особено: Al, Cr, Mn, Fe, Ni и Pb ($r \approx 0,99-1,00$)

Ова покажува многу силна врска со литогените фази и примарните минерали, што сугерира контрола од геолошкиот состав на областа. Co, Ca, V, Cu, Sr and As ($r \approx 0.95-1.00$)

Оваа група покажува уште една силна врска, која може да биде поврзана со: карбонатните и оксидните фази или на антропогени извори (индустриска/рударска активност), Cd и Ba покажуваат умерени до силни корелации со горенаведените елементи што сугерираат мешавина на природни и антропогени влијанија.

Некои елементи, главно Li, Mg и делумно Zn, претставуваат негативни или многу слаби корелации со другите групи: Li со Ca, V, Cu, As, Sr ($r \approx -0,50$). Укажува различно геохемиско однесување и посебен извор. Mg со повеќето елементи ($r \approx -0,28$ до $-0,13$). Предлага влијание од различни минералошки процеси или различна мобилност во околината. Негативните корелации се генерално слаби, што укажува дека нема силен антагонизам, туку раздвојување на геохемиските извори.

Резултатите покажуваат дека: елементите се поделени во две главни геохемиски групи:

Литогена/ултрамафична група (Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Pb)

Карбонатна/антропогена група (Ca, V, Co, Cu, Sr, As)

Елементите како Cd и Ba одразуваат мешано влијание

Додека Li и Mg претставуваат независно однесување

Генерално, анализата потврдува дека хемискиот состав на примероците е контролиран од комбинација на природни (литолошки) фактори и антропогени влијанија, со силна доминација на позитивни корелации.

10.3.8 Фактор на контаминација (CF)

Факторот на контаминација (CF) се пресметува како сооднос на измерената концентрација со стандардната вредност: $CF = C_{\text{примерок}} / C_{\text{стандард}}$. Во овој контекст, $CF < 1$ укажува на усогласеност со стандардот, додека $CF \geq 1$ сигнализира надминување. Резултатите покажуваат јасен контраст помеѓу главните елементи како што се (на пример, Na, Li, Al) каде што воспоставените стандарди се многу ниски и произведуваат многу висок CF, и металите во трагови (на пр., Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, Ba, Pb) каде надминувањата се позначајни за интерпретација на животната средина (Elbagory et al., 2025; Esshaimi Mouhsine et al., 2012; Mollo et al., 2022).

Na беше претставено на сите места за земање примероци што го надминуваат стандардот ($CF \gg 1$), со повисоки вредности во W1. Овој резултат сугерира висока природна јонска минерализација на водата (или влијание на солите во минерализираните води), но треба да се забележи дека стандардот од 100 $\mu\text{g/L}$ за Na е исклучително низок за природните води, па затоа CF е многу висок.

Li - сите примероци го надминуваат стандардот исклучително (многу висок CF), особено W4 ($\text{Li}=3 \mu\text{g/L}$). Ова е типично за многу низок стандард и покажува дека Li е присутен на мерливи нивоа, но толкувањето на „контаминација“ треба да се прави со претпазливост.

Mg - повеќето примероци имаат $CF \geq 1$ што значи надминување, освен W4 (29.900 $\mu\text{g/L}$; $CF < 1$). Ова е во согласност со геогенската контрола од ултрамафичната серпентинска литологија, каде што Mg е обично високо во води.

Al - сите примероци го надминуваат стандардот, со многу јасно жариште во W6 (Al=2200 $\mu\text{g/L}$) и високи вредности исто така во W4. Овој модел укажува на присуство на суспендирани колоидни фази или истекување од глинени материјали со оксихидроксид, а W6 се појавува како критична точка за дискусија.

Табела 32 Фактор на контаминација (CF) и индекс на оптоварување на загадување (PLI) во примероци од вода – (µg/L)

Table 32 Contamination factor (CF) and pollution load index (PLI) in water samples – (µg/L)

	Na	Li	Mg	Al	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb	U	PLI
1	53.8	100	1.274	15	0.0865	0.031	3.2	0.105	0.1	0.0019	2.24	0.0165	0.8767	0.224	0.0121	0.2	0.8	1.91	0.0463	0.395595
2	25.3	200	1.77	8	0.0335	0.01	2.8	0.1	0.1333	0.0016	0.67	0.0085	0.4567	0.072	0.0075	0.2	0.34	1.83	0.0101	0.245069
3	13.7	100	1.268	40	0.0225	0.022	1.8	0.015	0.0333	0.0017	2.63	0.0075	0.46	0.096	0.0046	0.2	0.365	1.51	0.0083	0.213871
4	13.7	300	0.598	457	0.0405	0.017	11.4	2.265	9.0667	0.0301	21	0.0185	0.7733	0.082	0.0066	0.4	0.95	5.54	0.0067	0.793954
5	14.2	100	1.212	3	0.025	0.011	1.1	0.01	0.0333	0.0013	2.5	0.0085	0.44	0.05	0.0041	0.1	0.305	2.05	0.0064	0.157027
6	13.1	200	1.484	2200	0.0245	0.039	67	17.75	54.6667	0.235	99.7	0.0315	1.5467	0.078	0.0042	1.1	1.045	31.1	0.0076	1.775019
7	13.6	100	1.304	3	0.0195	0.012	1.3	0.005	0.0333	0.0014	3.35	0.0075	0.58	0.062	0.0036	0.1	0.26	1.48	0.0056	0.151546
8	13.2	100	1.372	2	0.023	0.024	2.3	0.005	0.0333	0.0013	5.31	0.0085	1.9833	0.1	0.0045	0.1	0.4	1.42	0.0105	0.191463
9	13.8	100	1.118	25	0.0195	0.01	1.4	0.02	0.0333	0.0017	4.16	0.009	1.31	0.044	0.0037	0.1	0.27	1.67	0.0053	0.191095
10	14	100	1.18	10	0.0235	0.016	1.8	0.03	0.0667	0.0016	3.22	0.0085	0.5567	0.058	0.0043	0.1	0.365	1.7	0.0088	0.203834
11	14.1	100	1.314	27	0.021	0.017	1.9	0.11	0.2667	0.0019	3.4	0.008	0.44	0.078	0.004	0.3	0.315	1.55	0.0104	0.264507
12	25.9	100	1.386	48	0.0415	0.027	1.9	0.21	0.1667	0.0024	2.92	0.0135	1.1833	0.14	0.0071	0.1	0.54	1.37	0.0155	0.345137
WHO				1								200	30					1		
ESADT	100	0.01								200	10					0.1			10	
Canada			50000		200000															
DUTCH						100	1	20	300					5	4000		20			

Cr - сите примероци го надминуваат стандардот ($CF > 1$), со максимум во W6 ($Cr=67 \mu g/L$) и високи вредности во W4. Овој резултат е многу важен за областа Голеш Фероникел бидејќи Cr е карактеристичен елемент на ултрамафиката; W6 покажува силно локално влијание.

Mn - силни ексцеси се појавуваат во W4 ($Mn=45,3 \mu g/L$) и особено во W6 ($Mn=355 \mu g/L$), додека другите примероци се $CF < 1$. Ова укажува на жариште контролирано со редокс услови и мобилизација на Mn во одредени точки (особено W6).

Fe - големи ексцеси се појавуваат во W4 ($Fe=2720 \mu g/L$) и исклучително во W6 ($Fe=16400 \mu g/L$). Останатите примероци се под стандардот. Ова е многу силен сигнал за локално влијание (истекување од области со оксидирани материјали, седименти богати со Fe или индустриско влијание) - W6 е критичната точка.

Co - ниту еден примерок не го надминува стандардот ($CF < 1$), иако Co се зголемува во W6 ($47 \mu g/L$). Ова сугерира дека Co, според овој стандард, не претставува надминување, но може да послужи како ко-индикатор со Ni/Cr за ултрамафичниот извор.

Никелот е еден од главните проблематични елементи: повеќето примероци имаат $CF \geq 1$, додека W6 ($Ni=997 \mu g/L$) и W4 ($Ni=210 \mu g/L$) претставуваат многу високи надминувања. W2 е единствениот случај под стандардот ($Ni=6,7$). Овој резултат е целосно усогласен со фероникелот, ултрамафичната зона, каде што Ni има силен геогенски извор и може да се засили со рударска активност.

Цинкот го надминува стандардот во W6, W8, W9 и W12, со максимум во W8 ($59,5 \mu g/L$) и W6 ($46,4 \mu g/L$). Овој модел сугерира локално влијание (често антропогено и индустриско) или транспорт на честички, покрај геогенската контрола.

Cd - само W6 ($Cd=0,11 \mu g/L$) малку го надминува стандардот; другите се подолу. Ова е локализиран сигнал и треба да се дискутира заедно со Zn/Pb во W6 како точка со најсилно влијание.

Ва е главно под стандардот, но W6 (20,9 $\mu\text{g/L}$) малку го надминува ($\text{CF} \geq 1$). Ова ја зајакнува идејата за W6 како жариште.

Pb - сите примероци го надминуваат стандардот ($\text{CF} > 1$), со многу висок максимум во W6 ($\text{Pb}=31,1 \mu\text{g/L}$) и зголемена вредност исто така во W4 (5,54 $\mu\text{g/L}$). Оловото, поради неговата често антропогена природа (индустриска емисија/транспорт на честички), треба да се третира како клучен индикатор за индустрискиот притисок, особено во W6.

Бидејќи Cu, Sr, Ca, U и V не го надминуваат стандардот ($\text{CF} < 1$), сите примероци се многу под стандардот.

Индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) беше пресметан за да обезбеди интегрирана проценка на севкупниот квалитет на водата со комбинирање на придонесот за контаминација на сите анализирани елементи во единствен квантитативен индикатор. За разлика од индивидуалните фактори на контаминација (CFs), кои го проценуваат секој елемент одделно, PLI го одразува кумулативниот еколошки притисок на секое место за земање примероци (Pedrozo-Acuña et al., 2025).

Пресметаните вредности на PLI покажуваат јасна просторна варијабилност меѓу местата за земање примероци, што покажува дека контаминацијата во истражуваниот воден систем не е рамномерно распределена.

Повеќето точки за земање примероци покажуваат вредности на PLI блиски или малку над единството, што сугерира дека квалитетот на водата е генерално под влијание на природните позадински геохемиски услови поврзани со ултрамафичната литологија, наместо од широко распространетата антропогена контаминација. Овие локалитети одразуваат релативно стабилни хидрохемиски услови во кои доминираат процесите на интеракција вода-карпа.

Сепак, значително повисоки вредности на PLI беа забележани на местата за земање примероци W4 и особено W6, идентификувајќи ги овие локации како главни жаришта за загадување во областа на проучување. Зголемувањето на PLI на овие локации главно произлегува од високите фактори на загадување на

Ni, Cr, Mn, Fe и Pb, кои заедно го зголемуваат целокупното оптоварување со загадување.

Проценката на PLI потврдува дека загадувањето во проучуваните води главно се јавува како локализирани области на загадување, а не како регионална деградација. Додека природните геолошки услови објаснуваат високи концентрации на Ni, Cr и сродните преодни метали, истовременото зголемување на Pb, Zn и Cd на одредени локации сугерира дополнително индустриско влијание.

Следствено, истражуваниот воден систем може генерално да се класифицира како незагаден до умерено загаден, со еколошки ризик концентриран во близина на областите погодени од рударските операции.

10.3.9 Факторска анализа

Табела 33 Факторска анализа на примероците на Eater (F1-F4), (≥ 0.50)

Table 33 Factor Analysis of Eater samples (F1–F4), (≥ 0.50)

Element	F1	F2	F3	F4
As	-0.081	-0.088	0.8	0.285
B	-0.171	0.333	0.131	-0.879
Ba	-0.387	-0.896	0.194	0.019
Cd	-1	-0.081	-0.111	0.038
Co	-0.44	-0.877	0.088	-0.015
Cr	-0.927	-0.394	0.059	0.013
Cu	-0.682	-0.722	-0.098	0.028
Fe	-0.33	0.268	0.283	0.766
Mn	-0.45	-0.702	-0.16	0.122
Mo	-0.882	-0.467	0.06	0.019
Ni	0.301	-0.162	0.834	-0.19
Pb	-0.9	-0.465	-0.001	0.047
Sr	-0.702	0.671	0.048	-0.086
Tl	-0.996	0.09	-0.135	0.033

V	0.009	-1.001	0.097	0.079
Zn	-0.996	-0.177	-0.032	0.016

Интерпретација на Факторска анализа на елементите на површинската вода

Факторската анализа даде четири главни фактори (F1-F4), кои претставуваат различни геохемиски и антропогени процеси кои ја контролираат дистрибуцијата на елементите во површинските води. Толкувањето на секој елемент според неговото доминантно факторско оптоварување е претставено подолу.

Факторот 1 се карактеризира со силни негативни оптоварувања на Cd, Cr, Cu, Mo, Pb, Tl и Zn, што укажува на доминантно антропогено потекло главно поврзано со рударски и металуршки активности.

Кадмиумот покажува најсилно оптоварување во рамките на F1, што сугерира дека неговото присуство во површинските води главно е контролирано од индустриските емисии и истекувањето на рударскиот отпад. Екстремно високото оптоварување го потврдува Cd како еден од најчувствителните показатели за антропогеното загадување.

Хромот исто така покажува многу силна поврзаност со F1, што ја одразува интензивната интеракција помеѓу ултрамафичните геолошки формации и рударските активности. Иако хромот може да се најде природно во серпентинитите, неговото збогатување со вода укажува на зголемена мобилизација со индустриски нарушувања.

Бакарот покажува значително оптоварување во рамките на истиот фактор, што сугерира комбиниран придонес од остатоците од преработка на рудата и антропогените патеки на испуштање.

Молибденот следи слично однесување, што укажува на ослободување од металуршките процеси и ерозија на минерализираните области погодени од експлоатација на рударството.

Оловото покажува изразено оптоварување во F1, потврдувајќи ја широко распространетата антропогена контаминација. Неговата дистрибуција сугерира

атмосферско таложење, влијание на индустриски отпад и површинско истекување кое ги транспортира контаминираниите честички во водните системи.

Талиумот и цинкот исто така силно се оптоваруваат на овој фактор, истакнувајќи го нивното заедничко потекло од индустриските активности поврзани со руда. Истовременото збогатување на овие елементи укажува на загадување кое произлегува од рударскиот отпад и од операциите на топење.

Генерално, Фактор 1 јасно претставува индустриско и рударско загадување, контролирајќи ја просторната варијабилност на токсичните метали во испитуваните површински води.

Факторот 2 главно се одредува со високи оптоварувања на Ba, Co, Mn и V, што укажува на доминација на природните геолошки извори.

Бариумот покажува силна поврзаност со F2, што укажува на растворање на карпите домаќини и минерални матрици како главен извор наместо антропоген влез. Кобалтот покажува значително оптоварување во рамките на овој фактор, како одраз на неговото геогенско потекло поврзано со ултрамафични и мафични литологии вообичаено збогатени со преодни метали.

Манганот е исто така силно натоварен во F2, што укажува на контрола со природните атмосферски процеси и растворање на минерали чувствителни на редокс во околните седименти и геолошки формации.

Ванадиумот има најголемо оптоварување во овој фактор, потврдувајќи го неговото литогенско потекло кое произлегува од составот на матичната карпа. Поврзаноста помеѓу V и другите преодни метали сугерира заеднички минералошки извори.

Така, Фактор 2 го претставува природниот литолошки придонес, одразувајќи ги позадинските геохемиски услови на подрачјето на студијата.

Во факторот 3 доминираат арсен (As) и никел (Ni), што укажува на процеси поврзани со мобилноста на елементите во водната средина.

Арсенот покажува силен позитивен полнеж во рамките на F3, што сугерира дека неговото присуство е главно контролирано со растворање, реакции на адсорпција-десорпција и процеси на интеракција подземна вода-површинска вода, наместо директно индустриско испуштање.

Никелот покажува слично високо полнење, што укажува на зголемена растворливост и транспорт под преовладувачките хидрохемиски услови. Со оглед на ултрамафичната геологија на регионот, подвижноста на Ni се чини дека е контролирана со механизми за интеракција вода-карпа.

Затоа, Фактор 3 го одразува хидрогеохемискиот транспорт и мобилноста на елементите, регулирајќи го однесувањето на растворените метали во површинските води.

Факторот 4 е главно поврзан со Fe и B, што укажува на физичко-хемиски процеси поврзани со реакции на редокс и растворање на минерали.

Железото покажува силно оптоварување во F4, што сугерира дека неговата дистрибуција е под влијание на редокс флуктуации кои го контролираат врнежите и растворањето на железните оксиди и хидроксиди. Овие процеси силно ја регулираат мобилноста на придружните елементи во трагови.

Борот, исто така, значително се оптоварува во рамките на овој фактор, што укажува на придонес од интеракцијата вода-карпа, можното хидротермално влијание и растворањето на минералите што содржат бор.

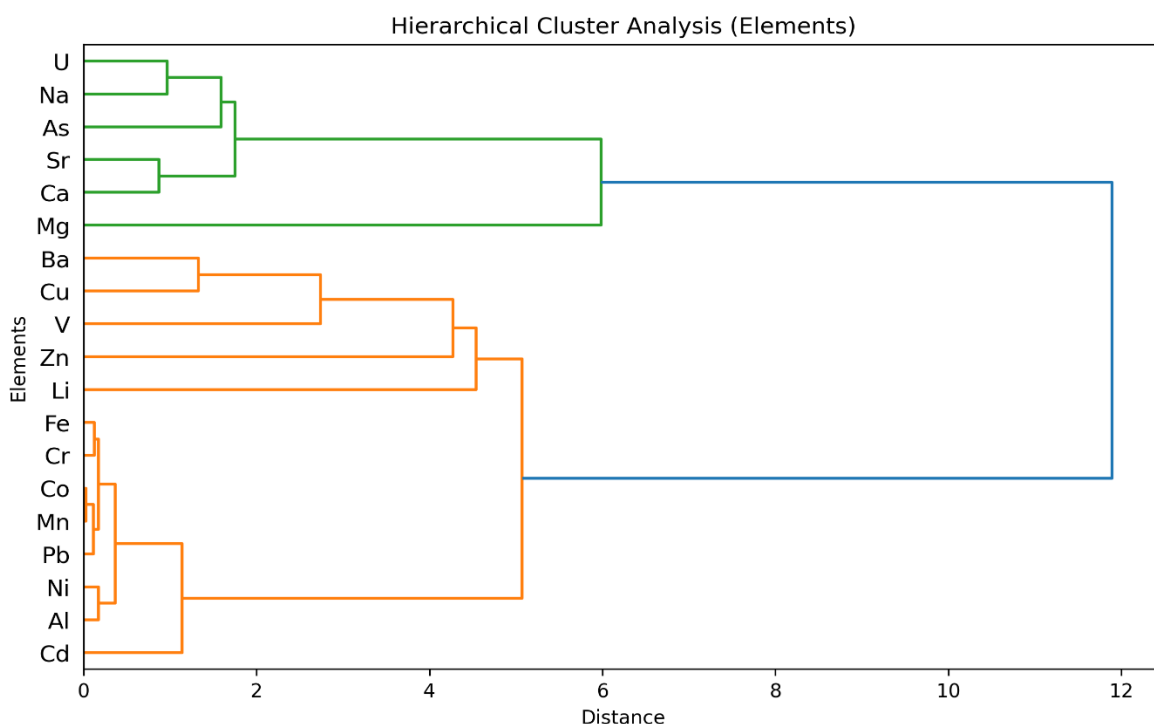
Следствено, Фактор 4 претставува геохемиски процеси контролирани со редокс, кои влијаат на ослободувањето и трансформацијата на елементите во водни средини. Факторската анализа покажува дека хемијата на површинските води е управувана од комбинација на антропогени и природни механизми. Рударските и индустриските активности го сочинуваат доминантниот извор на загадување (F1), додека условите на геолошката позадина (F2), хидрогеохемиската мобилност (F3) и процесите на растворање контролирани со редокс (F4) колективно ја регулираат дистрибуцијата на елементите.

Соживот на антропогени метали како Cd, Pb, Zn и Cr со литогени елементи ја нагласува сложената интеракција помеѓу природната геологија и човековата активност во обликувањето на квалитетот на водата во истражуваната област (Nadjet et al., 2025; M. Wang et al., 2025).

10.3.10 Кластер

Хиерархиска кластерска анализа (HCA) беше применета на Слика 27 за да се проценат сличностите помеѓу главните, траги и потенцијално токсични елементи во примероците на вода.

Првите доминантни групи од групата Na, Mg, Ca, K и Al, кои ги претставуваат главните јони контролирани главно со природни геохемиски процеси. Нивната силна поврзаност укажува на растворање на силикатни и ултрамафични карпи, кои ја сочинуваат геолошката позадина на масивот Голеш. Втората добро дефинирана група вклучува Fe, Mn, Cr, Ni, Co и V, елементи широко признати како карактеристични компоненти на ултрабазичната литологија и зоните на минерализација на Fe-Ni. Силната поврзаност помеѓу хромот и никелот укажува на заедничко потекло поврзано со ерозијата на силикатни руди што содржат никел и отпадот од рударството.



Слика 27 Хиерархиска кластерска анализа на примероци од вода

Figure 27 Hierarchical cluster analysis of water samples

Нивната поврзаност со железо и манган дополнително укажува на процесите на адсорпција и ко-таложее контролирани од Fe-Mn оксидхидрокси, кои играат клучна улога во регулирањето на мобилноста на металите во водните системи. Ова кластерирање потврдува дека природното геолошко збогатување е значително засилено со историските активности за рударство и преработка на руда.

Друг важен кластер е формиран од Cu, Zn, Pb, Cd и As, кои претставуваат еколошки чувствителни метали во трагови, обично поврзани со антропогено загадување. Блиската врска помеѓу овие елементи сугерира заеднички транспортни патишта поврзани со индустриски емисии, дисперзија на отпад, атмосферско таложее и површинско истекување од металуршки операции. Особено силното групирање помеѓу Pb и Cd укажува на слично однесување на загадувањето и механизми на акумулација, како одраз на влезовите од

индустрискиот отпад и секундарната ремобилизација од контаминирани почви и седименти.

Посебна подгрупа составена од Sr, Ba и U покажува мешана хидрогеохемиска контрола. Овие елементи обично се под влијание на процесите на растворање на минералите и подземните придонеси, што укажува на интеракција помеѓу површинските води и подлабоките геохемиски резервоари. Нивното средно растојание на акумулација подразбира и литолошко потекло и секундарна мобилизација при променливи физичко-хемиски услови. Свкупно, дендрограмот потврдува дека хемијата на површинските води во истражуваната област е водена од три меѓусебно поврзани контроли на животната средина, влијанието на литогената позадина, добиена од ерозијата на ултрамафичните и силикатни карпи, рударските и металуршките активности, подобрувањето на мобилизацијата на транзиционите и токсичните метали во рамките на регулацијата на хидрохемискиот транспорт и воден систем (Barandovski et al., 2020; Ontiveros-Capurata et al., 2025).

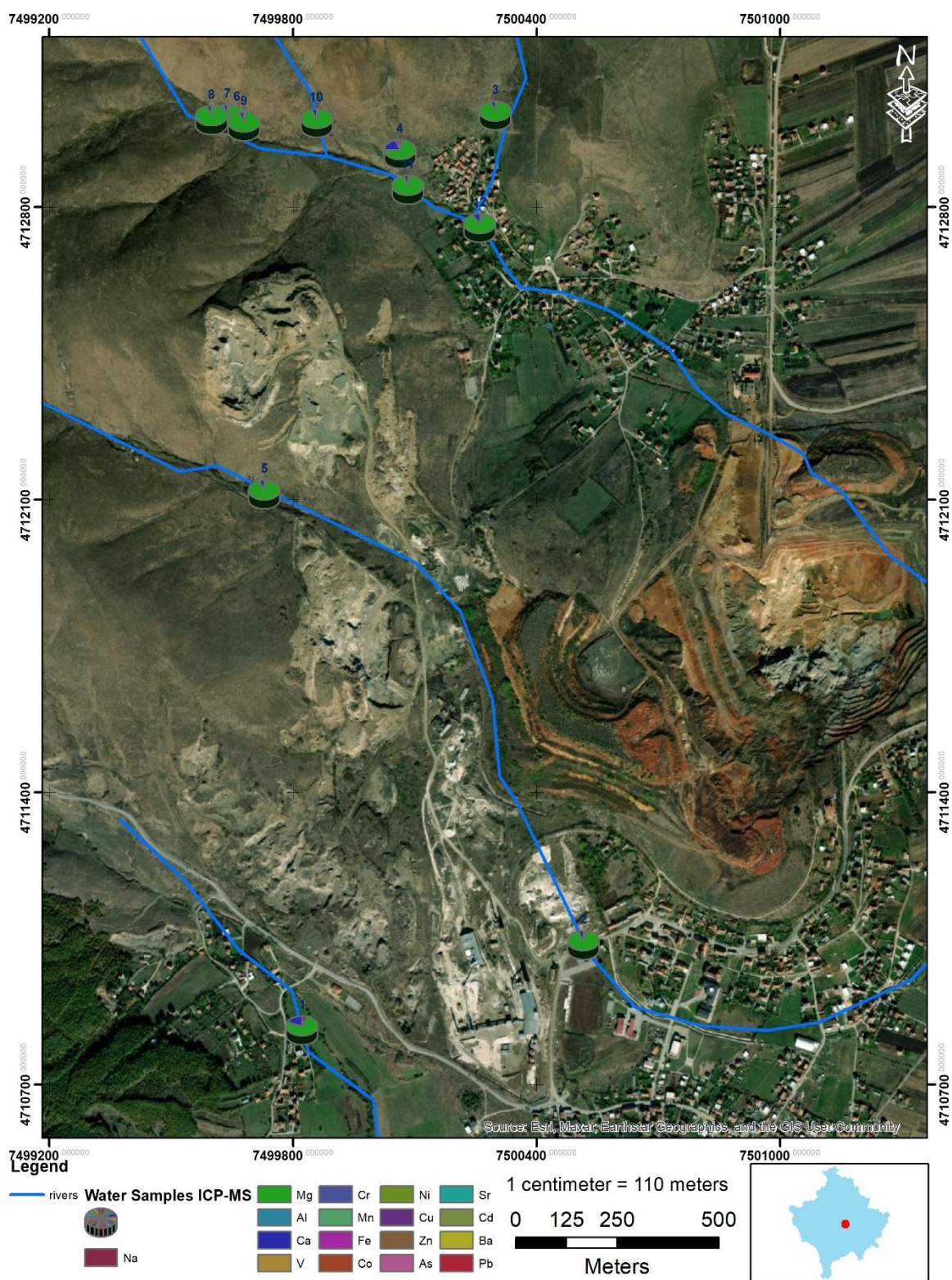
Слика 28 подолу ја илустрира просторната дистрибуција на 12 локации за земање мостри вода долж речната мрежа во регионот Голеш, прекриени на сателитска снимка. Секоја точка на земање примероци е претставена со пита шема која ги прикажува релативните концентрации на избраните елементи (Mg, Cr, Ni, Sr, Al, Mn, Cu, Cd, Ca, Fe, Zn, Ba, V, Co, As, Pb и Na) утврдени со ICP-MS анализа.

Местата за земање мостри се стратешки позиционирани долж површинските водотеци за да се долови влијанието на природните геолошки услови и низводно антропогени активности, особено рударските операции. Просторната распределба открива варијации во елементарниот состав долж насоката на протокот, што укажува на процеси како што се разредување, дисперзија и можна акумулација на елементи.

Повисоки релативни концентрации на одредени елементи се забележани во местата за земање мостри лоцирани во близина или низводно од рударската област, што укажува на влијанието на активностите поврзани со рударството,

вклучувајќи истекување, лужење и транспорт на честички богати со метал. Спротивно на тоа, горните локации генерално ги рефлектираат основните геохемиски услови со помала варијабилност во елементарниот состав.

Порамнувањето на точките за земање примероци долж речната мрежа обезбедува вреден увид во транспортните патишта и однесувањето на елементите во водениот систем во животната средина. Овие резултати придонесуваат за сеопфатна проценка на квалитетот на водата и идентификација на потенцијални извори на контаминација во регионот Голеш.



Слика 28 Просторна расподелба на земање примероци на вода (ICP-MS)

Figure 28 Spatial Distribution of Water Sampling (ICP-MS)

10.3.11 Статистичка интерпретација

Статистичката анализа на примероците од почва анализирани од ICP-MS покажува дека во геохемискиот состав на областа Голеш доминираат главните литогени елементи, особено Fe, Al, Mg и Ca, кои претставуваат повисоки просечни вредности и демонстрираат силна контрола врз хемискиот состав на почвата. Особено, високите просечни вредности на Fe (40749,62 mg/kg), Al (26890,93 mg/kg) и Mg (20111,47 mg/kg) јасно укажуваат дека почвата е развиена на серпентинитски и ултрамафични литологии, каде што овие елементи го сочинуваат природниот опис на геохемиската средина.

За елементите во трагови, концентрациите на Ni и Cr се меѓу најважните од статистичка и еколошка гледна точка. Просекот на Ni (1129,81 mg/kg) и Cr (368,29 mg/kg), заедно со многу високите максимални вредности на Ni (14602 mg/kg) и Cr (3224,5 mg/kg), укажуваат не само на природното влијание на ултрамафичните формации, туку и на присуството на многу изразени локални аномалии. Овие статистички крајности сугерираат дека дистрибуцијата на овие елементи не е хомогена и дека има одредени точки каде збогатувањето е исклучително, што може да се поврзе со природната минерализација, но и со влијанието на историските рударски и индустриски активности.

Од гледна точка на статистичката дистрибуција, присуството на големи разлики помеѓу минималната, максималната, средната и медијаната укажува дека за некои одредени елементи дистрибуцијата не е нормална, туку искривена од високи екстремни вредности. Тоа значи дека на некои локации има геохемиски жаришта, каде концентрациите значително ги надминуваат вообичаените нивоа на областа. Во овој контекст, употребата на геометриска средина, медијана и перцентилен е важна, бидејќи дава пореална слика за распределбата отколку само аритметичката средина.

Потенцијално токсичните елементи како што се Pb, Zn, Cu и Cd имаат пониски просеци од Ni и Cr, но релативно високи максимални вредности во некои примероци. Ова укажува на хетерогена дистрибуција и сугерира дека нивниот

извор е повеќе локален отколку регионален. Во статистичкото толкување, ова е типичен знак за антропогено влијание: елементите не следат униформа литолошка шема, но покажуваат изолирани зголемувања во близина на индустриските области, транспортните патишта и областите за обработка.

Анализа на EF во почвата според податоците, Ni е најконзистентно збогатен елемент, со средна вредност од околу 34,32, што го става во категоријата многу високо збогатување. Ова укажува дека никелот е најкарактеристичниот елемент на областа и доминира во геохемиското оптоварување на почвата. На ултрамафичен терен тоа е очекувано, но таквите високи вредности укажуваат дека покрај природното потекло, има и засилување со рударска активност.

Значи, од статистичка гледна точка, почвата на областа Голеш се карактеризира со: силна доминација на геогени елементи, многу голема варијабилност за Ni и Cr, нехомогена дистрибуција за Pb, Zn и Cu, јасна комбинација на природни и антропогени фактори.

Резултатите од почвата анализирани со ICP-OES ја зајакнуваат шемата забележана со ICP-MS. Дури и во овие податоци, факторската анализа ги подели елементите на четири главни фактори. Фактор 1, составен од Ni, Cr, Co, Fe и V, јасно ја претставува геогенската компонента и ултрамафичниот потпис на теренот. Ова укажува дека овие елементи се појавуваат статистички, бидејќи потекнуваат од истиот геолошки супстрат.

Во статистичкото толкување, тоа значи дека високата коваријанса помеѓу овие елементи не е случајна, туку ја одразува литолошката контрола. Кога елементите се групирани во ист фактор, тоа покажува дека тие имаат заеднички извор или заеднички процеси на мобилизација. Во случајот со Голеш, ова е многу силен аргумент дека загадувањето не може да се толкува само како индустриско, бидејќи голем дел од концентрациите се поврзани со самата природа на ултрамафичните карпи.

Други фактори, особено оние кои вклучуваат Pb, Zn, Ba, Na и некои елементи со понеправилна дистрибуција, покажуваат дека не целата варијанса се објаснува со литологија. Токму овие секундарни фактори се толкуваат како

влијание на антропогените процеси, како што се индустриската прашина, транспортот на минерали и локалното таложење. Затоа, интерпретацијата на почвата со ICP-OES треба да нагласи дека: главен фактор е геолошкиот, секундарните фактори претставуваат локално зголемено загадување, нивната мешавина ја произведува вистинската дистрибуција на елементите на теренот. Мововите анализирани со ICP-OES се како индикатори за атмосферско таложење, а не како директен одраз на составот на почвата. Во овој случај, варијабилноста на елементите не ја одразува само литологијата, туку особено интензитетот на воздушниот транспорт на метални честички и близината до изворите на емисија. Структурата на податоците ја става оваа база на податоци во анализите CF, Factor Analysis, Cluster и EF за мов, што значи дека толкувањето е фокусирано на атмосферското оптоварување и неговото потекло.

Доколку некои елементи како Pb, Cd, Zn, Cu покажуваат поголема варијабилност и изразено збогатување кај мововите, тоа укажува на локално загадување на воздухот од индустриско потекло. Елементите како Ni, Cr и Fe може да рефлектираат мешан извор, од една страна природната прашина на ултрамафичните карпи, а од друга страна честичките ослободени од активностите за рударство и обработка. Ова значи дека мовот не само што укажува на присуство на метал, туку и на механизмот на неговата дистрибуција, односно атмосферско таложење.

Статистички, ако некои елементи имаат порамномерна дистрибуција во мов, тие можат да се поврзат со регионалната позадина, додека елементите со врвни вредности и висока варијабилност се поверојатно да се поврзат со извори или области изложени на индустриска прашина. Ова ги прави податоците за мов многу важни за да се разликува атмосферското загадување од чисто копненото загадување.

Податоците од Мос анализирани со ICP-MS даваат најсилен доказ за атмосферското загадување во областа. Според резултатите, резултатите од Igeo покажуваат многу високо или екстремно збогатување за некои елементи, особено за Ni, Bi, Tl, Cd и Mo, додека Pb претставува умерено загадување, а Cr претставува мешано природно и антропогено влијание. Ова е многу силна

статистичка интерпретација, бидејќи I_{geo} ги споредува реалните вредности со референтната позадина и јасно го покажува отстапувањето од природните услови.

Фактот дека Ni има $I_{geo} > 6$ укажува на екстремно загадување во мов. Ова е многу важно, бидејќи во мов не зборуваме само за висока природна содржина, туку за материјал депониран од атмосферата. Затоа, Ni во овој случај се толкува како силен показател за комбинацијата на ултрамафичната минерализација со емисиите од активноста на фероникелот. Истата логика важи и за Cd, Tl, Bi и Mo, кои се повеќе поврзани со индустриски процеси, согорување, металуршка прашина и долгорочен атмосферски транспорт.

Во статистичкото толкување треба да се каже дека: мововите функционираат како многу ефикасни биоиндикатори на воздухот, елементите со многу висока I_{geo} укажуваат на вистинско индустриско влијание, нивната дистрибуција ја поддржува идејата дека атмосферското таложење е главниот механизам на загадување.

Во водата што ја анализира ICP-OES, податоците покажуваат дека во редоследот на концентрација доминираат Mg, Ca, Na и K, кои се макроеlementи типични за водите кои циркулираат на ултрамафни и јаглородни терени. Ова значи дека, статистички, водата главно се контролира со интеракција вода-карпа и со природни процеси на растворање на минерали.

Меѓутоа, толкувањето не треба да застане на макроеlementите. Кластерската анализа покажува посебна група составена од Cr, Co, Cd, Pb, Cu, Zn и Mo, што се толкува како знак за заедничко антропогено влијание. Статистички, оваа групација е многу значајна, бидејќи покажува дека овие метали не се движат самостојно, туку имаат слично однесување и најверојатно заеднички извор: рударство, металуршки активности и индустриски емисии.

Друга подгрупа, со Mg, V и Fe, повеќе го одразува влијанието на ултрамафичните формации. Ова покажува дека не сите метали во водата се индустриско загадување, некои од нив се резултат на природно лужење на теренот. Додека елементите како As, B, Ni и Be остануваат поодделени во

кластерот, што укажува на мешано геогенско и антропогено однесување и повеќе различна мобилност во системот на вода.

Просторното толкување на водата според податоците покажува дека локациите во близина и под рударското подрачје имаат повисоки проценти на Fe, Mn, Ni и Cr, што укажува на активна мобилизација и транспорт на елементите преку површинското истекување. Додека во деловите возводно, концентрациите се помали и порамномерни, што ги претставува основните геохемиски услови. Ова е многу важен статистички тест за хидролошките влијанија врз дистрибуцијата на металите.

Резултатите од водата со ICP-MS даваат почувствителна слика за елементите и нивните флукуации. Врз основа на податоците, се забележува дека Na има средна вредност од 22.840 со многу широк опсег и $CV = 62\%$, што укажува на висока варијабилност и хетерогени извори. Mg има многу висока средна вредност (76.400) и $CV = 21\%$, што укажува на порамномерна дистрибуција и главно геогенско потекло. Додека Al има средна вредност од 2.838 и $CV = 266\%$, што укажува на екстремна варијабилност и присуство на некои многу богати точки.

Статистички, тоа значи: Mg ја претставува најстабилната литолошка компонента на водата, Na е под влијание на локалната хетерогеност и процесите на растворање/проток, Al укажува на локални настани, суспендиран талог или влијание на специфични процеси на мобилизација.

Позитивната асиметрија за некои елементи покажува дека мал број примероци со многу високи концентрации ја зголемуваат средната вредност. Ова е типично за еколошки системи каде што загадувањето не е униформно, туку концентрирано на неколку места. Во овој случај, најдоброто толкување е дека водата на Голеш е контролирана од два главни механизми: природната ултрамафична позадина и локални влезови од рударски и индустриски активности.

11 НАОДИ

Резултатите од ова истражување јасно покажуваат дека рударската област Голеш Фе-Ни претставува комплексен еколошки систем под влијание и на природните геолошки услови и на долгорочните антропогени активности.

Статистичката анализа на примероците од почвата откри значително зголемени концентрации на никел (Ni), хром (Cr), кобалт (Co) и железо (Fe), кои се карактеристични елементи на ултрамафичната литологија. Овие покачени вредности ја потврдуваат силната геогенска заднина на истражуваната област. Сепак, присуството на повисоки концентрации во близина на индустриските зони укажува на дополнителен антропоген придонес поврзан со рударските и металуршките активности.

Анализата на корелација покажа силни позитивни врски помеѓу Ni, Cr, Co и Fe, што укажува на заедничко потекло првенствено поврзано со ултрамафичните карпи. Спротивно на тоа, елементите како Pb, Zn и Cu покажаа послаби корелации, што укажува на нивното антропогено потекло од индустриските емисии, сообраќајот и активностите поврзани со горивото.

Факторската анализа идентификуваше неколку геохемиски асоцијации. Во првиот фактор доминираат Ni, Cr, Co и Fe, кои ја претставуваат геогенската компонента поврзана со ултрамафичните карпи. Вториот фактор ги вклучува Pb, Zn и Cu, кои се поврзани со антропогени извори. Дополнителни фактори одразуваат мешани влијанија, вклучувајќи атмосферско таложење и површински процеси.

Кластерската анализа дополнително го потврди групирањето на елементите според нивното потекло, јасно одвојувајќи ги геогените и антропогените компоненти. Ова го поддржува толкувањето на повеќе извори на загадување во областа на проучување.

Резултатите од факторот на контаминација (CF) и индексот на геоакумулација (Igeo) укажуваат на умерени до високи нивоа на контаминација за Ni и Cr во почвите, особено во близина на рударските области. Вредностите на факторот

на збогатување (EF) потврдуваат значително антропогено збогатување за Pb, Zn и Cu.

Анализата на мов покажа дека атмосферското таложење игра важна улога во дистрибуцијата на тешки метали. Високата акумулација на метали во примероците од мов во близина на индустриските области го потврдува влијанието на честичките во воздухот генерирани од активностите за рударство и преработка.

Анализата на водата покажа променливи концентрации на метали во зависност од локацијата и хидролошките услови. Површинските води во близина на индустриските области покажаа покачени нивоа на метали, што укажува на контаминација од истекување и отпадни материјали. Сепак, на подалечни локации, концентрациите на метали беа пониски, што одразува намалено антропогено влијание.

Севкупно, наодите покажуваат дека дистрибуцијата на тешките метали во областа Голеш е контролирана од: геолошка позадина (ултрамафни карпи), рударски и индустриски активности, атмосферско таложење, хидролошки транспортни процеси.

12 ЗАКЛУЧОЦИ

Ова истражување претставува интегрирана проценка на дистрибуцијата на тешки метали во почвата, водата и атмосферските биомонитори (мовови) во областа Голеш, регион со изразен ултрамафичен состав и интензивна рударска активност. Резултатите добиени преку лабораториски анализи (ICP-MS и ICP-OES), поддржани со напредни статистички анализи, покажуваат дека еколошкиот систем на оваа област е контролиран од интеракцијата на геогени и антропогени фактори.

Толкувањето на податоците потврдува дека распределбата на елементите не е хомогена, туку е под влијание на литологијата, индустриските активности, атмосферскиот транспорт и хидролошките процеси. Ова ја прави областа Голеш комплексен еколошки систем со карактеристики на жариште на загадување.

Резултатите од анализите на почвата покажуваат дека високите концентрации на елементи како што се Ni, Cr, Co и Fe се главно поврзани со ултрамафичниот состав на теренот, одразувајќи ја силната геогена позадина. Средните и максималните вредности на овие елементи се значително високи и покажуваат нееднаква дистрибуција, со присуство на многу изразени локални аномалии.

Статистичката анализа, вклучително и факторската и кластерската анализа, идентификуваше групи на елементи поврзани со заедничко потекло. Елементите Ni–Cr–Co–Fe формираат типична геогена група, додека елементите Pb, Zn и Cu претставуваат похетерогена дистрибуција и се поврзани со антропогени извори, како што се рударски активности, преработка на минерали и сообраќај.

Индексите на загадување (CF, EF и I_{geo}) покажуваат дека некои елементи, особено Ni и Cr, достигнуваат умерени до високи нивоа на загадување, додека елементите Pb и Zn покажуваат изразено збогатување во одредени области. Тоа потврдува дека покрај природното влијание има и значајна антропогена компонента во дистрибуцијата на металите во почвата.

Анализата на мовот ја потврдува нивната улога како биоиндикатори на атмосферското загадување. Високите концентрации на елементи како што се Pb, Cd, Zn и Cu во примероците од мов укажуваат на директно таложење на метални честички од атмосферата, особено во области во близина на индустриски активности.

Резултатите од ICP-MS, поддржани од индексот на геоаккумуляција (Igeo), покажуваат многу високо до екстремно збогатување за елементи како што се Ni, Cd, Ti и Mo, демонстрирајќи силно антропогено влијание и атмосферски транспорт на загадувачи. Додека елементите како Ni и Cr, исто така, го одразуваат влијанието на геолошката подлога, нивната дистрибуција во мов ја потврдува вклученоста на процесите на таложење од воздухот.

Овие резултати покажуваат дека атмосферското загадување е еден од главните механизми за дистрибуција на метали во областа на проучување и дека мововите претставуваат сигурна алатка за негово следење.

Анализата на водата покажува дека во хемискиот состав доминираат макроелементи како што се Mg, Ca, Na и K, кои ја рефлектираат интеракцијата вода-карпа и геолошкиот состав на областа. Сепак, присуството на елементи како Ni, Cr, Fe, Mn, Pb и Zn на некои локации укажува на значително влијание од рударските активности и процесите на лужење.

Статистичките и кластерските анализи покажуваат дека некои елементи формираат групи со заедничко антропогено потекло, што докажува дека загадувањето не е само природно, туку и резултат на индустриски активности и транспорт на материјали.

Просторната дистрибуција на елементите покажува дека најголемите концентрации се наоѓаат во областите во близина на изворите на загадување и покрај водотеците, што ја потврдува улогата на хидролошките процеси во транспортот на металите.

Резултатите од ова истражување покажуваат дека, во повеќето примероци, концентрациите на елементите остануваат во прифатливи граници, но на некои

локации забележани се зголемени концентрации кои можат да претставуваат потенцијален ризик доколку водата се користи за потрошувачка без третман.

Високата статистичка варијабилност и присуството на високи локални вредности укажуваат на потребата од континуирано следење и внимателна проценка на квалитетот на водата, особено во областите во близина на рударски и индустриски активности.

Врз основа на сите резултати од ова истражување, може да се заклучи дека областа Голеш претставува средина со висока чувствителност на загадување со тешки метали. Интеракцијата на природните и антропогените фактори создава услови за долгорочна акумулација на елементи во почвата, водата и атмосферата.

Почвите претставуваат силна геогена подлога со локални антропогени прекривки, мововите потврдуваат активно атмосферско загадување, додека водата покажува мешано литолошко и индустриско влијание.

Оваа студија претставува важен научен придонес во областа на геохемијата на животната средина и обезбедува солидна основа за проценка на ризикот и развој на еколошка политика во Косово и слични рударски региони.

13 РЕФЕРЕНЦИ

- Actalabs. (2025). WATER ANALYSIS. In *Canada*.
- Afrim Koliqi, Nurten Deva, & Albana Koliqi. (2016). Geological Premises for the Finding of Silicate Fe-Ni Mineral Deposits in Mitrovica Region Locality Bajaska. *Journal of International Environmental Application and Science*, 11(2), 186–188.
- Afrim Koloqi, Nurten Deva, & Albana Koliqi. (2016). Geochemical Analyses in Mineral Deposits " Çikatova e Vjeter " in Drenas Area-Kosovo. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 5(5), 59–62.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12–13), 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Alina Kabata-Pendias, A. B. M. (2007). Soils. *Trace Elements from Soil to Human*, 9–38. https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1_3
- Alloway, B. J. (Ed.). (2013). *Heavy Metals in Soils* (Vol. 22). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Alomary, A. A., & Belhadj, S. (2007). Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environmental Monitoring and Assessment*, 135(1–3), 265–280. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9648-8>
- Anna Maria Sulej-Suchomska, Żaneta Polkowska, & Jacek Namieśnik. (2012). Contaminants in Airport Runoff Water in the Vicinities of Two International Airports in Poland Introduction. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(3), 725–739.
- Arias-Navarro, C., Vidojević, D., Zdruli, P., Yunta Mezquita, F., Jones, A., & Wojda, P. (2024). *Soil pollution in the Western Balkans*.
- Azizov, K., & Beketov, A. (2025). The impact of traffic intensity and the share of heavy vehicles on air pollution levels on multi-lane urban streets. *Международный*

Научный Журнал «Инженер», 3(2), 67–70. <https://doi.org/10.56143/engineer-tstu.v3i2.66>

Bačeva, K., Stafilov, T., Šajn, R., Tănăselia, C., & Makreski, P. (2014). Distribution of chemical elements in soils and stream sediments in the area of abandoned Sb–As–Ti Allchar mine, Republic of Macedonia. *Environmental Research*, 133, 77–89. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2014.03.045>

Bajraktari-Gashi, Z., Zabeli, M., & Halilaj, B. (2020). Key Metallurgical Parameters of Fe-Ni Production During 1984–1997 and 2007–2017 at the Ferronickel Smelter in Drenas. *Materials and Geoenvironment*, 67(2), 73–77. <https://doi.org/10.2478/rmzmag-2020-0008>

Bajraktari, N., Morina, I., & Demaku, S. (2019). Assessing the Presence of Heavy Metals in the Area of Gllloogoc (Kosovo) by Using Mosses as a Bioindicator for Heavy Metals. *Journal of Ecological Engineering*, 20(6), 135–140. <https://doi.org/10.12911/22998993/108639>

Balabanova, B., Stafilov, T., Bačeva, K., & Šajn, R. (2010). Biomonitoring of atmospheric pollution with heavy metals in the copper mine vicinity located near Radoviš, Republic of Macedonia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45(12), 1504–1518. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.506097>

Balabanova, B., Stafilov, T., Šajn, R., & Bačeva, K. (2014). Comparison of response of moss, lichens and attic dust to geology and atmospheric pollution from copper mine. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(2), 517–528. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0262-8>

Bani, A., Echevarria, G., Montargès-Pelletier, E., Gjoka, F., Sulçe, S., & Morel, J. L. (2014). Pedogenesis and nickel biogeochemistry in a typical Albanian ultramafic toposequence. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(7), 4431–4442. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3709-6>

Bani, A., Gjeta, E., Pavlova, D., Ibro, V., Shahu, E., Shallari, S., Selvi, F., Hipfinger, C., Puschenreiter, M., & Echevarria, G. (2024). Nickel accumulation in plants from

- the Shebenik Mountain massif, Albania. *Ecological Research*, 39(6), 894–908. <https://doi.org/10.1111/1440-1703.12513>
- Baral, D., Bhattarai, A., & Chaudhary, N. K. (2024). Aquifer pollution by metal-antibiotic complexes: Origins, transport dynamics, and ecological impacts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 288, 117390. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117390>
- Barandovski, L., Stafilov, T., Šajn, R., Frontasyeva, M., & Bačeva Andonovska, K. (2020). Atmospheric Heavy Metal Deposition in North Macedonia from 2002 to 2010 Studied by Moss Biomonitoring Technique. *Atmosphere*, 11(9), 929. <https://doi.org/10.3390/atmos11090929>
- Bayraklı, B., Dengiz, O., Özyazıcı, M. A., Koç, Y., Kesim, E., & Türkmen, F. (2023). Assessment of heavy metal concentrations and behavior in cultivated soils under humid-subhumid environmental condition of the Black Sea region. *Geoderma Regional*, 32, e00593. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2022.e00593>
- Bedri Durmishaj, Sylejman Hyseni, & Ilir Alliu. (2014). Chemical Vertical Zonality in Silicate Nickel Deposit in Gllavica, Republic of Kosovo. *Journal of Geological Resource and Engineering*, 2(2). <https://doi.org/10.17265/2328-2193/2014.02.003>
- Bendtsen, K. M., Bengtsen, E., Saber, A. T., & Vogel, U. (2021). A review of health effects associated with exposure to jet engine emissions in and around airports. *Environmental Health*, 20(1), 10. <https://doi.org/10.1186/s12940-020-00690-y>
- Bislimi, K., Halili, J., Sahiti, H., Bici, M., & Mazreku, I. (2021). Effect of Mining Activity in Accumulation of Heavy Metals in Soil and Plant (*Urtica dioica* L). *Journal of Ecological Engineering*, 22(1), 1–7. <https://doi.org/10.12911/22998993/128691>
- Blažo Boev, S. J. N. D. (1996). *Nickel and nickeliferous iron deposits of the Vardar zone (SE Europe) with particular reference to the Rzanovo-Studena voda ore-bearing series: Naogališta na nikel i niklonosno\elezo vo Vardarskata zona so poseben osvrt na rudata serija Ržanovo-Studena voda.* .

- Boev, B., Cvetković, V., Prelević, D., Šarić, K., & Boev, I. (2018). EAST VARDAR OPHIOLITES REVISITED: A BRIEF SYNTHESIS OF GEOLOGY AND GEOCHEMICAL DATA. *Contributions, Section of Natural, Mathematical and Biotechnical Sciences*, 39(1), 51. <https://doi.org/10.20903/csnmbs.masa.2018.39.1.119>
- Boev, B., Nacev, T., Filova, M., & Stafilov, T. (2022). MOSS BIOMONITORING OF AIR POLLUTION AND ASSESSMENT OF THE EFFECTS ON ARCHEOLOGICAL OBJECTS IN STOBI, NORTH MACEDONIA. *Geologica Macedonica*, 36(2), 143–154. <https://doi.org/10.46763/GEOL22362143b>
- Bortolotti, V., Chiari, M., Marroni, M., Pandolfi, L., Principi, G., & Sacconi, E. (2013). Geodynamic evolution of ophiolites from Albania and Greece (Dinaric-Hellenic belt): one, two, or more oceanic basins? *International Journal of Earth Sciences*, 102(3), 783–811. <https://doi.org/10.1007/s00531-012-0835-7>
- Brezonik, P. L., King, S. O., & Mach, C. E. (2020). The Influence of Water Chemistry on Trace Metal Bioavailability and Toxicity to Aquatic Organisms. In *Metal Ecotoxicology* (pp. 1–31). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003069973-1>
- Brian J. Alloway. (2013). *Heavy Metals in Soils* (B. J. Alloway, Ed.; Vol. 22). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Bury, N. (2009). Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management. *Freshwater Biology*, 54(9), 2015–2015. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02238.x>
- Çadraku, H. (2022). Quantitative and Qualitative Characterization of the Curreli Spring Groundwater, Golesh Massif, Kosovo. *IFAC-PapersOnLine*, 55(39), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2022.12.007>

- Çadraku, H. S. (2022). Monitoring of Water Flow in the Springs of the Golesh Massif, Kosovo. *Ecological Engineering and Environmental Technology*, 23(5), 109–123. <https://doi.org/10.12912/27197050/151760>
- Çavolli, R. (1997). *Regional geography of Kosovo. Pristine, Kosovo*.
- Česonienė, L., Šileikienė, D., Marozas, V., & Čiteikė, L. (2021). Influence of Anthropogenic Loads on Surface Water Status: A Case Study in Lithuania. *Sustainability*, 13(8), 4341. <https://doi.org/10.3390/su13084341>
- Chahal C, Van den Akker B, Young F, Franco C, Blackbeard J, & Monis P. (2016). *Pathogen and Particle Associations in Wastewater* (pp. 63–119). <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2016.08.001>
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., & Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of The Total Environment*, 512–513, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.025>
- Chen, W., Wang, Y., Hu, M., Li, Y., & Fang, G. (2023). Controlling reactions during heavy metal leaching from municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 88(1), 83–95. <https://doi.org/10.2298/JSC220505065C>
- C. Mulina. (1973). *Hidrotermal na egzogena lezista silikatnih ruda nikla i kobalta Glavica-Cikatova*.
- Constantin, D.-E., Bocăneala, C., Voiculescu, M., Roșu, A., Merlaud, A., Roozendaal, M. Van, & Georgescu, P. L. (2020). Evolution of SO₂ and NO_x Emissions from Several Large Combustion Plants in Europe during 2005–2015. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(10), 3630. <https://doi.org/10.3390/ijerph17103630>
- Cotruvo, J. A. (2017). 2017 WHO Guidelines for Drinking Water Quality: First Addendum to the Fourth Edition. *Journal AWWA*, 109(7), 44–51. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2017.109.0087>

- Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A. E., & Betterton, E. A. (2011). Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 221(1–4), 145–157. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0777-x>
- Csuros, M., & Csuros, C. (2016). *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420032345>
- Dashtey, A. (2024). Fate and Transport of Heavy Metals in Soil, Surface Water, and Groundwater: Implications for Environmental Management. *International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM)*, 12(12), 202–215. <https://doi.org/10.18535/ijssrm/v12i12.c01>
- Demková, L., Jezný, T., & Bobuľská, L. (2017). Assessment of soil heavy metal pollution in a former mining area - before and after the end of mining activities. *Soil and Water Research*, 12(4), 229–236. <https://doi.org/10.17221/107/2016-SWR>
- Dermatas, D. (2017). Waste management and research and the sustainable development goals: Focus on soil and groundwater pollution. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 35(5), 453–455. <https://doi.org/10.1177/0734242X17706474>
- DG Environment. (2001). *MANAGEMENT OF MINING, QUARRYING AND ORE-PROCESSING WASTE IN THE EUROPEAN UNION*.
- Dilek, Y., Furnes, H., & Shallo, M. (2007). Suprasubduction zone ophiolite formation along the periphery of Mesozoic Gondwana. *Gondwana Research*, 11(4), 453–475. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.01.005>
- Dilek, Y., & Thy, P. (2009). Island arc tholeiite to boninitic melt evolution of the Cretaceous Kizildag (Turkey) ophiolite: Model for multi-stage early arc–forearc magmatism in Tethyan subduction factories. *Lithos*, 113(1–2), 68–87. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.044>

- Dimitrijevic, M., & Dimitrijevic, M. (2009). The lower cretaceous paraflysch of the Vardar zone: Composition and fabric. *Geoloski Anali Balkanskoga Poluostrva*, (70), 9–21. <https://doi.org/10.2298/GABP0970009D>
- Ding, Q., Cheng, G., Wang, Y., & Zhuang, D. (2017). Effects of natural factors on the spatial distribution of heavy metals in soils surrounding mining regions. *Science of The Total Environment*, 578, 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.001>
- Domy C. Adriano. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments*.
- Dreshaj Lecaj, E., Haskaj, A., & Paçarizi, M. (2024). Pollution indicators of heavy metals in the sediments of the Lepenc river in Kosovo. *Environment Protection Engineering*, 50(3). <https://doi.org/10.37190/epe240305>
- Dutch standards. (2025). *Environmental impact in the Netherlands*. https://en.wikipedia.org/wiki/Dutch_pollutant_standards#cite_note-2.
- Elbagory, M., EL-Khateeb, N., El-Nahrawy, S., El-Dein Omara, A., Mohamed, I., El-Sharkawy, M., Zayed, A., Goala, M., Gupta, D., Kumar, P., Kumar, P., & Širić, I. (2025). Inclusion of key soil parameters in the modified contamination factor (MCF) model as a tool for assessing heavy metal pollution in agricultural soils. *Scientific Reports*, 15(1), 42974. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-27110-w>
- El-Sharkawy, M., Alotaibi, M. O., Li, J., Du, D., & Mahmoud, E. (2025). Heavy Metal Pollution in Coastal Environments: Ecological Implications and Management Strategies: A Review. *Sustainability*, 17(2), 701. <https://doi.org/10.3390/su17020701>
- ESDAT. (2024). *US, Canadian, Australian, NZ, UK and other regulatory guidelines pre-loaded*.
- Esshaimi Mouhsine, Naaila Ouazzani, Marta Avila, Gustavo Perez, Manuel Valiente, & Laila Mandi. (2012). Heavy Metal Contamination of Soils and Water Resources Kettara Abandoned Mine. *American Journal of Environmental Sciences*, 8(3), 253–261.

- EU. (1998). *Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.*
- EU. (2006). *EU Soil policy - Environment - European Commission.*
https://ec.europa.eu/environment/soil/soil_policy_en.htm
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114(3), 313–324. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00243-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00243-8)
- Fallick, A. E., Ilich, M., & Russell, M. J. (1991). A stable isotope study of the magnesite deposits associated with the alpine-type ultramafic rocks of Yugoslavia. *Economic Geology*, 86(4), 847–861. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.86.4.847>
- Faul, U. H., Garapić, G., & Lugović, B. (2014). Subcontinental rift initiation and ocean-continent transitional setting of the Dinarides and Vardar zone: Evidence from the Krivaja–Konjuh Massif, Bosnia and Herzegovina. *Lithos*, 202–203, 283–299. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.05.026>
- Fazekašová, D., & Fazekaš, J. (2019). Functional diversity of soil microorganisms in the conditions of an ecological farming system. *Folia Oecologica*, 46(2), 146–152. <https://doi.org/10.2478/foecol-2019-0017>
- Ferat Rexhepi, Fadil Millaku, & Elez Krasniqi. (2012). Forest and shrub ecosystems on the serpentines of the Republic of Kosovo. *Conference: SGEM2012At: Albena, Bulgaria Volume: IV.*
- Fernández, J. A., & Carballeira, A. (2001). A comparison of indigenous mosses and topsoils for use in monitoring atmospheric heavy metal deposition in Galicia (northwest Spain). *Environmental Pollution*, 114(3), 431–441. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00229-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00229-3)
- Gao, C., Yan, J., Yang, S., & Tan, G. (2011). *Applying Factor Analysis to Water Quality Assessment: A Study Case of Wenyu River* (pp. 541–547). https://doi.org/10.1007/978-3-642-22833-9_66

- Gashi, F., Dreshaj, E., Troni, N., Maxhuni, A., & Laha, F. (2020). DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTENTS IN WATER OF LLAPI RIVER (KOSOVO). A CASE STUDY OF CORRELATIONS COEFFICIENTS. *European Chemical Bulletin*, 9(2), 43. <https://doi.org/10.17628/ecb.2020.9.43-47>
- Gashi. Z, & Halilaj. B. (2018). MATERIAL BALANCE OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS IN THE NEW FOUNDRY OF NEW FERRONIKEL IN DRENAS 2017. *Journal of Technology and Exploitation in Mechanical Engineer Ing*, 4(1), 29–36.
- GASHI. Z, IMERI. Sh, LOHJA. N, ZABELI. M, TAHIRAJ. N, & MURATI. N. (2011). Experimental Research on pre-reduction of Nickel silicate ore in New Ferronickel Factory in Drenas. *WSEAS International Conference on Energy and Development-Environment-Biomedicine*.
- GIZ. (2019). *Business Development of the Goleshi Mine*.
- Gloaguen, T. V., & Passe, J. J. (2017). Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil. *Chemosphere*, 186, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.134>
- G. MÜLLER. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the rhine river. *Geo Journal Library*.
- Haas, J., Jovanović, D., Görög, Á., Sudar, M. N., Józsa, S., Ozsvárt, P., & Pelikán, P. (2019). Upper Triassic–Middle Jurassic resedimented toe-of-slope and hemipelagic basin deposits in the Dinaridic Ophiolite Belt, Zlatar Mountain, SW Serbia. *Facies*, 65(2), 23. <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0566-3>
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Hama Aziz, K. H., Mustafa, F. S., Omer, K. M., Hama, S., Hamarawf, R. F., & Rahman, K. O. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances*, 13(26), 17595–17610. <https://doi.org/10.1039/D3RA00723E>

- Harmens, H. (2009). *Heavy metals in European mosses: 2010 survey. Monitoring manual.*
- Harmens, H., Norris, D. A., Sharps, K., Mills, G., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Cucu-Man, S. M., Dam, M., De Temmerman, L., Ene, A., Fernández, J. A., Martinez-Abaigar, J., Frontasyeva, M., Godzik, B., Jeran, Z., Lazo, P., Leblond, S., Liiv, S., ... Zechmeister, H. G. (2015). Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010. *Environmental Pollution*, 200, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.036>
- He, J., Zhang, H., Yang, K., Li, Y., Bao, L., Gao, L., & Zhang, N. (2025). Heavy metal accumulation risk and source analysis in soils of antimony mining areas. *Scientific Reports*, 15(1), 40010. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-23789-z>
- Ibrahimi. I. (2005). *Desulfurimi i ferronikelit jashtë furre–mundësi për intensifikimin dhe optimalizimin e procesit të përfitimit të ferronikelit.*
- ICMM. (2005). *The Independent Commission For Mines and Minerals.*
- ICP Vegetation. (2020). *Mosses as biomonitors of air pollution: 2015/2016 survey on heavy metals, nitrogen and POPs in Europe and beyond.*
- IHHK. (2022). *Vjetari Hidrometeorologjik i Kosovës.*
- Ilich, M., & Tošović, R. (1988). Geology and genesis of the Goleš vein magnesite deposit. *Faculty of Mining and Geology, Belegade.*
- Inobeme, A., Mathew, J. T., Adetunji, C. O., Ajai, A. I., Inobeme, J., Maliki, M., Okonkwo, S., Adekoya, M. A., Bamigboye, M. O., Jacob, J. O., & Eziukwu, C. A. (2023). Recent advances in nanotechnology for remediation of heavy metals. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(1), 111. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10614-7>
- ISO-5667. (2020). *Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling.*

- Ivan Zagorchev, Christo Dabovski, & Nikola Dumurdzhanov. (2008). TECTONIC STRUCTURE OF BULGARIA AND MACEDONIA BASED ON TRANSMED TRANSECT III. In *Proceedings Book: First Congress of Geologists of the Republic of Macedonia, Ohrid* (pp. 503–510).
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Janković, S. (1977). The copper deposits and geotectonic setting of the Thethyan Eurasian Metallogenic Belt. *Mineralium Deposita*, 12(1), 37–47. <https://doi.org/10.1007/BF00204503>
- Jiang, Y., Fan, M., Hu, R., Zhao, J., & Wu, Y. (2018). Mosses Are Better than Leaves of Vascular Plants in Monitoring Atmospheric Heavy Metal Pollution in Urban Areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(6), 1105. <https://doi.org/10.3390/ijerph15061105>
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The Total Environment*, 338(1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). Trace elements from soil to human. *Trace Elements from Soil to Human*, 1–550. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1/COVER>
- Kapusta, P., & Sobczyk, Ł. (2015). Effects of heavy metal pollution from mining and smelting on enchytraeid communities under different land management and soil conditions. *Science of The Total Environment*, 536, 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.086>
- Karamata, S. (2006). The geological development of the Balkan Peninsula related to the approach, collision and compression of Gondwanan and Eurasian units.

- Geological Society, London, Special Publications*, 260(1), 155–178.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.260.01.07>
- Karamata, S., & Knežević, V. (1956). Peridotite massif of Goleš. *Vesnik Zavoda Za Geološka i Geofizička Istraživanja NRS, XII*, 155–164.
- Karamata. S, & Knezevic. V. (1956). *Peridotitski masiv Golesa*.
- Kastrati, G., Vataj, R., Sopaj, F., Tašev, K., Stafilov, T., Šajn, R., & Paçarizi, M. (2024). Distribution and Statistical Analysis of Chemical Elements in Soil from the Territory of the Republic of Kosovo. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 33(2), 195–215.
<https://doi.org/10.1080/15320383.2023.2192297>
- Kaur, H., Tashima, Singh, S., & Kumar, P. (2023). Reconditioning of plant metabolism by arbuscular mycorrhizal networks in cadmium contaminated soils: Recent perspectives. *Microbiological Research*, 268, 127293.
<https://doi.org/10.1016/j.micres.2022.127293>
- K.E. Jarvis. (1992). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
- KEPA. (2011). *ENVIRONMENTAL HOTSPOTS IN KOSOVO*.
- KHAN, A. M. (2017). ACCUMULATION, UPTAKE AND BIOAVAILABILITY OF RARE EARTH ELEMENTS (REES) IN SOIL GROWN PLANTS FROM EX-MINING AREA IN PERAK, MALAYSIA. *Applied Ecology and Environmental Research*, 15(3), 117–133. https://doi.org/10.15666/aeer/1503_117133
- Kierczak, J., Pietranik, A., & Pędziwiatr, A. (2021). Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review. *Science of The Total Environment*, 755, 142620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>
- Koliqi.A. (2003). *Metalogeny the products of the weathering crust of Fe-Ni silicate in Kosovo*.
- Koliqi. A, Deva. N, & Koliqi. A. (2016). Geochemical Analyses in Mineral Deposits “Çikatova e Vjeter” in Drenas Area-Kosovo. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 5(5), 59–62.

- Koliqi, A., & Peci, N. (1989). *Elaborati i llogaritjes të rezervave xeherore silikate të Fe –Ni Dushkajë*.
- Kozisek, F. (2020). Regulations for calcium, magnesium or hardness in drinking water in the European Union member states. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 112, 104589. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104589>
- Krasniqi, E., Berisha, N., Millaku, F., & Rexhepi, F. (2019). Contribution to the knowledge on the flora of Mt Golesh, central Kosovo. *Natura Croatica*, 28(2), 425–442. <https://doi.org/10.20302/NC.2019.28.28>
- Kulkarni, M. G. (2012). Book review. *South African Journal of Botany*, 80, 118. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2012.03.008>
- Lecaj, E., Serafimovski, T., & Paçarizi, M. (2025). Risk assessment of potentially toxic elements in soil surrounding the Golesh ferronickel mine, Kosovo. *Mining of Mineral Deposits*, 19(4), 139–146. <https://doi.org/10.33271/mining19.04.139>
- Maffione, M., & van Hinsbergen, D. J. J. (2018). Reconstructing Plate Boundaries in the Jurassic Neo-Tethys From the East and West Vardar Ophiolites (Greece and Serbia). *Tectonics*, 37(3), 858–887. <https://doi.org/10.1002/2017TC004790>
- Maksimović, Z. (1962). Genesis of nickel silicate deposits in the ultramafic complexes of Kosovo. *Belgrade Geological Institute Publications*, 4(2), 11–29.
- Manojlović, M., & Singh, B. R. (2012). Trace elements in soils and food chains of the Balkan region. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 62(8), 673–695. <https://doi.org/10.1080/09064710.2012.690445>
- Marchais-Roubelat, A., & Roubelat, F. (2011). Futures beyond disruptions. *Futures*, 43(1), 130–133. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2010.09.005>
- Masiol, M., & Harrison, R. M. (2014). Aircraft engine exhaust emissions and other airport-related contributions to ambient air pollution: A review. *Atmospheric Environment*, 95, 409–455. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.070>
- Mathew, J. T., Mamman, A., Musah, M., Azeh, Y., Inobeme, A., Umar, M. T., Otori, A. A., Shaba, E. Y., Muhammed, A. I., & Yisa, P. S. (2022). Assessment of Selected

- Heavy Metal Content on Dumpsites Soil and Vegetables Grown in Muwo Metropolis, Niger State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 26(9), 1473–1478. <https://doi.org/10.4314/jasem.v26i9.3>
- Matijević, V. (1980). Lateritic weathering crusts and nickel enrichment in ultramafic rocks of Kosovo. *Geologica Balcanica*, 10(2), 77–90.
- Mati. S. (2014). *MINERALS & MINING ACTIVITY IN ALBANIA AND KOSOVA*.
- McBride. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. <https://www.scribd.com/document/327640854/Environmental-chemistry-of-soils-pdf>.
- Mierzyńska, K., Pol, W., Martyniuk, M., & Zieliński, P. (2024). Traffic Intensity as a Factor Influencing Microplastic and Tire Wear Particle Pollution in Snow Accumulated on Urban Roads. *Water*, 16(20), 2907. <https://doi.org/10.3390/w16202907>
- Minir Dushi. (2017). *Xeherorët e Nikeli-Kobaltit të venit tonë*.
- Miranda, L. S., Ayoko, G. A., Egodawatta, P., Hu, W.-P., Ghidan, O., & Goonetilleke, A. (2021). Physico-chemical properties of sediments governing the bioavailability of heavy metals in urban waterways. *Science of The Total Environment*, 763, 142984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142984>
- Mohd zahari bin Abdullah. (2016). ASSESSMENT OF SURFACE WATER METAL POLLUTION BASED ON POLLUTION LOAD INDEX (PLI) SUPPORTED BY MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS. *Pollution Research*, 31(1), 29–35.
- Mollo, V. M., Nomngongo, P. N., & Ramontja, J. (2022). Evaluation of Surface Water Quality Using Various Indices for Heavy Metals in Sasolburg, South Africa. *Water*, 14(15), 2375. <https://doi.org/10.3390/w14152375>
- Morera-Gómez, Y., Alonso-Hernández, C. M., Santamaría, J. M., Elustondo, D., Lasheras, E., & Widory, D. (2020). Levels, spatial distribution, risk assessment, and sources of environmental contamination vectored by road dust in Cienfuegos (Cuba) revealed by chemical and C and N stable isotope compositions.

Environmental Science and Pollution Research, 27(2), 2184–2196.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06783-7>

- Motswaiso, F. S., Nakamura, K., Watanabe, N., & Komai, T. (2019). Geochemical Investigation of Metals and Trace Elements around the Abandoned Cu-Ni Mine Site in Selibe Phikwe, Botswana. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 07(05), 275–293. <https://doi.org/10.4236/gep.2019.75020>
- Mrvić, V., Sikirić, B., Jaramaz, D., Koković, N., & Nikoloski, M. (2019). Background and threshold values of potentially toxic elements in soil at Central part of Republic of Serbia. *Ratarstvo i Povrtarstvo*, 56(1), 1–6. <https://doi.org/10.5937/ratpov56-19692>
- Mugoša, B., Đurović, D., Nedović-Vuković, M., Barjaktarović-Labović, S., & Vrvic, M. (2016). Assessment of Ecological Risk of Heavy Metal Contamination in Coastal Municipalities of Montenegro. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(4), 393. <https://doi.org/10.3390/ijerph13040393>
- Nadjet, Z., Abdelmonem, M., Badra, A., Lakhder, S., Issam, Z., Abderrahmane, K., Nabil, M., Salim, K., & Boualem, R. (2025). Multivariate analysis of groundwater quality using PCA and HAC: Geochemical controls on mineralization, nitrification, and pollutant dynamics in southeastern Arid Region of Algeria. *Desalination and Water Treatment*, 324(5), 101463. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101463>
- NILU. (2016). *Atmospheric deposition of heavy metals in Norway, National moss survey 2015*.
- Niu, Z., Wang, H., & Luo, Q. (2024). Pollution Characteristics and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil Near a Pb-Zn Mine in Northeast China. *Polish Journal of Environmental Studies*. <https://doi.org/10.15244/pjoes/194580>
- O'Brien, P. L., DeSutter, T. M., Casey, F. X. M., Khan, E., & Wick, A. F. (2018). Thermal remediation alters soil properties – a review. *Journal of Environmental Management*, 206, 826–835. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.052>
- Ofremu, G. O., Raimi, B. Y., Yusuf, S. O., Dziwornu, B. A., Nnabuike, S. G., Eze, A. M., & Nnajofofor, C. A. (2024). Exploring the Relationship between Climate

- Change, Air Pollutants and Human Health: Impacts, Adaptation, and Mitigation Strategies. *Green Energy and Resources*, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2024.100074>
- Ogunkunle, C. O., & Fatoba, P. O. (2014). Contamination and spatial distribution of heavy metals in topsoil surrounding a mega cement factory. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2), 270–282. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.033>
- Ontiveros-Capurata, R. E., Martínez Morales, M., Esteller Alberich, M. V., Esquivel Martínez, J. M., Gutiérrez-Macias, T., Salcedo Sanchez, E. R., & Ocampo Astudillo, A. (2025). Groundwater–Surface Water Interactions and Pollution Assessment Using Hydrochemistry and Environmental Isotopes $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and ^3H in Puebla Metropolitan Area, Mexico. *Sustainability*, 17(20), 9258. <https://doi.org/10.3390/su17209258>
- O’Sullivan, A. D. (2005). Mine Water: Hydrology, Pollution and Remediation. *Ecological Engineering*, 25(4), 470–472. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.05.003>
- Paçarizi, M., Stafilov, T., Šajn, R., Tašev, K., & Sopaj, F. (2021). Estimation of elements’ concentration in air in Kosovo through mosses as biomonitors. *Atmosphere*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/atmos12040415>
- Paçarizi, M., Stafilov, T., Šajn, R., Tašev, K., & Sopaj, F. (2023). Mosses as bioindicators of atmospheric deposition of Tl, Hg and As in Kosovo. *Chemistry and Ecology*, 39(2), 123–136. <https://doi.org/10.1080/02757540.2022.2147516>
- Pan, L., Ma, J., Wang, X., & Hou, H. (2016). Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution. *Chemosphere*, 148, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.049>
- Pavlović, D., Pavlović, M., Perović, V., Mataruga, Z., Čakmak, D., Mitrović, M., & Pavlović, P. (2021). Chemical Fractionation, Environmental, and Human Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Soil of Industrialised Urban

Areas in Serbia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(17), 9412. <https://doi.org/10.3390/ijerph18179412>

Pedrozo-Acuña, A., Breña-Naranjo, J. A., Ramírez-Salinas, N., Bustos-Montes, J. C., Soriano-Monzalvo, J. C., Zetina-Robleda, E. F., & López-López, M. R. (2025). Environmental Impact of Mining Activities on Water Availability, Quality and Sediments in the Sonora River, Mexico. *Water, Air, & Soil Pollution*, 236(8), 524. <https://doi.org/10.1007/s11270-025-08150-4>

Petelka, J., Abraham, J., Bockreis, A., Deikumah, J. P., & Zerbe, S. (2019). Soil Heavy Metal(loid) Pollution and Phytoremediation Potential of Native Plants on a Former Gold Mine in Ghana. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(11), 267. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4317-4>

Pi, H., Sharratt, B., Schillinger, W. F., Bary, A., & Cogger, C. (2018). Chemical composition of windblown dust emitted from agricultural soils amended with biosolids. *Aeolian Research*, 32, 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2018.02.001>

Pikula, K., Tretyakova, M., Zakharenko, A., Johari, S. A., Ugay, S., Chernyshev, V., Chaika, V., Kalenik, T., & Golokhvast, K. (2021). Environmental Risk Assessment of Vehicle Exhaust Particles on Aquatic Organisms of Different Trophic Levels. *Toxics*, 9(10), 261. <https://doi.org/10.3390/toxics9100261>

Puteska, A., Dimovska, B., Šajn, R., & Stafilov, T. (2015). Distribution of chemical elements in soil samples from the Pelagonia region, Republic of Macedonia. *Geologia Croatica*, 68(3), 261–272. <https://doi.org/10.4154/GC.2015.20>

Quyet, N. H., Khiem, L. H., My, T. T. T., My, N. T. B., Frontasieva, M., Zinicovscaia, I., Son, N. A., Thanh, T. T., Nam, L. D., Hong, K. T., Mai, N. N., Trung, T. D., Thang, D. Van, & Hang, N. T. T. (2021). BIOMONITORING OF CHEMICAL ELEMENT AIR POLLUTION IN HANOI USING *Barbula indica* MOSS. *Environmental Engineering and Management Journal*, 20(5), 791–800. <https://doi.org/10.30638/eemj.2021.074>

- Reimann, C., & de Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of The Total Environment*, 337(1–3), 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>
- Remeteiová, D., Ružicková, S., Mičková, V., Laubertová, M., & Slezáková, R. (2020). Evaluation of US EPA Method 3052 Microwave Acid Digestion for Quantification of Majority Metals in Waste Printed Circuit Boards. *Metals*, 10(11), 1511. <https://doi.org/10.3390/met10111511>
- Retike, I., Kalvans, A., Popovs, K., Bikse, J., Babre, A., & Delina, A. (2016). Geochemical classification of groundwater using multivariate statistical analysis in Latvia. *Hydrology Research*, 47(4), 799–813. <https://doi.org/10.2166/nh.2016.020>
- Retkoceri, B., Ahmeti, M., & Çadraku, H. S. (2024). Seismicity and Tectonics of the Republic of Kosovo. *Studia Geotechnica et Mechanica*, 46(3), 223–229. <https://doi.org/10.2478/sgem-2024-0015>
- Rizaj, M., Ibrahim, I., Deva, N., & Imeri, Sh. (2009). POSSIBLE LIMITS FOR VALORISATION OF THE SLAG DERIVED FROM THE SMELTING OF THE NICKEL OXIDES IN THE NEWCO FERRONICKEL, KOSOVO. *METALS AND MATERIALS PROCESSING IN A CLEAN ENVIRONMENT*.
- Robertson, A. H. F. (2006). Contrasting modes of ophiolite emplacement in the Eastern Mediterranean region. *Geological Society, London, Memoirs*, 32(1), 235–261. <https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.14>
- Robertson, A. H. F., Karamata, S., & Šarić, K. (2009). Ophiolites and related geology of the Balkan region. *Lithos*, 108(1–4), vii–x. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.10.013>
- Robertson, A., Karamata, S., & Šarić, K. (2009). Overview of ophiolites and related units in the Late Palaeozoic–Early Cenozoic magmatic and tectonic development of Tethys in the northern part of the Balkan region. *Lithos*, 108(1–4), 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.09.007>

- ROuO. Feronikel. (1986). *Godisnji izvestaj o regionalnik geoloskim istrazivanjima silikatnih ruda Ni - Co na podrucju Drenice- Podujeva i metohije u 1986 god.*
- R. Salminen, A. Demetriades, & S. Reeder. (2005). *Geochemical Atlas of Europe.*
- Sager, M. (2025). Research on Heavy Metals in Soils and Sediments. *Soil Systems*, 9(1), 9. <https://doi.org/10.3390/soilsystems9010009>
- Schwarzenbach, E. M., Gazel, E., & Caddick, M. J. (2014). Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: evidence from native copper and complex sulfide assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(5), 1079. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1079-2>
- Seng-Chee Poh, & Norhayati Mohd Tahir. (2017). THE COMMON PITFALL OF USING ENRICHMENT FACTOR IN ASSESSING SOIL HEAVY METAL POLLUTION. *Malaysian Journal of Analytical Science*, 21(1), 52–59. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2101-07>
- Serafimovski, T., Tasev, G., & Stafilov, T. (2020). The content of copper and heavy metals in the multilayer soil mud from the Buchim lake under the Buchim mine's waste dump, Republic North Macedonia. *Tehnika*, 75(4), 297–304. <https://doi.org/10.5937/tehnika2003297S>
- Serafimovski, T., Volkov, A. V., Boev, B., Tasev, G., & Sidorov, A. A. (2013). The Rganovo Fe-Ni deposit: An example of the reworked lateritic weathering crust in the Vardar ophiolite zone. *Doklady Earth Sciences*, 452(1), 899–903. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13090134>
- Singh, A., Sharma, A., K. Verma, R., L. Chopade, R., P. Pandit, P., Nagar, V., Aseri, V., K. Choudhary, S., Awasthi, G., K. Awasthi, K., & S. Sankhla, M. (2022). Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms. In *The Toxicity of Environmental Pollutants*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.105075>
- Sokol Mati. (2014). *MINERALS & MINING ACTIVITY IN ALBANIA AND KOSOVA.*

- Sopaj, F., Stafilov, T., Tašev, K., Šajn, R., & Paçarizi, M. (2021). *Determination and Statistical Analysis of Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Kosovo. A Moss Survey*. 1–23.
- Spahić, M. P., Sakan, S., Cvetković, Ž., Tančić, P., Trifković, J., Nikić, Z., & Manojlović, D. (2018). Assessment of contamination, environmental risk, and origin of heavy metals in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(4), 208. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6583-9>
- Srivastava, P., Bolan, N., Casagrande, V., Benjamin, J., Adejumo, S. A., Sabir, M., Farooqi, Z.-R., & Saifullah. (2022). Cobalt in soils: sources, fate, bioavailability, plant uptake, remediation, and management. In *Appraisal of Metal (Loids) in the Ecosystem* (pp. 81–104). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85621-8.00007-8>
- Stafilov, T., Šajn, R., & Alijagić, J. (2024). Investigations of Chemical Element Distributions in Soil, North Macedonia—A Review. *Minerals*, 14(3), 325. <https://doi.org/10.3390/min14030325>
- Stafilov, T., Šajn, R., & Trajanova, K. (2024). Distribution of chemical elements in river sediments and alluvial soils from the Strumica River basin, North Macedonia. *Macedonian Journal of Ecology and Environment*, 26(2), 151–168. <https://doi.org/10.59194/MJEE24262151s>
- Stofejova, L., Fazekasova, D., & Fazekas, J. (2021). Soil contamination in the area of magnesite mining in urban and agrarian land. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 900(1), 012043. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/900/1/012043>
- Sulej-Suchomska, A. M., Przybyłowski, P., & Polkowska, Ż. (2021). Potential Toxic Effects of Airport Runoff Water Samples on the Environment. *Sustainability*, 13(13), 7490. <https://doi.org/10.3390/su13137490>
- Sultana, M. S., Jolly, Y. N., Yeasmin, S., Islam, A., Satter, S., & Tareq, S. M. (2015). Transfer of Heavy Metals and Radionuclides from Soil to Vegetables and Plants

- in Bangladesh. *Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges*, 331–366. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00012-7>
- Susanti, R., Yuniastuti, A., Dafip, M., & Fibriana, F. (2022). Correlation of Heavy Metals Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, and Zn with Intestinal Bacteria in *Anas platyrhynchos* L. Duck. *HAYATI Journal of Biosciences*, 29(4), 459–467. <https://doi.org/10.4308/hjb.29.4.459-467>
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012a). *Heavy Metal Toxicity and the Environment* (pp. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012b). *Heavy Metal Toxicity and the Environment* (pp. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012c). *Heavy Metal Toxicity and the Environment* (pp. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Terzin, V. (1960). Geological and geophysical studies of the Goleš massif. *Institute for Geological and Geophysical Exploration, Belgrade*.
- Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment*, 400(1–3), 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
- Tokalioğlu, Ş., Çiçek, B., İnanç, N., Zararsız, G., & Öztürk, A. (2018). Multivariate Statistical Analysis of Data and ICP-MS Determination of Heavy Metals in Different Brands of Spices Consumed in Kayseri, Turkey. *Food Analytical Methods*, 11(9), 2407–2418. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1209-y>

- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980a). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1–4), 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980b). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1–4), 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Tošić Jojević, S., Mrvić, V., Stajković-Srbinić, O., Jovković, M., Antić Mladenović, S., Krpović, M., & Belanović Simić, S. (2024). Geochemical Distribution of Ni, Cr, and Co in the Main Soil Types of the Čemernica River Basin in Serbia (In a Serpentine Environment). *Land*, 13(12), 2075. <https://doi.org/10.3390/land13122075>
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
- Trajce Stafilov, & Robert Sajn. (2017). *GEOCHEMICAL ATLAS OF SKOPJE*.
- Tremblay, A., Meshi, A., Deschamps, T., Goulet, F., & Goulet, N. (2015). The Vardar zone as a suture for the Mirdita ophiolites, Albania: Constraints from the structural analysis of the Korabi-Pelagonia zone. *Tectonics*, 34(2), 352–375. <https://doi.org/10.1002/2014TC003807>
- UNECE. (2022). *Technical, principle-based guidelines for designing and implementing a programme for efficient, safe and environmentally conscious mine closure in Albania and Serbia*.
- USGS. (2024). *Health-Based Screening Levels for Evaluating Water-Quality Data*.
- Vergel, K., Zinicovscaia, I., Yushin, N., Chaligava, O., Nekhoroshkov, P., & Grozdov, D. (2022). Moss Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Trace Elements in

- the Moscow Region, Russia. *Toxics*, 10(2), 66. <https://doi.org/10.3390/toxics10020066>
- Vodyanitskii, Yu. N. (2010). The role of iron in the fixation of heavy metals and metalloids in soils: a review of publications. *Eurasian Soil Science*, 43(5), 519–532. <https://doi.org/10.1134/S1064229310050054>
- Wang, L., Liu, Q., & Bai, R. (2025). Soil Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment Based on Monte Carlo Simulation: Case Study of Xicheng Lead-Zinc Mining Area. *Sustainability*, 17(9), 3963. <https://doi.org/10.3390/su17093963>
- Wang, M., Fang, J., Feng, F., Yao, T., Shan, Y., & Su, W. (2025). Geological and Anthropogenic Factors Jointly Influence Hydrochemical Interactions between Groundwater and Surface Water in the Middle and Lower Yellow River. *ACS Omega*, 10(41), 48034–48050. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c03965>
- Wang, Y., Ao, L., Lei, B., & Zhang, S. (2015). Assessment of Heavy Metal Contamination from Sediment and Soil in the Riparian Zone China's Three Gorges Reservoir. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24, 2253–2259. <https://doi.org/10.15244/pjoes/44473>
- Wang, Z., Zheng, X., Meng, G., Tang, H., & Fang, T. (2021). Petrology, Geochemical Characteristics, Tectonic Setting, and Implications for Chromite and PGE Mineralization of the Hongshishan Alaskan-Type Complex in the Beishan Orogenic Collage, North West China. *Frontiers in Earth Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/FEART.2021.663760>
- Webb, A. H., Bawden, R. J., Busby, A. K., & Hopkins, J. N. (1992). Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 26(2), 165–181. [https://doi.org/10.1016/0957-1272\(92\)90020-S](https://doi.org/10.1016/0957-1272(92)90020-S)
- WHO. (2024). *Guidelines for drinking-water quality: small water supplies*.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>

- YANQUN, Z., YUAN, L., JIANJUN, C., HAIYAN, C., LI, Q., & SCHVARTZ, C. (2005a). Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead–zinc mining area in Yunnan, China. *Environment International*, 31(5), 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.004>
- YANQUN, Z., YUAN, L., JIANJUN, C., HAIYAN, C., LI, Q., & SCHVARTZ, C. (2005b). Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead–zinc mining area in Yunnan, China. *Environment International*, 31(5), 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.004>
- Zenun Elezaj. (2009). Geodynamic evolution of Kosovo during the Triassic and Jurassic. *Yerbilimleri/Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi*, 30(2), 113–126.
- Zeqiri, L., Ukić, Š., Ćurković, L., Djokic, J., & Kerolli Mustafa, M. (2024a). Distribution of Heavy Metals in the Surrounding Mining Region of Kizhnica in Kosovo. *Sustainability*, 16(16), 6721. <https://doi.org/10.3390/su16166721>
- Zeqiri, L., Ukić, Š., Ćurković, L., Djokic, J., & Kerolli Mustafa, M. (2024b). Distribution of Heavy Metals in the Surrounding Mining Region of Kizhnica in Kosovo. *Sustainability*, 16(16), 6721. <https://doi.org/10.3390/su16166721>
- Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., & Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73, 270–281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>
- Zhang, Q., Guo, W., Wang, B., Feng, Y., Han, L., Zhang, C., Xie, H., Liu, X., & Feng, Y. (2023). Influences of microplastics types and size on soil properties and cadmium adsorption in paddy soil after one rice season. *Resources, Environment and Sustainability*, 11, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2022.100102>
- Zhang, Y., Hou, D., O'Connor, D., Shen, Z., Shi, P., Ok, Y. S., Tsang, D. C. W., Wen, Y., & Luo, M. (2019). Lead contamination in Chinese surface soils: Source identification, spatial-temporal distribution and associated health risks. *Critical*

Reviews in Environmental Science and Technology, 49(15), 1386–1423.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1571354>

Zhao, J., Xu, J., Xu, Y., & Ji, Y. (2024). Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM1 and Source-Specific Health Risks in the Tianjin Airport Community, China. *Toxics*, 12(8), 601. <https://doi.org/10.3390/toxics12080601>

Zhu, Q., Liu, Y., Jia, R., Hua, S., Shao, T., & Wang, B. (2018). A numerical simulation study on the impact of smoke aerosols from Russian forest fires on the air pollution over Asia. *Atmospheric Environment*, 182, 263–274.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.052>

Zivanovic. S, Salja. D, & Muja. A. (1986). *Obradjivaci elaborata*.