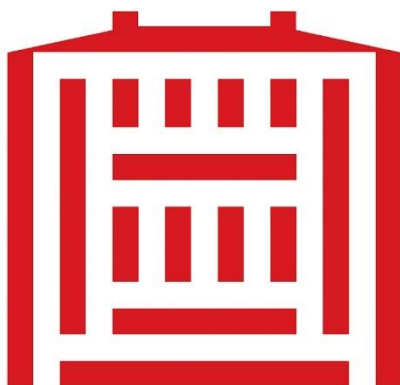




**Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип, Република Северна
Македонија**

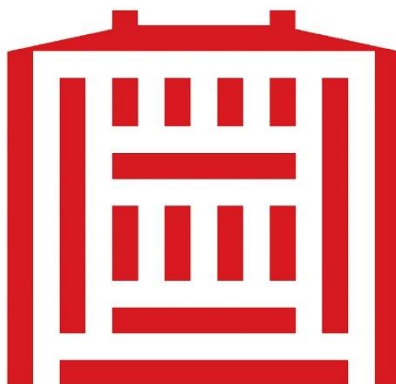
**Факултет за природни и технички науки
Инженерство за заштита на животна средина**

М-р Аделина Хаскај

**ОПРЕДЕЛУВАЊЕ И ДИСТРИБУЦИЈА НА ХЕМИСКИ
ЕЛЕМЕНТИ ВО ВОДАТА, СЕДИМЕНТИТЕ И ВОЗДУХОТ, ВО
ПОДРАЧЈЕТО НА РЕКАТА ЛЕПЕНЕЦ ВО РЕПУБЛИКА
КОСОВО**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Штип, 2026



**Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип, Република Северна
Македонија**

Факултет за природни и технички науки

Инженерство за заштита на животна средина

**ОПРЕДЕЛУВАЊЕ И ДИСТРИБУЦИЈА НА ХЕМИСКИ ЕЛЕМЕНТИ ВО
ВОДАТА, СЕДИМЕНТИТЕ И ВОЗДУХОТ, ВО ПОДРАЧЈЕТО НА
РЕКАТА ЛЕПЕНЕЦ ВО РЕПУБЛИКА КОСОВО**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Кандидат:

м-р Аделина Хаскај

Ментор:

Проф.д-р Соња Лепиткова

Штип, 2026

Интерен ментор: проф. д-р Соња Лепиткова, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип

Екстерен ментор: проф. д-р Мусај Пачаризи, редовен професор
Факултет за природно-математички науки
Департман за хемија
Универзитет во Приштина, Косово

Членови на Комисијата за оценка и одбрана:

Претседател: проф. д-р Ѓорѓи Димов
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип

Член: проф. д-р Тена Шијакова Иванова
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип

Член: проф. д-р Иван Боев
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип

Член: проф. д-р Мусај Пачаризи, редовен професор
Факултет за природно-математички науки
Департман за хемија
Универзитет во Приштина, Косово

Член: проф. д-р Соња Лепиткова, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип

Научна тема: Определување и дистрибуција на хемиски елементи во водата, седиментите и воздухот, во подрачјето на реката лепенец во република косово

Научно поле: Природно-математички науки

Датум на одбрана: _____

Датум на промоција: _____

1. ВОВЕД	1
2. ОПШТА ПОЗАДИНА.....	7
2.1.1 Општи карактеристики на седиментите	11
2.1.2. Општи карактеристики на вегетациските мовови	15
2.2. ЗАКОНОДАВНА И РЕГУЛАТОРНА РАМКА ЗА УПРАВУВАЊЕ СО ВОДИТЕ И СЕДИМЕНТИТЕ ВО РЕПУБЛИКА КОСОВО	18
2.3. Географски и хидролошки карактеристики на испитуваната област по сливот на реката Лепенец	21
2.4. Геолошка структура и карактеристики на истражаното подрачје	28
3. ЦЕЛ И ОБЕМ НА СТУДИЈАТА.....	35
4. МЕТОДОЛОГИЈА	37
4.1. Река Лепенец - Студиско подрачје	38
4.2 ЗЕМАЊЕ ПРИМЕРОЦИ И ПОДГОТОВКА НА ПРИМЕРОЦИ	40
4.2.1 Примерки на вода.....	40
4.2.2 Зачувување на примероци од вода со азотна киселина (HNO_3).....	45
4.2.3 Земање примероци од седимент	47
4.2.4 Земање мостри од мов	52
5. РЕЗУЛТАТИ	63
5.1. Толкување на резултатите за примероци од вода	63
5.2. Интерпретација на резултатите за примероците на седименти	77
5.3. Толкување на резултатите за примероци од мов	91
5.4. Просторна распределба на избрани елементи во мовови, седименти и вода	103
6. ДИСКУСИЈА.....	160

7. ЗАКЛУЧОК И ПРЕПОРАКИ	180
8. РЕФЕРЕНЦИ.....	185

БЛАГОДАРНОСТ

Овој долг и напорен академски пат не би билвозможен без поддршката и придонесот на многу личности, на кои им ја изразувам мојата најдлабока и искрена благодарност.

Пред сè, сакам да изразам особена благодарност до мојата менторка, проф. д-р Соња Лепиткова, за нејзиното професионално насочување, континуираната поддршка и посветеното менторство во текот на сите фази на ова истражување. Нејзината стручност, знаење и посветеност имаа суштинско значење за успешното реализирање и завршување на ова истражување. Исто така, упатувам искрена благодарност до рецензентот, проф. д-р Мусај Пачаризи, за неговата драгоцена помош во текот на процесот на објавување и за неговото професионално насочување. Посебна благодарност упатувам и до проф. д-р Билјана Балабанова за нејзината поддршка и соработка во текот на постапката за упис и академската соработка, како и до проф. д-р Горан Ташев за неговите корисни совети и поддршка во текот на истражувачкиот процес. Посебна благодарност упатувам до моите колеги, Елида Дрешај Лецај, Бахри Синани и Берат Синани, за нивната значајна помош при собирањето на примероците, како и за нивната континуирана соработка и поддршка од почетните фази до завршувањето на ова истражување. Искрена благодарност упатувам и до проф. д-р Елми Келменди за неговата драгоцена поддршка и помош, која ми овозможи да направам важен чекор во мојот академски пат. Неговиот придонес во еден значаен момент беше од особена важност и ќе остане траен дел од ова достигнување.

На крајот, ја изразувам мојата најдлабока благодарност до моето семејство, моите родители и моите деца Јон Хаскај, Ера Хаскај и Оргеса Хаскај, за нивната безусловна љубов, трпение, разбирање и постојана поддршка во текот на целиот овој пат.

Со длабока почит и трајно сеќавање, ова дело му го посветувам на мојот покоен брат, Луан (Камер) Келменди. Неговото сеќавање останува неразделен дел од мојот живот, а неговото отсуство длабоко се чувствува во секое мое достигнување. Оваа посвета претставува траен израз на мојата почит, љубов и сеќавање кон него.

СПИСОК НА КРАТЕНИЦИ

AAS – Atomic Absorption Spectroscopy
AES – Atomic Emission Spectroscopy
APHA – American Public Health Association
BOD – Biochemical Oxygen Demand
CEC – Cation Exchange Capacity
CF – Contamination Factor
COD – Chemical Oxygen Demand
CV – Coefficient of Variation
EC – Electrical Conductivity
EEA – European Environment Agency
EQS – Environmental Quality Standards
EU – European Union
FAO – Food and Agriculture Organization
GC – Gas Chromatography
GLP – Good Laboratory Practice
GPS – Global Positioning System
HPI – Heavy Metal Pollution Index
ICP – Inductively Coupled Plasma
ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
Igeo – Geoaccumulation Index
ISO – International Organization for Standardization
LOD – Limit of Detection
LOQ – Limit of Quantification
MDL – Method Detection Limit
MI – Metal Index
PCA – Principal Component Analysis
PC – Principal Component
PLI – Pollution Load Index
QA – Quality Assurance
QC – Quality Control
RSD – Relative Standard Deviation
SD – Standard Deviation
r – Pearson Correlation Coefficient
TDS – Total Dissolved Solids
TSS – Total Suspended Solids
TOC – Total Organic Carbon
TP – Total Phosphorus
UNEP – United Nations Environment Programme

USEPA – United States Environmental Protection Agency

WHO – World Health Organization

NO_3^- – Nitrate

NO_2^- – Nitrite

NH_4^+ – Ammonium

SO_4^{2-} – Sulfate

PO_4^{3-} – Phosphate

H. splendens – *Hylocomium splendens*

СПИСОК НА СЛИКА И ТАБЕЛИ

Слика 1. Река Лепенец и земање мостри (Bytyçi, et al., 2018)

Figure 1. The River Lepenc and sampling (Bytyçi, et al., 2018)

Слика 2. Геолошка карта на подрачјето на студијата

Figure 2. Geological map of the study area

Слика 3. Реката Лепенец во Република Косово

Слика 4. Географски координати на локациите за земање примероци на реката Лепенец

Figure 4. Geographic coordinates of water sampling locations along the Lepenc River

Слика 5. Активности на терен при земање мостри на вода по течението на реката Лепенец

Figure 5. Fieldwork activities during water sampling along the Lepenc River

Слика 6. Закиселување на примероците од вода со азотна киселина (HNO_3) и контрола на pH при зачувување на примерокот.

Figure 6. Acidification of water samples with nitric acid (HNO_3) and control of pH during sample preservation.

Слика 7. Географски координати на земање примероци на седимент по течението на реката Лепенец.

Figure 7. Geographic coordinates of sediment sampling along the Lepenc River.

Слика 8. Собирање и просејување на примероци од исушен талог

Figure 8. Collection and sieving of dried sediment samples

Слика 9. Пакување на приготвени примероци од седимент за транспорт и лабораториска анализа

Figure 9. Packaging of prepared sediment samples for transport and laboratory analysis

Слика 10. Географски координати и просторна дистрибуција на местата за земање примероци од мов долж реката Лепенец.

Figure 10. Geographic coordinates and spatial distribution of moss sampling sites along the Lepenc River.

Слика 11. Теренско земање примероци од *Hylocomium splendens* мов на избрани локации во областа на проучување.

Figure 11. Field sampling of *Hylocomium splendens* moss at selected locations within the study area.

Слика 12. Мерење на исушените примероци од мов пред варењето.

Figure 12. Weighing of dried moss samples prior to digestion

Слика 13. Шематски преглед на процедурите за собирање, пред-третман и киселинско варење применети на примероците од мов.

Figure 13. Schematic overview of the collection, pre-treatment, and acid digestion procedures applied to moss samples.

Слика 14. Просторна дистрибуција на анализираните параметри за квалитет на водата долж реката Лепенец врз основа на локациите за земање мостри.

Figure 14. Spatial distribution of analyzed water quality parameters along the Lepenc River based on sampling locations.

Слика 15. Анализа на главни компоненти (PCA) на Fe, Ni, Pb, Zn и Cu во примероци од вода

Figure 15. Principal Component Analysis (PCA) of Fe, Ni, Pb, Zn and Cu in water samples

Слика 16. Просторна дистрибуција на концентрациите на елементите во седименти.

Fig. 16. Spatial distribution of element concentrations in sediments

Слика 17. Вредностите на индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) долж седиментите на Лепенец

Figure 17. The pollution load index (PLI) values along the sediments of the Lepenc

Слика 18. PCA биplot што ги илустрира врските помеѓу избраните елементи и примероците од седимент од реката Лепенец.

Figure 18. A PCA biplot illustrating the connections between selected elements and sediment samples from the Lepenc River.

Слика 19. Просторна дистрибуција на акумулација на елементи во примероци од мов низ реката Лепенец

Figure 19. The spatial distribution of element accumulation in moss samples throughout the Lepenc River

Слика 20. Биplot на анализа на главна компонента (PCA) што ги прикажува елементарните оптоварувања и дистрибуцијата на примерокот во примероците од мов.

Figure 20. Biplot of Principal Component Analysis (PCA) displaying elemental loadings and sample distribution in moss samples.

Слика 21. Индекс на оптоварување со загадување (PLI) пресметан за (а) сите анализирани елементи и (б) избрани метали во трагови (As, Cd, Ni, Pb, Zn).

Figure 21. Pollution Load Index (PLI) calculated for (a) all analyzed elements and (b) selected trace metals (As, Cd, Ni, Pb, Zn).

Слика. 22. Просторна дистрибуција на As in Mosses

Figure. 22. Spatial distribution of As in Mosses

Слика. 23. Просторна дистрибуција на Ba во Мов

Figure. 23. Spatial distribution of Ba in Mosses

Слика. 24. Просторна дистрибуција на Ca во Мов

Figure. 24. Spatial distribution of Ca in Mosses

Слика. 25. Просторна дистрибуција на Cd во Мов

Figure. 25. Spatial distribution of Cd in Mosses

Слика. 26. Просторна дистрибуција на Cu во Мов

Figure. 26. Spatial distribution of Cu Mosses

Слика. 27. Просторна дистрибуција на Cr во Мов

Figure. 27. Spatial distribution of Cr in Mosses

Слика. 28. Просторна дистрибуција на Cu во Мов

Figure. 28. Spatial distribution of Cu Mosses

Слика. 29. Просторна дистрибуција на Fe во Мов

Figure. 29. Spatial distribution of Fe in Mosses

Слика 30. Просторна дистрибуција на K во Мов

Figure 30. Spatial distribution of K in Mosses

Слика. 31. Просторна дистрибуција на Mg во Мов

Figure. 31. Spatial distribution of Mg in Mosses

Слика. 32. Просторна дистрибуција на Mn во Мов

Figure. 32. Spatial distribution of Mn in Mosses

Слика. 33. Просторна дистрибуција на Na во Мов

Figure. 33. Spatial distribution of Na in Mosses

Слика. 34. Просторна дистрибуција на Ni во Мов

Figure. 34. Spatial distribution of Ni in Mosses

Слика. 35. Просторна дистрибуција на Pb во Мов

Figure. 35. Spatial distribution of Pb in Mosses

Слика. 36. Просторна дистрибуција на Sr Mosses

Figure. 36. Spatial distribution of Sr Mosses

Слика. 37. Просторна дистрибуција на V во Мов

Figure. 37. Spatial distribution of V in Mosses

Слика. 38. Просторна дистрибуција на Zn во Мов

Figure. 38. Spatial distribution of Zn in Mosses

Слика. 39. Просторна дистрибуција на Al седименти

Figure. 39. Spatial distribution of Al Sediments

Слика. 40. Просторна дистрибуција на As in Sediments

Figure. 40. Spatial distribution of As in Sediments

Слика. 41. Просторна дистрибуција на Ba во седименти

Figure. 41. Spatial distribution of Ba in Sediments

Слика.42. Просторна дистрибуција на Ca во седименти

Figure.42. Spatial distribution of Ca in Sediments

Слика. 43. Просторна дистрибуција на Cd седименти

Figure. 43. Spatial distribution of Cd Sediments

Слика.44. Просторна дистрибуција на Co седименти

Figure.44. Spatial distribution of Co Sediments

Слика. 45. Просторна дистрибуција на Cr во седименти

Figure. 45. Spatial distribution of Cr in Sediments

Слика. 46. Просторна дистрибуција на Cu во седименти

Figure. 46. Spatial distribution of Cu in Sediments

Слика. 47. Просторна дистрибуција на Fe во седименти

Figure. 47. Spatial distribution of Fe in Sediments

Слика 48. Просторна дистрибуција на K седименти

Figure 48. Spatial distribution of K Sediments

Слика. 49. Просторна дистрибуција на Li во седименти

Figure. 49. Spatial distribution of Li in Sediments

Слика. 50. Просторна дистрибуција на Mg во седименти

Figure. 50. Spatial distribution of Mg in Sediments

Слика. 51. Просторна дистрибуција на Mn во седименти

Figure. 51. Spatial distribution of Mn in Sediments

Слика 52. Просторна дистрибуција на Na во седименти

Figure 52. Spatial distribution of Na in Sediments

Слика 53. Просторна дистрибуција на Ni во седименти

Figure 53. Spatial distribution of Ni in Sediments

Слика. 54. Просторна дистрибуција на P во седименти

Figure. 54. Spatial distribution of P in Sediments

Слика. 55. Просторна дистрибуција на Pb во седименти

Figure. 55. Spatial distribution of Pb in Sediments

Слика. 56. Просторна дистрибуција на Sr во седименти

Figure. 56. Spatial distribution of Sr in Sediments

Слика. 57. Просторна дистрибуција на V во седименти

Figure. 57. Spatial distribution of V in Sediments

Слика. 58. Просторна дистрибуција на Zn во седименти

Figure. 58. Spatial distribution of Zn in Sediments

Слика. 59. Просторна дистрибуција на Al во вода

Figure. 59. Spatial distribution of Al in Water

Слика. 60. Просторна распределба на As во вода

Figure. 60. Spatial distribution of As in Water

Слика. 61. Просторна дистрибуција на Ba во вода

Figure. 61. Spatial distribution of Ba in Water

Слика. 62. Просторна дистрибуција на Ca во вода

Figure. 62. Spatial distribution of Ca in Water

Слика. 63. Просторна дистрибуција на Cd во вода

Figure. 63. Spatial distribution of Cd in Water

Слика. 64. Просторна дистрибуција на Co Вода

Figure. 64. Spatial distribution of Co Water

Слика.65. Просторна дистрибуција на Cr во вода

Figure.65. Spatial distribution of Cr Water

Слика. 66. Просторна дистрибуција на Cu во вода

Figure. 66. Spatial distribution of Cu in Water

Слика. 67. Просторна дистрибуција на Fe во вода

Figure. 67. Spatial distribution of Fe in Water

Слика. 68. Просторна дистрибуција на K во Вода

Figure. 68. Spatial distribution of K in Water

Слика. 69. Просторна дистрибуција на Li во вода

Figure. 69. Spatial distribution of Li in Water

Слика. 70. Просторна дистрибуција на Mg во вода

Figure. 70. Spatial distribution of Mg in Water

Слика. 71. Просторна дистрибуција на Mn во вода

Figure. 71. Spatial distribution of Mn in Water

Слика. 72. Просторна дистрибуција на Na во вода

Figure. 72. Spatial distribution of Na in Water

Слика. 73. Просторна дистрибуција на Ni во вода

Figure. 73. Spatial distribution of Ni in Water

Слика. 74. Просторна дистрибуција на P во вода

Figure. 74. Spatial distribution of P in Water

Слика. 75. Просторна дистрибуција на Pb во вода

Figure. 75. Spatial distribution of Pb in Water

Слика. 76. Просторна дистрибуција на Sr во вода

Figure. 76. Spatial distribution of Sr in Water

Слика. 77. Просторна дистрибуција на V во Вода

Figure. 77. Spatial distribution of V in Water

Слика. 78. Просторна дистрибуција на Zn во вода

Figure. 78. Spatial distribution of Zn in Water

Табела 1. Описна статистика на физичко-хемиските параметри на примероците на површинските води од сливот на реката Лепенец.

Table 1. Descriptive statistics of physicochemical parameters of surface water samples from the Lepenc River Basin.

Табела 2. Описна статистика на концентрациите на метали во површинските води.

Table 2. The descriptive statistics of metal concentrations in surface water

Табела 3. Значајни Пирсонови коефициенти на корелација ($|r| \geq 0,50$) во површинските води.

Table 3. Significant Pearson correlation coefficients ($|r| \geq 0.50$) in surface water.

Табела 4. Пресметан индекс на загадување со тешки метали (HPI) за примероци од вода.

Table 4. Calculated Heavy Metal Pollution Index (HPI) for water samples.

Табела 5. Металниот индекс (МИ) е пресметан за анализираните примероци на вода

Table 5. The Metal Index (MI) was calculated for the analyzed water samples

Табела 6. Описна статистика на елементите во речните седименти

Table 6. Descriptive statistics of elements in river sediments

Табела 7. Фактори на контаминација (CF) на 20 тешки метали во 33 примероци од седимент

Table 7. Contamination factors (CF) of 20 heavy metals in 33 sediment sample

Табела 8: Вредности на индексот на геоакумулација (I_{geo}) на специфични тешки метали (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni и Cr) во примероците од седимент од реката Лепенец

Table 8: Geo-accumulation index (I_{geo}) values of specific heavy metals (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, and Cr) in sediment samples from the Lepenc River

Табела 9. Основна статистика на концентрации на елементи (во mg/kg) во примероци од мов

Table 9. Basic statistics of element concentrations (in mg/kg) in moss samples.

Табела 10. Тип на корелација и главни Пирсонови коефициенти на корелација ($|r| \geq 0,70$) помеѓу елементите во примероците од мов.

Table 10. Correlation type and major Pearson correlation coefficients ($|r| \geq 0.70$) between elements in moss samples.

Табела 11. Вредности на факторот на контаминација (CF) на елементи во трагови во примероците од мов

Table 11. Contamination Factor (CF) values of trace elements in moss sample

ABSTRACT

The Lepenc River in southern Kosovo is an important hydrological system influenced by diverse geological formations and increasing human activity. This study uses an integrated analysis of water, sediment, and moss samples to evaluate the distribution, sources, and pathways of trace metals in the basin. In total, 33 water samples, 33 sediment samples, and 20 moss samples were collected along the river. These samples covered the mountainous regions of the upper reaches near Shtërpçë, the urban areas around Ferizaj, as well as the industrial areas of the lower reaches between Kaçanik and Hani i Elezit. ICP-MS and ICP-OES analytical methods were used to determine the amounts of major and trace elements. Principal Component Analysis (PCA) and Pearson correlation analysis were used in the statistical evaluation to find geochemical correlations and possible sources of metal enrichment. Environmental pollution levels were also assessed using a number of pollution indices, such as contamination factor (CF), deaccumulation index (I_{geo}), pollution load index (PLI), heavy metal pollution index (HPI) and metal index (MI). The results show that the natural geological background, especially in the upstream regions where carbonate lithology prevails, mainly controls the hydrochemical composition of the Lepenc River. Although some areas in the middle and lower reaches showed localized enrichment of Fe, Mn and phosphorus, most of the trace metal concentrations in the water are still within the limits of international guidelines. While moss biomonitoring showed geographical variability in the airborne deposition of trace metals such as Cd, Pb, Zn and Ni, sediment analysis determined that nickel was the most significant element of concern. Metal distribution in the Lepenc River reflects both natural lithological processes and localized anthropogenic impacts, highlighting the need for continuous environmental monitoring and sustainable management.

Keywords: Lepenc River; trace metals; water-sediment interaction; moss biomonitoring; atmospheric deposition; environmental monitoring.

АПСТРАКТ

Реката Лепенец во јужно Косово е важен хидролошки систем под влијание на различни геолошки формации и зголемена човечка активност. Оваа студија користи интегрирана анализа на примероци од вода, седимент и мов за да ја оцени дистрибуцијата, изворите и патеките на металите во трагови во сливот. По течението на реката беа собрани вкупно 33 примероци вода, 33 примероци на седимент и 20 примероци од мов. Овие примероци ги опфатија планинските предели на горното тече кај Штерпца, урбаните средини околу Феризај, како и индустриските области на долниот тек помеѓу Качаник и Хани и Елезит. ICP-MS и ICP-OES аналитички методи беа користени за одредување на количеството на главните и елементите во трагови. При статистичката евалуација се користеа анализа на главна компонента (PCA) и Пирсонова корелација за да се пронајдат геохемиски корелации и можни извори на збогатување на метал. Нивоата на загадување на животната средина беа оценети и со користење на голем број индекси на загадување, како што се факторот на контаминација (CF), индексот на деакумулација (I_{geo}), индексот на оптоварување на загадувањето (PLI), индексот на загадување со тешки метали (HPI) и металниот индекс (MI). Резултатите покажуваат дека природната геолошка позадина, особено во возводните региони каде што преовладува карбонатната литологија, главно го контролира хидрохемискиот состав на реката Лепенец. Иако некои области во средниот и долниот тек покажаа локализирано збогатување со Fe, Mn и фосфор, повеќето од концентрациите на метали во трагови во водата сè уште се во границите на меѓународните упатства. Додека биомониторирањето на мов покажа географска варијабилност во воздушното таложење на метали во трагови како Cd, Pb, Zn и Ni, анализата на седимент утврди дека никелот е најзначајниот елемент за загаженост. Дистрибуцијата на метали во реката Лепенец ги одразува и природните литолошки процеси и локализираните антропогени влијанија, нагласувајќи ја потребата за континуиран мониторинг на животната средина и одржливо управување.

Клучни зборови: река Лепенец; метали во трагови; интеракција вода-седимент; биомониторинг на мов; атмосферско таложење.

1.ВОВЕД

Водните ресурси се многу важни за животинскиот и растителниот свет и за економскиот развој на земјите, но за жал, слатката вода е ограничена, а нејзиниот недостаток предизвикува многу проблеми (Chedadi et al., 2023; Moussaoui et al., 2023). Водата е стратешка предност бидејќи го поттикнува растот, развојот и опстанокот на животот на Земјата. Растот на населението е клучен двигател на недостигот на вода, бидејќи зголемувањето на населението предизвикува зголемена побарувачка за вода. Следствено, годишната количина на достапна слатка вода по лице се намали за повеќе од 20 проценти во последните две децении (The State of Food and Agriculture, 2020). Брзиот раст на населението, прогресивната урбанизација, индустрискиот развој и растот на интензивното земјоделство придонесоа за загадување на површинските води (Kashtanjeva et al., 2022). Денес, контаминацијата на реките и седиментите со различни загадувачи претставува комплексен долгорочен еколошки проблем, особено во области со висок антропоген притисок (Ferati et al., 2015). Тешките метали се еден од најсериозните загадувачи на животната средина поради нивните токсични ефекти, истрајноста и изобилството што можат да се акумулираат во водните екосистеми (Dreshaj Lecaј et al., 2024). Косово е земја опкружена со планини со висока и средна надморска височина, но има речни долини создадени од геолошки активности кои овозможуваат поврзување на Косово со соседните земји (V. Bytyqi & Agaj, 2024). Косово нема изобилни водни ресурси, а користењето на речните и езерските води во земјоделството и различните индустриски гранки предизвикува загадување на овие води со потенцијално токсични метали, различни неоргански, органски и бактериолошки загадувачи. Неодамна, многу автори во Косово го истражуваа влијанието на индустријата, сообраќајот и земјоделството врз храната, почвата и загадувањето на воздухот (Kastrati et al., 2021; Paçarizi et al., 2019), како и физичко-хемиските параметри на водите и седиментите во реките и езерата на Косово (Bajraktari et al., 2019; Ferati et al., 2015; Kashtanjeva et al., 2022; Shala Abazi et al., 2022). Покрај загадувањето на водата предизвикано од тешки метали, седиментите играат клучна улога во водната средина, служејќи како главни загадувачи и долгорочни резервоари на овие елементи. Седиментите се составени и од

неоргански и од органски материјали, кои се транспортираат, суспендираат и на крајот се депонираат од речните системи. Формирањето на седименти, познато како седиментација, се случува кога фините честички се мобилизираат од природни сили како што се речните струи, ветерот или временските услови или од човечки активности, а потоа се таложат покрај речните корита, бреговите и поплавините (Popov et al., 2016).

Покрај тоа, водната средина е под силно влијание на динамиката на седиментот, бидејќи седиментите делуваат не само како носители и секундарни извори на загадувачи, туку и како сигурни индикатори за следење и следење на загадувачите во водните екосистеми (Pejman et al., 2015). Седиментите имаат природен капацитет да акумулираат тешки метали и други антропогени супстанции кои се носат во речниот систем (Šajin et al., 2011; WINDLEY, 2006). Човечките активности се значаен двигател во забрзувањето на процесите на седиментација. Промените на коритото или нарушувањата на режимот на природниот тек го нарушуваат балансот на таложување на седиментот, што резултира со забележителни промени во начинот на транспортирање и акумулирање на седиментите со текот на времето. (Popov et al., 2016). Токсичните ефекти на тешките метали, кои се карактеризираат со нивната истрајност, биоаккумуляција и способност да ги нарушат водните системи, ги прават меѓу најопасните и најдолготрајните загадувачи на животната средина (Ferati et al., 2015). Тешките метали стигнуваат до водните системи преку различни патишта, вклучително и геолошки и атмосферски влијанија, ерозија на почвата, прашина во воздухот, атмосферско таложување и низа човечки активности како што се истекување ѓубрива, испуштање отпадни води, индустриски ефлуенти и урбано истекување (Kankılıç et al., 2013). Во многу региони, природните минерални наоѓалишта содржат значителни количини на тешки метали; сепак, антропогените активности, особено рударството и топењето на метали, значително ја интензивираа нивната дистрибуција, што ги прави главен извор на загадување на животната средина. Рударските активности, особено, имаат сериозни влијанија и на почвите и на водните системи, придонесувајќи за долгорочна деградација на околината (Bačeva et al., 2014). Во регионите со историја на рударство, во комбинација со притисоците на модерниот урбан живот, како што се согорувањето

на фосилни горива, интензивното земјоделство и наводнувањето со загадена вода, овие фактори продолжуваат да играат главна улога во поттикнувањето на загадувањето на животната средина (Boev et al., 2005). Интензивната експлоатација на природните ресурси и лошото управување со отпадот предизвикаа широко распространета контаминација со токсични метали (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Mn). Студии спроведени од (Laha et al., 2022; Okrikata et al., 2023) покажуваат дека рударските активности, заедно со несоодветното индустриско управување, оставиле постојани траги од загадување со тешки метали, во голема мера складирани во речните седименти каде што претставуваат долгорочни еколошки ризици. Откако ќе се вградат во седименти, нивната акумулација и мобилност се под влијание на постоечкиот минералошки и хемиски состав, како и од човечките влијанија и природните физички, хемиски и биолошки процеси (Dimitrova et al., 2015). Реката Лепенец, која е предмет на нашето истражување, тече низ планински, рурални и урбани средини. Во планинскиот дел загадувањето главно е поврзано со геогени извори од карпите на планината Шар, додека во урбаните средини (Качаник, Феризај) загадувањето доаѓа од градежни активности, сообраќај и отпад. Индустрискиот сектор кај Хани и Елезит, особено цементарницата и рудниците „ШарЦем“, го сочинуваат главниот извор на емисии на метали во област која е исто така блиску до границата со Република Северна Македонија. Покрај загадувањето на водата и седиментите, важен фактор на контаминација во областа на реката Лепенец е и воздухот. Загадувањето на воздухот стана еден од најбитните глобални проблеми во последниве години. Намалувањето на квалитетот на воздухот во голема мера е поттикнато од индустрискиот развој и испуштањето на штетни елементи во атмосферата, што е потврдено со бројни неодамнешни научни студии. Квалитетот на воздухот се проценува со користење на различни техники, вклучувајќи мобилни сензори и стационарни и преносни уреди за следење. Одредени растворливи соли на тешки метали придонесуваат за контаминација на воздухот, водата и почвата каде и да се присутни, поради широката индустриска употреба на овие метали и нивните соединенија во последните децении (Dreshaj Lecaј et al., 2024). Тешките метали се меѓу најзагривувачките хемиски загадувачи поради нивната поврзаност со бројни негативни ефекти врз здравјето на луѓето.

И продолжената и краткорочната изложеност на загадувачи на воздухот, особено на опасни метали како што се олово, кадмиум, арсен и жива, може да претставуваат сериозни здравствени ризици, како што е докажано со бројни студии и глобални проценки. Изложеноста на тешки метали резултира со неколку болести (Paçarizi et al., 2021). Како резултат на тековниот индустриски напредок, луѓето редовно се изложени на потенцијално штетни материи, вклучително и токсични метали кои се ослободуваат во животната средина (Kastrati et al., 2021). Бројни неодамнешни студии покажаа дека рударските активности и јаловината во Косово придонеле за значително загадување на почвата (Paçarizi et al., 2024; Dreshaj Lecaj et al., 2024; Kastrati et al., 2024), вода (Gashi et al., 2010), воздухот (Paçarizi et al., 2023), и храна (Sopaj et al., 2025; Kastrati et al., 2023; Pacarizi et al., 2019), дополнително зголемување на ризикот од влијанија врз животната средина и здравјето на луѓето. Континуираното следење на воздухот и тековните истражувања за штетните ефекти на овие метали затоа се од суштинско значење. Уште во доцните 1960-ти, Рилинг и Тајлер беа пионери во употребата на мововите како биоиндикатори за да се процени квалитетот на воздухот и да се открие атмосферското таложење на тешки метали (Rühling et al., 1970). Поради нивните специфични биолошки карактеристики, мововите се широко користени како биоиндикатори за загадувањето на воздухот. Овие неваскуларни растенија, без корени и без цветови поседуваат висок капацитет да акумулираат загадувачи во воздухот директно од атмосферата, што ги прави особено ефикасни за следење на квалитетот на воздухот (TYLER, 1990). Концентрацијата на елементите акумулирани во мововите служи како особено ефикасен показател за загадувањето на воздухот, бидејќи мововите ги апсорбираат хранливите материи и загадувачите првенствено од атмосферата, а не преку корените (Sopaj et al., 2022). Понатаму, бидејќи мововите апсорбираат елементи исклучиво од атмосферата, тие служат како сигурни показатели за загаденоста на воздухот. Нивната широка географска дистрибуција, малата генетска варијабилност и стационарната природа, во комбинација со способноста да се анализираат акумулираните елементи користејќи различни аналитички техники, ги прават мововите одличен избор за биомониторинг на квалитетот на воздухот (Fernández et al., 2007). Мововите нудат неколку предности

како биомонитори на квалитетот на воздухот: тие се широко распространети и лесно се собираат; нивниот недостаток на вистинско васкуларно ткиво ја подобрува нивната способност да ги адсорбираат загадувачите во воздухот; а нивната бавна стапка на раст овозможува акумулација на загадувачи во подолги периоди (Zechmeister et al., 2004). Мововите имаат високи капацитети како ефективни акумулатори на метали и метални комплекси, главно од различни капацитети за размена на кати (CEC) (Boev et al., 2022). Значајната улога што мововите ја одиграа во следењето на квалитетот на воздухот во последните децении дополнително ја поддржува нивната ефикасност како сигурни биоиндикатори (TYLER, 1990; Demková et al., 2017; Paçarizi et al., 2023). Од 2000 година, програмата ICP Vegetation (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk>) ја координира Европската анкета за мов, обезбедувајќи вредни податоци за атмосферското таложење на тешки метали и други загадувачи низ целиот континент. Во рамките на оваа програма беа спроведени бројни студии во земјите од регионот, како што е Северна Македонија, користејќи мов и лишаи за следење на квалитетот на воздухот (Balabanova et al., 2010; Barandovski et al., 2012; Stafilov et al., 2010). Бидејќи рударските локации и различни топилници беа идентификувани како примарни извори на загадување, овие студии се повторуваа во текот на неколку години за да се следат долгорочните трендови, што го објаснува нивниот постојан фокус со текот на времето (Balabanova et al., 2010; Boev et al., 2022).

Сепак, истражувањето за употребата на мов за следење на квалитетот на воздухот во Косово се појави само во последните две децении. Покрај другите студии, како на пр (Maxhuni et al., 2016; Paçarizi et al., 2021; Sopaj et al., 2022), тековната студија е продолжение на употребата на мововите како биоиндикатори, но е фокусирана на истражување на влијанието на индустријата и населбите по течението на реката Лепенец до границата со Република Македонија. Реката Лепенец во Република Косово претставува важен природен систем кој содржи планински, рурални и урбани предели. Во исто време, тој е изложен на повеќе извори на потенцијално загадување. Регионот е чувствителен на загадување со тешки метали поради присуството на различни карпи кои влијаат на неговиот геолошки состав, како и поради неколку човечки активности, како што се фабриката за цемент во Хан и

Елезит, поранешниот рудник за никел во Иваја (Качаник), густоот сообраќај долж автопатот Приштина-Скопје и прекуграничните ефекти од Северна Македонија.

Иако неколку студии ја испитуваа контаминацијата со тешки метали во одделни еколошки одделенија во Република Косово, повеќето од овие истраги се спроведени одделно, фокусирајќи се на воздухот, почвата, водата или седиментите. Како резултат на тоа, сè уште недостига сеопфатно разбирање за тоа како хемиските елементи се дистрибуираат и комуницираат низ меѓусебно поврзаните еколошки медиуми. Овој јаз ја ограничува способноста целосно да се интерпретираат моделите на контаминација и да се направи разлика помеѓу природните геолошки влијанија и загадувањето предизвикано од човекот.

Во овој поглед, реката Лепенец е особено деликатна поради нејзината комплицирана геологија, обемената транспортна инфраструктура, индустриската активност од минатото и сегашноста и нејзината поврзаност со поголемиот систем на реката Вардар. Сè уште недостасуваат систематски и сеопфатни основни податоци за дистрибуцијата на хемиските елементи во овој слив, и покрај неговата еколошка важност.

Со цел да се подобрат проценките за животната средина, да се поддржат иницијативите за долгорочен мониторинг и да се обезбеди научна основа за одржливо управување со природните ресурси во регионот, императив е оваа информациска празнина да се пополни.

2.ОПШТА ПОЗАДИНА

2.1 Општи карактеристики на површинските води

Површинските води претставуваат една од најдинамичните компоненти на хидролошкиот циклус. Тие ги опфаќаат сите форми на вода што се наоѓаат на површината на Земјата, вклучувајќи реки, потоци, езера, резервоари, мочуришта и многу повеќе (European Environment Agency, 2021). Нивните карактеристики се обликувани од широк опсег на природни и човечки фактори кои се во интеракција, вклучувајќи клима, геологија, користење на земјиштето и хидролошки процеси. Утврдувањето на потеклото на контаминацијата, оценувањето на квалитетот на водата и правењето мудри избори за одржливо управување со слатководните ресурси, сето тоа зависи од разбирањето на овие карактеристики. Овие основни идеи обезбедуваат клучна основа за разбирање на промените во еколошките околности и квалитетот на водата во реките како Лепенец, кои минуваат низ регион богат со еколошка разновидност, но сè повеќе под влијание на човековата активност (Gashi, 2010). Површинските води претставуваат рамнотежа помеѓу врнежите, топењето на снегот, протокот на подземните води, инфилтрацијата и испуштањето на подземните води. Според Bytyçi et al., (2017), најголем проток имаат алпските реки, првенствено оние лоцирани во западниот регион на Косово, додека реките во источниот регион имаат најмал проток. Реката Лепенец покажува типичен планински речен режим, со високи протоци во пролет поради топењето на снегот од Шар Планина и значително помали протоци во текот на летото кога температурите и стапката на испарување го достигнуваат врвот. Овие сезонски варијации имаат влијание врз целокупната хидродинамика на реката, движењето на седиментот и капацитетот за разредување (Lu et al., 2025). Физичките карактеристики, вклучувајќи ја температурата на водата, брзината на протокот, заматеноста и суспендираните честички, се подеднакво важни. Температурата е основен фактор кој директно влијае на однесувањето на бројни хемиски и биолошки процеси, како што се нивоата на растворен кислород и метаболичката активност на водните видови (Null et al., 2017). Спротивно на тоа, заматеноста и вкупните суспендирани цврсти материи (TSS) имаат тенденција да се зголемуваат во региони каде што човековата

активност го нарушува коритото на реката или околниот терен, особено за време на периоди на обилни врнежи. Во сливот на Лепенец, нивоата на седимент се често повисоки во средниот и долниот тек на реката поради вадење камен, градежни активности и ерозија по стрмните падини (Gashi et al., 2011). Интеракциите помеѓу водата, почвата и геолошките супстрати, како и таложењето на воздухот и загадувањето предизвикано од луѓето, влијаат на хемискиот состав на површинските водни патишта (Le et al., 2022). Способноста на водата да делува како тампон се рефлектира во нејзината pH вредност и алкалност, кои обично остануваат во прифатлив опсег за водниот живот. Распуштањето на калциум и магнезиум карбонати промовира стабилно ниво на pH вредност и зголемена алкалност (Rosen et al., 2018) во областите во кои доминираат карпи богати со карбонати, како што е сливот на реката Лепенец. Електричната спроводливост (ЕС) е клучен физичко-хемиски параметар кој ја рефлектира вкупната концентрација на растворени неоргански јони во површинските води. Обезбедува брза индикација за минерализација на водата и е тесно поврзана со присуството на главните катјони и анјони како што се Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , HCO_3^{-} , SO_4^{2-} и Cl^{-} (Chapman, 1996). Во речните системи, вредностите на ЕС се контролираат со литолошка позадина, влезни подземни води и антропогени влијанија, вклучувајќи урбани отпадни води, земјоделски истекувања и индустриски испуштања. Во сливовите богати со карбонати, како што е сливот на реката Лепенец, релативно покачените вредности на ЕС најчесто се поврзуваат со растворање на карбонат и зголемена алкалност. Сезонските хидролошки услови дополнително влијаат на ЕС, со повисоки вредности обично забележани за време на периоди со низок проток поради намаленото разредување и пониски вредности за време на услови со голем проток како резултат на зголемено истекување (Allan & Castillo, 2007; Meybeck, 2003). Главните јони како што се калциум, магнезиум, бикарбонати, сулфати и хлориди, покрај тоа што доаѓаат од природното растворање на минералите, можат да бидат погодени и од топењето на мразот на патиштата, урбаните отпадни води или индустриското загадување. Молекулите на азот и фосфор се меѓу хранливите материи кои се неопходни за продуктивноста на водата.

Сепак, тие можат да доведат до еутрофикација ако се присутни во вишок (Meuybeck, 2003). Присуството на разградлива органска материја е означено со органско загадување, кое се квантифицира со употреба на хемиска побарувачка на кислород (COD) и биохемиска побарувачка на кислород (BOD). Зголемените отчитувања често укажуваат на индустриски ефлуенти или испуштање отпадни води.

Елементите во трагови и тешките метали се клучни компоненти за евалуација на квалитетот на површинските води, покрај генеричките хемиски параметри, бидејќи тие нудат важни сознанија и за стресовите предизвикани од човекот и за природните геохемиски услови на позадината.

Хемијата на водата, хидролошките услови и интеракциите помеѓу водениот столб и речните седименти имаат значително влијание врз дистрибуцијата и однесувањето на металите во речните системи, кои можат да се најдат или растворени или врзани за суспендирани честички (Chapman, 1996). Во водни средини, елементите како Cd, Zn, Ni и Cu се поподвижни и посилно реагираат на варијации во pH, јонски состав и динамика на проток. Fe, Mn, Pb и Cr, од друга страна, почесто се поврзани со ситнозрнести седименти и фази на честички, особено во алкални средини кои се типични за сливовите со доминација на карбонат. Овие геохемиски услови во сливот на реката Лепенец ги поттикнуваат металите да се движат од растворената фаза во суспендирани и долни седименти, ограничувајќи ја нивната краткорочна подвижност во водата и промовирајќи долгорочна акумулација во цврсти еколошки прегради (Rosen et al., 2018). Тешките метали може да навлезат во површинските води преку природни процеси како што се атмосферските влијанија на карпите, како и преку антропогени активности вклучувајќи индустриски операции, сообраќајни емисии, рударство и испуштање урбани отпадни води. Поради нивната истрајност, токсичност и тенденција да се биоакумулираат, металите како што се Pb, Zn, Cu, Cr, Ni и Cd се сметаат за најзначајните еколошки загадувачи (Tchounwou et al., 2012; Zhao et al., 2017). Претходните студии спроведени во Косово постојано известуваа за зголемени концентрации на тешки метали во површинските води погодени од индустриските зони и поранешните рударски области, нагласувајќи ја нивната важност како индикатори за антропогеното влијание (Gashi et al., 2016; Laha et al.,

2022). Емисиите и прашината на индустрискиот комплекс „Шар Џем“, истекувањето од важни транспортни коридори, вадењето камен и повторното мобилизирање на контаминирани седименти за време на периоди со висок проток се можни причини за контаминација со метали во сливот на реката Лепенец. Металите поврзани со ситнозрнести честички имаат тенденција да се таложат и остануваат во речната средина кога брзината на протокот се намалува и седиментацијата се зголемува во низводните делови, особено под Качаничката Клисура. Промените во квалитетот на водата и хидроморфологијата имаат директно влијание врз биолошките заедници кои ги населуваат површинските води, вклучувајќи ги рибите, алгите, водните растенија и макробезрбетниците. Според (Birk et al., 2012), евалуацијата на еколошкиот статус во европските површински води силно се потпира на биолошките индикатори, кои служат како чувствителни мерки за промена на животната средина. Еден од најголемите фактори што влијаат на својствата на површинските води е човековата активност. Освен што додава органска материја и хранливи материи, урбаната експанзија го зголемува истекувањето. Земјоделството придонесува за пестициди, ѓубрива и седименти. Индустриските процеси ослободуваат хемикалии и ја менуваат температурата, особено кога ефлуентот не се постапува соодветно.

Непречистените отпадни води од соседните заедници, земјоделските истекувања од земјоделските и животинските региони, емисиите и ефлуентите од индустриската зона во Хани и Елезит и физичките промени на коритото од вадење чакал се примарните стресови во сливот на реката Лепенец (Lecaj et al., 2024).

2.1.1 Општи карактеристики на седиментите

Седиментите акумулираат минерални и органски материјали, со што се формира една од најважните компоненти на речните системи. Тие исто така обезбедуваат прозорец во минатото на човековата активност и природните процеси во сливот. Во реките, седиментите функционираат речиси како долгорочен еколошки запис, зачувувајќи ги информациите за геолошкиот состав, ерозијата, сезонската хидрологија и особено загадувачите како тешките метали кои влегуваат во системот од околните активности. Поради овие причини, анализата на седиментот денес стана централен пристап во студиите насочени кон проценка на еколошкото здравје и нивоата на загадување на реките (Gashi et al., 2009; Georgievski et al., 2025). Материјалот што завршува како талог во реката обично го започнува своето патување по изложени почви, истрошени карпи, планински падини или региони под влијание на човековата активност. Честичките се одвојуваат и се движат со врнежи, површинско истекување и механичка ерозија додека не слетаат во областите на речниот канал кои се помирни. Геологијата на реката Лепенец е многу разновидна, според Gashi et al., (2009) , со магматски формации, карбонати и метаморфни карпи кои придонесуваат за различни минерали. Седиментите со силикати, карбонати, глинени минерали и облоги од железо и манган оксид се природно произведени од оваа разновидност. Имаме подобро разбирање за овие процеси поради голем број регионални студии. Според Samardzioska et al. (2017), речните седименти во централниот дел на Балканот често покажуваат значителна концентрација на минерали кои се геохемиски активни и имаат моќна способност да врзуваат елементи во трагови. На сличен начин Boev et al. (2002) забележуваат дека примарните транспортери на тешки метали во речните седименти се глинени минерали и оксидите на Fe-Mn. Нивните резултати се во согласност со она што често се очекува во Лепенец: како што веќе беше споменато од Gashi (2009) и Lecaј et al. (2024), ситнозрнести честички богати со оксиди и глини обично служат како примарен извор на елементи како Pb, Zn, Ni, Cr и Cu. Распределбата на хемиските елементи во речните седименти е резултат на антропогени влезови,

хидродинамичко сортирање и литолошка позадина. Минералната матрица на седименти, која вклучува силикатни минерали, карбонати и глинени фракции, е силно поврзана со главните елементи вклучувајќи ги Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, Sr, Ba и Li (Förstner & Wittmann, 2012). Овие елементи се претежно од геогенско потекло. Овие компоненти ја обезбедуваат природната геохемиска позадина на реката Лепенец и нудат рамка за разликување помеѓу природно настанатите и вештачки зголемените концентрации на метали. Бидејќи оксидите и хидроксидите Fe-Mn се екстремно реактивни фази кои можат да ги адсорбираат и ко-таложат елементи во трагови, железото и манганот се важни во контролирањето на геохемијата на седиментот (Förstner & Wittmann, 1981). Како резултат на тоа, металите вклучувајќи Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co и V често се изобилни во седиментните фракции со високи нивоа на Fe и Mn, особено во ситнозрнест материјал. Поради нивната трајност и еколошка опасност, потенцијално опасните метали како Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr и As се особено загрижувачки за животната средина (Förstner & Wittmann, 2012; Tchounwou et al., 2012). Овие метали потекнуваат и од природните временски влијанија на метаморфните и ултрабазните карпи во сливот на реката Лепенец и од вештачките извори како транспортот, урбаното истекување, индустриските загадувачи и вадењето камен (Bačeva et al., 2014; Stafilov et al., 2024). Депонираните зони со висока содржина на глина, ниска енергија на проток и зголемена органска материја се попогодни за нивна акумулација. Додека Pb е главно поврзан со фази на честички, елементите како Zn и Cu покажуваат висока привлечност за органските материјали (Chapman, 1996; Förstner & Wittmann, 1981). Бидејќи тие често се поврзуваат со оксидите на Fe-Mn и глинени минерали, ванадиумот и кобалтот покажуваат мешано геогенско и антропогено однесување, што ја прави нивната дистрибуција чувствителна на редокс условите и составот на седиментот. Големината на зрното е еден од најважните елементи што истражувачите ги земаат предвид при испитувањето на седиментите. Ова покажува дека однесувањето на седиментите и капацитетот за апсорпција се значително под влијание на големината на честичките. Песокот и чакалот се примери на груби честички кои брзо се таложат и обично содржат помалку загадувачи. Сепак, малите честички, особено тињата и глината, остануваат подолго суспендирани, се движат подалеку и им

обезбедуваат на металите многу поголема површина со која се врзуваат Lecaј et al. (2024) покажаа дека најфините седиментни фракции ($<63 \mu\text{m}$) обично се најконцентрирани во тешки метали во реката Лепенец. Ова делумно се должи на изобилството на глинени минерали во овие фракции, како и на фактот дека тие се покриени со железо и манган оксиди, кои служат како органски „магнети“ за различни елементи во трагови. Влијание имаат и хидролошките настани. Додека ситните честички имаат тенденција да се таложат и да се градат во околности со низок проток, тие се носат низводно во значителни количини за време на периоди со висок проток. Овој процес придонесува за објаснување зошто концентрациите на металите често варираат во голема мера во текот на реката. Седиментите содржат неколку хемиски карактеристики кои го регулираат задржувањето или ослободувањето на тешки метали покрај нивниот минерален состав и големината на честичките РН вредноста на седиментот има значајна улога во одредувањето дали металите се мобилизирани или остануваат врзани. Металите полесно се ослободуваат во кисели средини, додека адсорпцијата обично се поттикнува во неутрални и алкални средини (Huang et al., 2017). Друга важна компонента е органската материја. Може да се комбинира со метали, особено со Cu, Pb и Zn, за да создаде стабилни комплекси. Förstner & Wittmann (1981) покажа дека седиментите со поголема органска содржина обично добиваат повеќе метали и поради загадувањето и поради силните сврзувачки места што органските материјали природно ги снабдуваат. Фазите на металните лежишта може да станат стабилни или нестабилни поради промените во условите за редокс. Оксидите на железото и манганот се распаѓаат под редуцирачки околности, ослободувајќи метали кои претходно биле адсорбирани.

Од друга страна, во услови на оксидација, металите може повторно да се заробат во нови оксиди (Tessier & Campbell, 1987). Капацитетот на седиментот да складира и разменува јони се изразува со СЕС. Седиментите со висока содржина на глина обично покажуваат повисоки СЕС и имаат поголема способност за задржување на метал. Ова е значајно за сливот на Лепенец, каде што се очекува поголемо наталожување на метал на места богати со глина (Yoshida, 2013).

Бидејќи седиментите не се целосно пасивни и можат да задржат метали подолг временски период, тие се нарекуваат отпад и извори на тешки метали (Georgievski et al., 2025; Lecaј et al., 2024). Тие може да испуштаат метали назад во водната колона како одговор на специфичните услови на животната средина. Следењето на седиментот е од клучно значење поради неговата двојна функција како резервоар и можен извор. Оваа карактеристика станува особено значајна во река како Лепенец, која минува низ региони со патишта, земјоделски полиња и населени места.

Дополнително, седиментите имаат витална еколошка улога. Тие одржуваат долгорочни еколошки сигнали, ги контролираат циклусите на хранливи материи и нудат живеалиште за бентосни суштества.

Студии на Förstner & Wittmann (1981), Lecaј et al (2024), и Meybeck (2003) ефективно ја илустрира идејата дека седиментите служат како „архива“ на промените во животната средина, при што хемијата на седиментот јасно ги одразува и природните геолошки влезови и антропогените последици.

2.1.2. Општи карактеристики на вегетациските мовови

Уникатната анатомска структура на мововите, која е фундаментално различна од онаа на васкуларните растенија, е клучна компонента на нивниот капацитет за биомониторинг. Бидејќи им недостигаат вистински корени, васкуларна структура и заштитна кутикула, мововите се особено прилагодени за еколошки истражувања, бидејќи тие во голема мера се потпираат на директен контакт со атмосферата за да ја апсорбираат водата и хранливите материи.

Дополнително, мововите ги рефлектираат варијациите во квалитетот на воздухот и присуството на загадувачи на воздухот бидејќи нивните ткива реагираат чувствително на атмосферското таложење (TYLER, 1990). Нивните тенкосидни, еднослојни листови имаат широка, високо реактивна површина што го олеснува пасивна апсорпција на тешките метали и другите загадувачи во воздухот (Gerdol et al., 2000). Функционални групи вклучувајќи карбоксилни, хидроксилни и фосфатни делови според до Macedo-Miranda et al., 2016), ги има во изобилство во клеточните сидови и лесно ги врзуваат металните јони преку јонска размена и електростатските интеракции.

Дополнително, бидејќи мововите немаат кутикула, процесите на влажно таложење како дожд, магла и роса можат да дозволат растворените јони и ситни честички директно да влезат во ткивата (Ruhling & Tyler, 1973). Мововите се способни да ги рефлектираат долгорочните модели на таложење во атмосферата поради нивните ограничени физиолошки процеси за транспорт на метал и детоксикација, што предизвикува металите земени од видот да останат фиксирани во ткивата (Harmens et al., 2015). Оваа карактеристика објаснува зошто мововите најчесто се признати како чувствителни и доверливи маркери на контаминација со тешки метали. Познато е дека широк спектар на хемиски компоненти, главно од извори на воздух, се собираат во мов. Ткивата од мов често содржат главни и елементи во трагови како Al, Fe, Ca, Mg, K, Na и P, кои генерално се индикативни за минералниот состав на честичките добиени од почвата и воздушната прашина. Овие компоненти вклучуваат детали за транспорт на минерални аеросоли со долг дострел и природни

влезови во позадина. Бидејќи тие се поврзани со антропогени емисии, трагите и потенцијално опасните елементи како Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, V, As и Sr беа особено интересни во истражувањето на биомониторингот. Концентрациите на овие елементи во мов се индикативни за нивоата на атмосферска контаминација, а не за локална хемија на почвата, бидејќи тие првенствено се акумулираат преку пасивна адсорпција на честички во воздухот и влажно таложење, наместо преку навлегување од коренот (Harmens et al., 2010; Rühling et al., 1970). Елементите како што се Pb, Zn и Cu често се поврзани со емисиите во сообраќајот, индустриските активности и процесите на согорување, додека Ni, Cr и Co може да ги рефлектираат и геогенските извори, вклучително и ултрабазните и метаморфните карпи и антропогени влезови. Кадмиумот најчесто се поврзува со индустриските емисии и атмосферскиот транспорт на долг дострел, додека ванадиумот често се користи како трагач на согорувањето на горивото и индустриските процеси. Според тоа, акумулацијата на овие метали во ткивата на мов дава вреден увид во релативниот придонес на природните и човечките извори на атмосферско загадување. Што се однесува до нивната распространетост во природата, мововите се широко распространети во различни природни и антропогени живеалишта, вклучувајќи почва, карпи, кора од дрвја, дрво што се распаѓа, сидови и други вештачки површини, особено во областите изложени на атмосферско таложење.

Homalothecium lutescens е pleurocarpous мов кој често се наоѓа во отворени, добро изложени средини каде што веднаш е под влијание на воздушни влезови, како што се кората на дрвјата, варовничките карпи, сидовите и урбаните површини.

Неговиот модел на раст, кој е типичен со густо набиени лисја и хоризонтално распространети гранки, ја подобрува апсорпцијата на фините честички што содржат метали, вклучувајќи Pb, Zn, Cu, Ni и Cd. Плеурокарпната мов *Homalothecium lutescens* е чест член на семејството Brachytheciaceae. Овој вид е многу корисен од истражувачка гледна точка, покрај тоа што е лесно препознатлив на терен поради неговата препознатлива златно-зелена боја, фино разгранета структура и извонредна еколошка толеранција. Овој мов е корисен природен инструмент за следење на присуството и мобилноста на тешките метали во животната средина во

области како реката Лепенец, каде што геолошките процеси, човековата активност и атмосферскиот транспорт постојано комуницираат. Бидејќи тешките метали се упорни и небиоразградливи загадувачи (Alloway, 2013), постојаните биомонитори како *H. lutescens* нудат важни информации за временските и географските обрасци на загадувањето. *H. lutescens* е исклучително чувствителен на атмосферски промени поради неговите морфолошки карактеристики. Гаметофитот има максимална изложеност на честички во воздухот бидејќи расте хоризонтално и формира густе слоеви. Особено, големи и фини честички ($PM_{2.5}$ и PM_{10}) може да биде блокирана од екстремно грубата површина формирана од тенките, редовно разгранети стебла и закривените, тесно набиени лисја. Овие честички често содржат тешки метали генерирани од индустриски процеси, сообраќајни емисии и механичка ерозија, за кои се знае дека придонесуваат за загадување на воздухот во планинските речни сливови (Paçarizi et al., 2021). Според претходните истражувања, *H. lutescens* најмногу може да акумулира тешки метали преку пасивни механизми на адсорпција, кои ги рефлектираат регионалните модели на загадување на воздухот наместо влезовите од почвата (Alloway, 2013; Gerdol et al., 2000). Со задржување на металите во воздухот со текот на времето, овој вид служи како сигурна архива на атмосферско таложење и е добро прилагоден за разликување помеѓу природните и антропогените извори во реката Лепенец.

2.2. ЗАКОНОДАВНА И РЕГУЛАТОРНА РАМКА ЗА УПРАВУВАЊЕ СО ВОДИТЕ И СЕДИМЕНТИТЕ ВО РЕПУБЛИКА КОСОВО

Еколошките проблеми се присутни во сите земји во светот, а често се поизразени во новоформираните држави. Косово не е исклучок и се соочи, и продолжува да се соочува со низа еколошки предизвици. Како одговор, преземени се значителни напори за развој на законски рамки насочени кон обезбедување заштита и правилно управување со чиста и здрава животна средина (Republic of Kosovo, 2009). Усогласувањето на косовските закони, во согласност со директивите на Европската унија (ЕУ), е клучен процес за интеграцијата на Косово во европските структури и за прилагодување на неговото законодавство на законодавството на ЕУ. Косовските институции, вклучително и Собранието, Владата и другите тела, како и граѓанското општество и професионалните здруженија, се клучни за овој процес. Тие се одговорни за спроведување на законодавството приспособено на директивите на ЕУ и за оценување на неговата ефикасност. Законската рамка со која се уредува управувањето со водите и седиментите во Република Косово постепено се развива во контекст на постконфликтна институционална консолидација и поширокиот процес на европска интеграција на земјата. Главна пресвртница во овој процес беше усвојувањето на Законот бр. 04/L-147 за водите на Косово во 2013 година, со кој се воспостави сеопфатна правна основа за заштита, користење и одржливо управување со водните ресурси. Ова ги вклучува површинските води, подземните води и поврзаните еколошки компоненти како што се седиментите од речното корито (Republic of Kosovo, 2013). Законот го усвои Собранието на Република Косово со техничка и политичка поддршка од Министерството за животна средина, просторно планирање и инфраструктура и ги одразува принципите на интегрирано управување со водните ресурси промовирани од Европската Унија (European Parliament and Council, 2000; Republic of Kosovo, 2013). Законот за води ги инкорпорира клучните принципи во согласност со Рамковната директива на ЕУ за води, вклучувајќи го спречувањето на загадувањето

на водите, заштитата на водните екосистеми и контролата на испуштањата на опасни материи.

Иако седиментите не се регулирани преку посебен правен инструмент, тие законски се сметаат за составен дел на водните тела (Republic of Kosovo, 2013). Со оглед на нивниот капацитет да дејствуваат како акумулации и потенцијални секундарни извори на загадување - особено во однос на тешки метали - квалитетот на седиментот индиректно е заштитен преку законски мерки дизајнирани за одржување на хемискиот и еколошкиот статус на водите (European Parliament and Council, 2000; Förstner & Wittmann, 2012). Овој пристап е целосно усогласен со Рамковната директива за води, која ги препознава седиментите како клучна компонента што влијае на долгорочниот хемиски статус и еколошкиот интегритет на водните системи (European Commission, 2000). Овој закон е развиен во согласност со основните принципи на законодавството на Европската унија за води, особено Рамковната директива на ЕУ за води (European Commission, 2000), со цел да се обезбеди интегрирано управување со водните ресурси, заштита на квалитетот на водите и одржливо користење на водните ресурси. Сепак, целосното усогласување со законодавството на ЕУ и ефективното спроведување на сите барања за РДВ остануваат тековен процес.

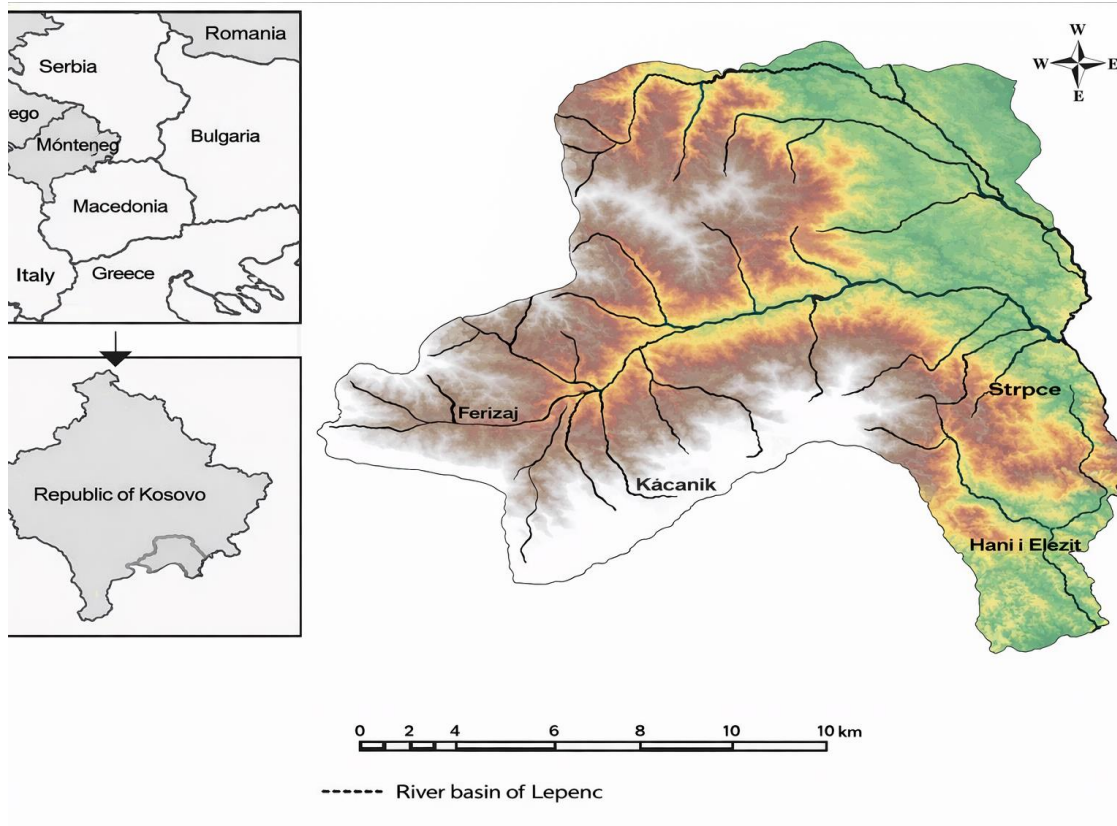
Понатамошното усогласување на косовското законодавство за води со правото на ЕУ за животната средина е постигнато преку дополнителни правни инструменти, особено Законот бр. 03/L-025 за заштита на животната средина и Законот бр. 03/L-214 за оцена на влијанието врз животната средина (ОВЖС) (Republic of Kosovo, 2009, 2010). Овие закони ги инкорпорираат основните еколошки принципи на ЕУ, како што се превенцијата, претпазливоста и одржливиот развој, и бараат активностите со потенцијал да предизвикаат значителни влијанија врз животната средина да бидат подложени на претходна проценка. Во согласност со Директивата на ЕУ за ОВЖС (2011/92/EU), косовското законодавство за ОВЖС ги обврзува развивачите на проекти да ги проценат потенцијалните влијанија врз водните тела, процесите на транспорт на седимент и акумулацијата на опасни материи во седиментите.

На овој начин, правната рамка обезбедува превентивна заштита на квалитетот на седиментот и на водните екосистеми (European Parliament and Council, 2011; Republic of Kosovo, 2010). Подзаконските акти и административните инструкции усвоени од надлежните органи ги преведуваат овие правни принципи во пракса со дефинирање на граничните вредности на испуштање, процедурите за издавање дозволи и системите за класификација на квалитетот на водата (Republic of Kosovo, 2013). Со регулирање на влезот на загадувачи во површинските води, овие инструменти играат важна улога во ограничувањето на акумулацијата на тешки метали во седиментите. Развојот и спроведувањето на оваа регулаторна рамка се под силно влијание на обврските на Косово во рамките на Процесот за стабилизација и асоцијација, како и тековните напори за усогласување на националното законодавство со директивите за животна средина на ЕУ (European Parliament and Council, 2000). Во оваа законска и институционална рамка, мониторингот на тешки метали во водите и седиментите претставува клучна алатка за оценување на усогласеноста со законските барања и проценка на ефективностa на мерките за контрола на загадувањето (European Parliament and Council, 2000; Förstner & Wittmann, 2012). Во реката како што е реката Лепенец, каде што и природните геолошки услови и човечките активности придонесуваат за акумулација на метали, проценките за квалитетот на седиментот обезбедуваат драгоцен докази за одредување на статусот на животната средина во согласност со националното законодавство и целите на Рамковната директива за води на ЕУ (European Parliament and Council, 2000; Republic of Kosovo, 2013). Следствено, научните истражувања за контаминација со седимент директно го поддржуваат информираното донесување одлуки и одржливото управување со реката.

2.3. Географски и хидролошки карактеристики на испитуваната област по сливот на реката Лепенец

Реката Лепенец се наоѓа на југоисточниот дел на Република Косово и е притока на Вардар. Лепенец се влева во реката Вардар, северно од Скопје, а потоа се спојува со Егејското Море (P. Bytyqi et al., 2020). Лепенец потекнува од северните падини на планината Ошљак на Шар Планина, на надморска височина помеѓу 1833 и 2212 метри надморска височина (м.в.с.), во близина на општината Штерпце. Разликата во пријавените кота вредности зависи од тоа дали мерењето се однесува на примарниот извор (~1833 m) или највисоките извори на слив на планината Ошљак (~2212 m). Реката Лепенец во Косово е долга 53 km, со површина на сливот од 607 km² и просечен годишен проток од 7,9 m³/s (Bytyqi, et al., 2018). Најважната притока на Лепенец е реката Неродиме, која во географската литература е позната по нејзината бифуркација. Реката Лепенец служи како клучна хидролошка врска помеѓу алпските изворишни области и низводните низински екосистеми, олеснувајќи го надолжниот проток на вода, седименти и растворени состојки низ речниот континуум, покрај нејзините основни морфометриски карактеристики.

Слика 1 ја прикажува локацијата на сливот на реката Лепенец и хидрографската табела, која го прикажува текот на реката, нејзините главни притоки, локациите на Качаничката Клисура во рамките на прекуграничниот систем на реката Вардар и значајните населби Штерпце, Феризај, Качаник и Хани и Елезит.



Слика 1. Река Лепенец и земање мостри (Bytyçi, et al., 2018)

Figure 1. The River Lepenc and samplingzone (Bytyçi, et al., 2018)

Хидролошкиот одговор на реката Лепенец, способноста за транспорт на седимент и геоморфолошката еволуција се значително под влијание на забележителниот висински градиент од Шар Планина кон низводните рамнини. Додека деловите низводно покажуваат помала брзина на проток, подолго време на хидраулично престојување и поголемо задржување на седиментот, стрмните падини во областите со главни води поттикнуваат побрзо генерирање на истекување, подобрени физичко атмосферски влијанија и зголемена испорака на седимент за време на настани со високоенергетски проток. Просторната редистрибуција на компонентите кои се растворени и врзани со честички низ речниот систем е во голема мера контролирана од оваа надолжна врска помеѓу зоните на изворот на висорамнина и поставките за таложење низински (Collins & Walling, 2007). Областа на проучување се карактеризира со комбинација на ридско планински предели и

делумно рамен низински терен. Климатските услови се разликуваат во овие зони: континенталната клима преовладува во издигнатите области, додека кон границата со Северна Македонија, евидентно е субмедитеранското влијание, најмногу поради ефектот на долината на реката Вардар. Евиденцијата за температурата покажува дека најниската средна вредност се јавува во јануари, во просек 1,39 °C, додека највисоките средни вредности, приближно 21,83 °C, се забележани во текот на јули и август. Шемите на врнежи исто така варираат во зависност од надморската височина, при што планинските региони добиваат годишен просек од околу 1.000 mm, во споредба со 690 mm во низинските области (P. Bytyqi et al., 2020). Реката Лепенец покажува хидрохемиски услови кои се под влијание и на геолошките и на климатските фактори, покрај варијабилноста на испуштањето. За разлика од средните и долните делови што ги одводнуваат литологиите во кои доминира карбонат, кои се карактеризираат со зголемена алкалност, тврдост на водата и пуферски капацитет, планинските предводни региони обично покажуваат намалена минерализација поради ограничениот контакт вода-карпа. Во речниот систем, овие хидрохемиски карактеристики се од клучно значење за регулирање на растворливоста на металите, спецификацијата и поделбата помеѓу растворените и честичките фази (Chapman, 1996). Географските околности на Косово влијаат на неговата клима, која покажува посебни карактеристики во западните и источните региони, како и низ рамнините, ридовите и планинските области. Следствено, климатските услови варираат и од запад кон исток и од север кон југ. Разбирањето и анализата на влијанијата на температурните промени врз растечката туристичка економија на Република Косово, заедно со капацитетот за користење на големи географски податоци, е од суштинско значење за унапредување на отвореното истражување за климатските промени (Sanchez et al., 2023).

Во Косово, во зависност од начинот на кој реките се хранат со вода (од дожд или стопен снег) и максималните и минималните количества (прв, втор и трет) вода во реките, се препознаваат два режима, два вида од три варијанти: нивалско-плувијален режим и плувијално-нивалски режим.

Поморско-плувијален (дожд-дожд) режим (реки од алпски тип, што течат од високите планини на Косово) на планинската варијанта Дукаѓин, Мокнес и Шар: Дрини и Бардо, Луми и Истогу, Лумебарди од Пеќ, Дечан, Призрен, Ибер, река Плав, Рестелица и Лепенец. Овие реки го имаат својот прв максимум во мај, вториот во април, а третиот во јуни или дури во март. Реките во источниот регион се подолги од оние во западниот регион, додека западниот регион на Косово има најголема густина на речната мрежа (V. Bytyqi et al., 2019). Косовската хидрографија претставува природен ресурс кој вклучува површински и подземни води (Faiku et al., 2015). Климатските услови во Косово беа анализирани од автори кои предложија различни климатски регионализации (Gavrilov et al., 2018; Milovanovic et al., 2017). Ритамот на температурата се менува во текот на денот и месеците. Температурата е најниска во јануари (-9°C), а највисока во јули и август (28°C). Просечната температура во Косово во зимската сезона е околу 1°C , во пролет и есен околу $10,8^{\circ}\text{C}$, а во лето $20,8^{\circ}\text{C}$. На југ спречувајќи продирање на воздушни маси од Егејското Море, само преку Качаничката клисура по течението на реката Лепенец, овозможена е мала пенетрација без поголеми влијанија врз климата (V. Bytyqi & Agaј, 2024). Качаничката Клисуре е клучна геоморфолошка и хидролошка преодна зона во течението на реката Лепенец, што ја означува промената од мал, високоенергетски планински канал во поширока низинска флувијална средина. Наглите промени во наклонот, ширината и хидрауличните услови на овој дел имаат значително влијание врз процесите на сортирање на седиментот и го регулираат преносот на фин материјал низводно, што е од суштинско значење за акумулација на елементи во трагови и тешки метали во речните седименти (Chapman, 1996). Реката се влева во пошироки сливови и низински региони низводно од Качаничката Клисуре, каде искористеноста на земјиштето се интензивира, а човечката активност станува поконцентрирана долж речниот коридор. Примарните човечки притисоци кои влијаат на реката Лепенец во овој сегмент се транспортната инфраструктура, испуштањата на урбаните отпадни води и индустријата за цемент и вар. Овие фактори имаат значително влијание врз механизмите за транспорт на седимент и акумулацијата на загадувачи (Lecaj et al., 2024; Paçarizi et al., 2021). Средниот и долниот тек на реката Лепенец формирале поплавни рамнини кои служат како

значајни геохемиски мијалници, каде преферирано се таложат фини седименти богати со органска материја и честички кои носат метал. Поплавните рамнини се клучни за регулирање на просторните модели на дистрибуција на метали бидејќи периодичните поплави го зголемуваат задржувањето на загадувачите во овие средини на таложење, додека последователните услови со низок проток поттикнуваат стабилизација на седиментот и долгорочна акумулација на метали (Förstner & Wittmann, 1981). Интеракцијата помеѓу хидрологијата и користењето на земјиштето е особено очигледна за време на екстремни хидролошки настани. Интензивните врнежи и епизодите на брзо топење на снег во пролет може да предизвикаат краткорочни поплави, ерозија на бреговите и повторно мобилизирање на претходно депонираните седименти од коритата на каналите и поплавните рамнини. Ваквите настани делуваат како ефективни вектори за низводно пренос на тешки метали и други загадувачи поврзани со честички, привремено зголемувајќи ја нивната биорасположивост и просторна прераспределба во речниот систем (Chapman, 1996; Förstner & Wittmann, 1981). Спротивно на тоа, продолжените периоди со низок проток во текот на летото го фаворизираат таложењето на седиментот, хемиската рамнотежа помеѓу водата и седиментите и стабилизирањето на загадувачите во ситнозрнести таложечки зони.

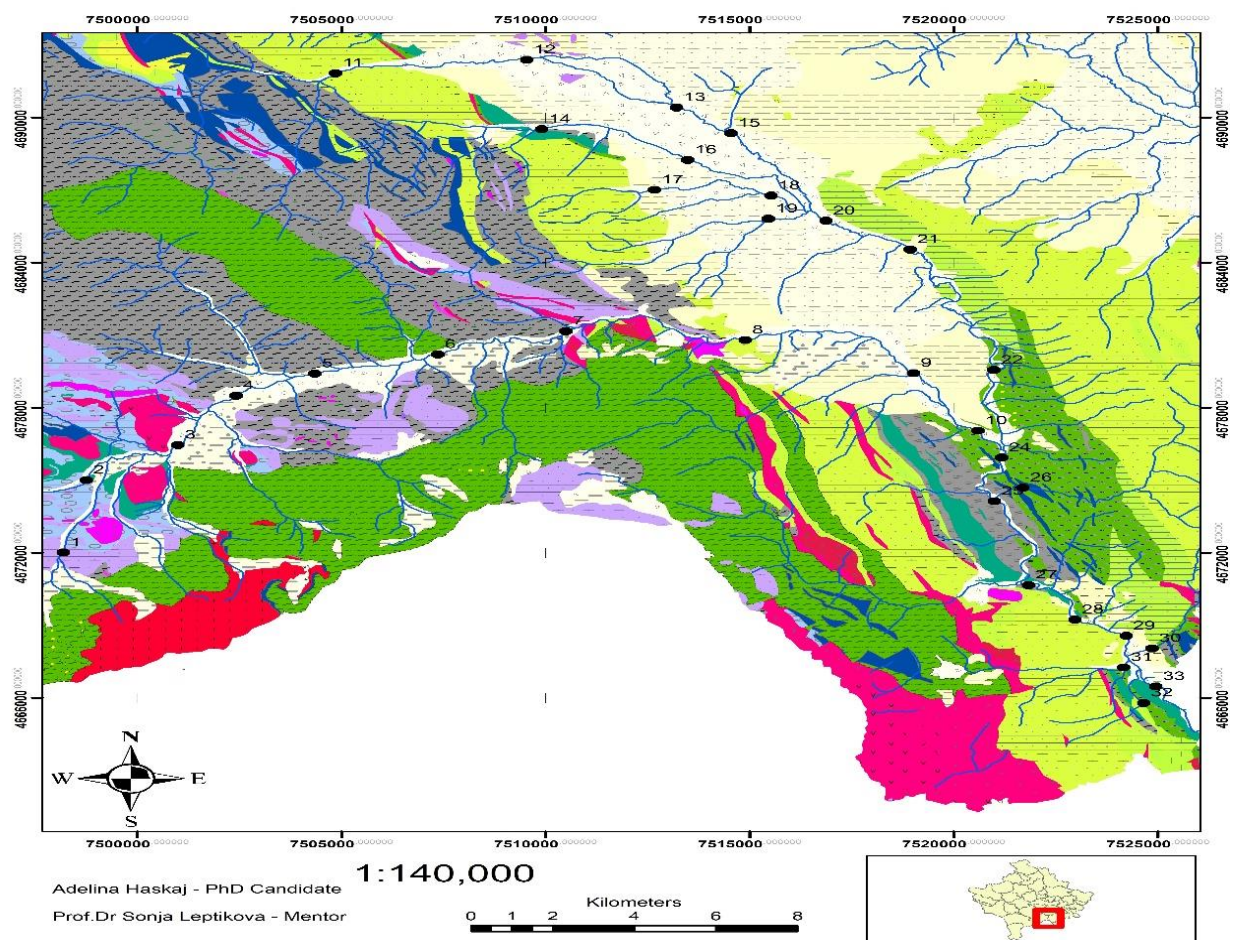
Севкупно, комбинираното влијание на релјефот, климата, користењето на земјиштето и хидролошките процеси создаваат просторно хетероген речен систем во кој патеките за транспорт на седимент и шемите на дистрибуција на загадувачите значително се разликуваат по текот на реката Лепенец. Препознавањето на овие интеракции обезбедува цврста концептуална рамка за интерпретација на набљудуваните просторни трендови во концентрациите на метали и за разликување помеѓу нивоата на природна позадина и антропогенски подобрените влезови во системот на река Лепенец-Вардар. Интеракциите меѓу подземните и површинските води исто така играат важна улога во регулирањето на хидролошкиот режим на реката Лепенец, особено во алувијалните низински делови.

Плитките водоносни слоеви поврзани со речниот канал може да придонесат за основниот тек за време на сушните периоди, а истовремено да дејствуваат како мијалници или секундарни извори на растворени состојки во зависност од хидрохемиските градиенти. Ваквите интеракции може дополнително да влијаат на подвижноста и времето на престој на растворените метали, особено за време на продолжени сушни периоди кога придонесите од подземните води доминираат во испуштањето на реката. Општина Штерпца е директно под влијание на горните делови на реката Лепенец, додека Феризај е индиректно поврзан со поголемиот слив преку блиските под-сливови и преодните зони за користење на земјиштето. Во овие низински предели на сливот се среќаваат бројни урбани и полуградски населби, како што се градовите Качаник и Хани и Елезит, кои се значајни центри на население и стопанска активност. Заедно со станбените области, областа се одликува со постоење на индустриски капацитети главно поврзани со производство на градежни материјали и преработка на минерали, како што е големото производство на цемент во Хани и Елезит, кое е главен извор на еколошки стрес врз речниот систем. Има извештаи за високи концентрации на тешки метали и елементи во трагови, вклучувајќи Fe, Mn, Zn, Pb, Ni и Cd, особено во пониските региони погодени од испуштањата на урбаните отпадни води и индустриското истекување. Овие наоди се во согласност со посеопфатните регионални геохемиски студии спроведени во сливот на реката Вардар, кои покажуваат дека речните системи што одводнуваат мешани литолошки единици и индустријализираните области обично покажуваат сложени просторни модели на дистрибуција на метали (Popov et al., 2016). Сливот на реката Лепенец е хидролошки динамичен систем контролиран од значителни висински градиенти и разновиден терен, според географските и климатските карактеристики споменати погоре. Генерирањето на истекување, брзината на протокот и процесите на транспорт на седимент се контролирани низ сливот со поместување од стрмните планински извори во Шар Планина до пошироките рамнини низводно (Allan & Castillo, 2007). Додека низводните делови, кои имаат поголеми поплавни рамнини и пониски падини на каналот, поттикнуваат таложење и акумулација на седимент, горните делови со висок градиент поттикнуваат побрзо површинско истекување и

зголемена ерозија (Walling, 2006). Овие хидролошки и геоморфолошки контрасти обезбедуваат цврста основа за толкување на просторните варијации во концентрациите на метали долж реката Лепенец. Разликите во енергијата на протокот, текстурата на седиментот и условите на таложење директно влијаат на мобилноста на елементите, акумулацијата и моделите на коасоцијација, а со тоа ја поддржуваат интерпретацијата на повеќеваријантните статистички анализи применети во следните делови од оваа студија. Хидролошкото однесување на реката Лепенец е дополнително под влијание на сезонските варијации во испуштањето, кои се предизвикани од обрасците на врнежи и топење на снег. Додека условите со низок проток во лето и зима го промовираат таложењето на седиментот и интеракцијата помеѓу водата и долните седименти, периодите со висок проток во пролетта го подобруваат преносот на суспендираниот и врзан материјал со честички (Simm, 2008). Во рамките на речниот систем, овие хидролошки процеси се клучни за регулирање на временската и географската дистрибуција на растворените и состојките поврзани со честичките. Во рамките на течението на реката Лепенец, Качаничката Клисура служи како клучна геоморфолошка и хидролошка преодна зона, означувајќи го преминот од тесен планински канал во поотворена низинска речна средина. Сортирањето на седиментот и преносот на ситнозрнест материјал низводно се под влијание на промените во морфологијата на каналот и хидрауличните услови во овој дел. Ова е особено важно за акумулацијата на тешки метали и елементи во трагови во речните седименти (Chapman, 1996; Förstner & Wittmann, 2012). Како резултат на тоа, географскиот и хидролошкиот контекст на сливот на реката Лепенец е од клучно значење за разбирање на моделите на дистрибуција на метали и нивоата на загадување забележани во деловите што следат. Со цел да се поддржи интегрираното управување со речен слив во прекуграничниот систем на реката Вардар во согласност со меѓународните принципи за управување со водите, од суштинско значење е да се направи разлика помеѓу антропогените инпути поврзани со урбанизацијата и индустриските активности и геогенските придонеси кои произлегуваат од литологијата на сливот (European Commission, 2000; Vörösmarty et al., 2010) .

2.4. Геолошка структура и карактеристики на истражаното подрачје

Областа на проучување опфаќа околу 80 км од долината на реката Лепенец, која се протега од повисоките планински региони на регионот на Штерпца преку централниот регион што го опкружува Феризај и појугоисточно преку Качаничката Клисура до Елез Хан, која е блиску до границата меѓу Северна Македонија и Косово. На следната слика е прикажана геолошката карта на истражуваниот регион.



Слика 2. Геолошка карта на подрачјето на студијата

Figure 2. Geologically map of the study area

Лоциран во близина на точката на средба на Вардарската тектонска зона и динарско-хеленскиот ороген систем, овој регион е геолошки и тектонски сложен и е

клучен за литолошката, структурната и геохимиската еволуција на областа. Консолидирани седименти (песок, вар, глина, лапор и тиња), како и магматски и метаморфни карпи од палеозојскиот до терциерниот век, ги сочинуваат околните тврди карпи. Во областа има тектонска напнатост (Hajra et al., 2022; Schmid et al., 2008). Комплексен мозаик од метаморфни, магматски и седиментни карпи, формиран преку долготрајна тектонска и магматска еволуција, ја карактеризира геолошката структура на Лепенец. Повисоките делови на сливот се претежно составени од метаморфни карпи, како што се шкрилци, филити, гнајсеви, а на некои места и амфиболити. Ова е особено точно во областа Штерпца и по северните падини на Шар Планина. Овие литологии претставуваат важен природен извор на Fe и Mn во почвите и седиментите (Paçarizi et al., 2021; Stafilov et al., 2024). Мезозојските карбонатни формации, главно варовник и доломит, се широко распространети во централните и долните делови на сливот, особено во околината на Качаник и Елез Хан. Овие формации придонесуваат за покачени вредности на pH и влијаат на стабилноста на тешките метали во цврстата фаза, а со тоа играат клучна улога во регулирањето на мобилноста на металите и во копнените и во водените средини (Bačeva et al., 2014). Овие формации значително влијаат на геохимиската регулација на мобилноста на металите и во копнени и во водни услови. Офиолитските комплекси и ултрабазните карпи, кои се типични за балканскиот регион и служат како геогени извори на елементи, вклучувајќи Ni, Cr, Co и Mg, се наоѓаат и во Вардарската зона (Robertson et al., 2009). Кога се толкуваат покачените нивоа на Ni и Cr, кои често укажуваат на природно потекло наместо на антропогена контаминација, постоењето на овие литологии е многу клучно. Постоењето на ултрабазни и офиолитски единици создава природно покачени нивоа на геохимиска позадина за Ni и Cr во геолошки хетерогени басени како Лепенец. Овие нивоа може локално да ги надминат вообичаено користените упатства за животната средина, без да сугерираат антропогено загадување. Со цел да се избегне преценување на интензитетот на контаминација и погрешно толкување на изворите на загадување, регионалниот геолошки контекст мора внимателно да се земе предвид при оценувањето на збогатувањето со метали (Reimann & Garrett, 2005). Посебно во регионите околу Феризај и Качаник, по

коритото на реката Лепенец и нејзините притоки се формирани квартерни алувијални наслаги од чакал, песок, тиња и глина (Paçarizi et al., 2021). Овие наоѓалишта служат како долгорочни акумулатори на транспортираниот материјал, одразувајќи ги и геолошките причини за возводно и ефектите од урбанизацијата и индустријата. Тектонската сложеност и литолошката разновидност на басенот Лепенец создаваат хетерогена геохемиска позадина каде коегзистираат материјали и од природни и од вештачки извори. Спротивно на тоа, растворањето на карбонатните карпи ја зголемува алкалноста и пуферскиот капацитет на почвите и потоците. Под овие околности, металите се со поголема веројатност да се таложат и да се адсорбираат во карбонатните фази и оксидите на железо-манган, што ја намалува нивната непосредна подвижност, но ја зголемува нивната акумулација во цврсти еколошки прегради (Bačeva et al., 2014). Додека карбонатните единици влијаат на нивото на рН и геохемиското однесување на металите во почвите и седиментите, постоењето на метаморфни и ултрабазични карпи објаснуваат природно високи концентрации на Fe, Mn, Ni и Cr (Ćulumoska-Gjorgjievska et al., 2015; Paçarizi et al., 2021). Интегративните архиви кои документираат долгорочни влезови од литологијата, тектонските процеси и човечката активност вклучуваат почви, седименти и биомонитори како мов (Rühling et al., 1970; TYLER, 1990). Од структурна гледна точка, регионалните раседни системи поврзани со Вардарската тектонска зона и блиските Динарско-хеленски структури имаат значително влијание врз сливот на реката Лепенец. Ориентацијата на речните канали, создавањето на мали клисури како Качаничката Клисура и просторната дистрибуција на литолошките единици се значително под влијание на овие раседни системи, кои се примарно ориентирани СЗ-ЈИ и локално СИ-ЈЗ (Schmid et al., 2008). Зоните контролирани со дефекти ги забрзуваат процесите на хемиски атмосферски влијанија и ја олеснуваат циркулацијата на подземните води со зголемување на фрактурата и пропустливоста на карпите. Мобилизацијата и редистрибуцијата на металите од карпите во почви, седименти и површински води се олеснети со овие структурно ослабени зони (Retkoceri et al., 2024; Schmid et al., 2008). Литологијата, климата и релјефот на реката Лепенец комуницираат за да поттикнат физички и хемиски атмосферски влијанија, што е од суштинско значење за ослободување на

геогени материјали во животната средина. Особено ранливи на атмосферски влијанија долж рамнините на фрактура се метаморфните и ултрабазните карпи, кои можат да ослободат минерали што содржат Fe, Mn, Ni и Cr. Дури и во региони со мало влијание на човекот, деградацијата на фазите на оливин, пироксен и спинел во ултрабазните единици доведува до зголемени позадински концентрации на Ni и Cr во почвите и седиментите (Robertson et al., 2009; Stafilov et al., 2024). Металното задржување и поделбата во почвите и седиментите се значително под влијание и на литологијата и на минералошкиот состав. Преку процесите на адсорпција, истовремена таложење и сложеност на површината, високо реактивните површини кои се наоѓаат во карбонатните фази, оксидите на железо и манган и глинените минерали можат да врзат метали во трагови. Овие минерални фази поттикнуваат имобилизација на металите во цврсти прегради во средини каде што доминираат карбонат, како што е долниот слив на Лепенец, што ја фаворизира долгорочната акумулација во речните седименти наместо упорноста во растворената фаза (Förstner & Wittmann, 1981). Надолжниот профил на сливот на реката Лепенец покажува забележителни варијации во транспортот на седиментот и процесите на таложење. Стрмните падини и високоенергетското истекување во горните планински региони поттикнуваат силна ерозија и движење на крупно зрнест материјал низводно (Rizani et al., 2022). Седиментите во низводните делови на реката Лепенец, особено во околината на Елез Хан, се карактеризираат со поголема пропорција на ситнозрнест материјал добиен од квартерни алувијални наслаги, кои потекнуваат од механичкото и хемиски атмосферски влијанија на горните литолошки единици. Ерозијата на метаморфните, ултрабазните и карбонатните карпи во горните и централните делови на сливот обезбедува глинените минерали, тиња и фини карбонатни честички кои последователно се транспортираат и депонираат во средини со ниска енергија низводно. Оваа геолошка поставка промовира акумулација на ситнозрнести седименти збогатени со глинените минерали и органска материја, обезбедувајќи изобилни места за сорпција на елементи во трагови.

Дополнително, ограничената форма на реката Лепенец во Качаничката Клисура ја зголемува брзината на протокот и преработката на седиментот, што го олеснува

транспортирањето на контаминираниите фини честички низводно кон низинските региони. Претходно депонираните седименти може повторно да се суспендираат за време на настани со висок проток, зголемувајќи ја биорасположивоста на металите и предизвикувајќи секундарно загадување на водениот столб (Lecaj et al., 2024). Следствено, металите внесени од индустриските емисии и урбаните отпадни води ефикасно се врзуваат за овие седиментни фракции. Како резултат на тоа, речните седименти функционираат како долгорочни тонови кои ги интегрираат и геогенските влезови од литологијата на сливот и антропогената контаминација, забележувајќи ги кумулативните влезни податоци за загадувањето со текот на времето. Од друга страна, централниот дел од сливот што го опкружува Урошевац има пошироки поплавини и пониски наклони, каде што имаат тенденција да се наталожат ситнозрнести седименти богати со органска материја и глинени минерали. Овие таложени живеалишта ги интегрираат влезовите од горните геолошки извори со локалните антропогени активности, вклучувајќи земјоделски практики и испуштање урбани отпадни води, за да функционираат како ефикасни мијалници за елементи во трагови и тешки метали (Lecaj et al., 2024; Paçarizi et al., 2021). И хидродинамичките услови и литолошката позадина влијаат на просторно разновидните метални распределби во долниот слив, особено во делот Качаник-Елез Хан, каде што згрчените канали и поголемата енергија на проток придонесуваат за честа преработка на седиментот (Gashi et al., 2009; Paçarizi et al., 2021). Значајната структурна и литолошка хетерогеност на сливот на реката Лепенец нуди основна рамка за разбирање на просторната дистрибуција на хемиските елементи и резултатите од мултиваријантните статистички анализи користени во ова истражување. Применетиот пристап за земање примероци и толкувањето на аналитичките резултати пријавени во подоцнежните поглавја се концептуално засновани на оваа геолошка рамка.

Студијата олеснува процесно ориентирана интерпретација на шемите на дистрибуција на просторни метали и ја поддржува корисната примена на повеќеваријантните статистички техники за диференцијација помеѓу геогенските контроли и антропогените влијанија преку интегрирање на литолошката варијабилност, процесите контролирани од раседи и седиментните средини. Додека

дистрибуциите на Ni и Cr одговараат на регионите под влијание на ултрабазните и офиолитските единици, покачените концентрации на Fe и Mn се тесно поврзани со метаморфните терени, поддржувајќи ја нивната интерпретација како првенствено геогени елементи (Robertson et al., 2009). Додека компонентите богати со Pb, Zn и Cu се почесто поврзани со антропогени влијанија надредени на природната геохемиска позадина, компонентите доминирани од Fe, Mn, Ni и Cr обично ја одразуваат литолошката контрола (Balabanova et al., 2014; Ćulumoska-Gjorgjievska et al., 2015). Затоа, во сливот на реката Лепенец, почвите, речните седименти и биомониторите како мововите служат како интегративни архиви кои документираат долгорочни влезови од литологијата, тектонските процеси и човечката активност, нудејќи цврста основа за проценка на животната средина (Rühling et al., 1970; TYLER, 1990). Неколку индустриски капацитети лоцирани по долниот тек на реката Лепенец претставуваат важни точки и дифузни извори на антропоген притисок врз водната средина. Големите капацитети за производство на цемент и вар се центрирани во близина на речниот канал во Хани и Елезит, блиску до границата меѓу Косово и Северна Македонија. Ова е најважната индустриска зона во сливот на реката Лепенец. Качанскиот регион, особено низводно од Качаничката Клисура, исто така е дом на понатамошни индустриски операции, вклучувајќи преработка на минерали и градежни материјали. Еден од главните индустриски извори што влијае на седиментот и квалитетот на водата во долниот слив е фабриката за цемент во Хани и Елезит, која се наоѓа веднаш до долината на реката Лепенец. За време на производството на цемент се ослободува алкална прашина и честички збогатени со Ca, Mg, Fe, Mn, Pb, Zn и траги на Cd. Откако ќе се наталожат на блиските површини, овие честички потоа се носат во речниот систем или со директно таложење на атмосферата на реката и поплавината или површинско истекување за време на врнежите (Alloway, 2013; Lecaј et al., 2024). Капацитетите за производство на вар на коридорот Качаник-Хани и Елезит, исто така, придонесуваат за високите концентрации на калциум и алкалност на површинските води, ефект што е значително зајакнат од геолошката средина на регионот. Во овој дел од сливот на реката Лепенец преовладуваат мезозојските карбонатни карпи, претежно варовник и доломит, кои природно ги поттикнуваат алкалните услови преку процесите на

растворање. Затоа, дополнителното внесување на фини честички богати со карбонат од производството на вар ја зајакнува сегашната геохемиска позадина, подобрувајќи ја тампонирачката способност на реката Лепенец и зголемувајќи ги нивоата на pH, особено во услови со низок проток. Растворените метали имаат тенденција да таложат и да се адсорбираат во карбонатните фази и оксидите на железо-манган во овие алкални околности, кои се типични за речните системи контролирани од карбонат. Како резултат на тоа, тешките метали преференцијално се пренесуваат од растворената фаза во седименти на дното, каде што се акумулираат со текот на времето, наместо да останат подвижни во водениот столб (Balabanova et al., 2014; Dimitrova et al., 2015). Свкупно, реката Лепенец покажува сложени модели на загадување поради просторното совпаѓање на значајни индустриски капацитети со структурно регулирани речни делови и литологии во кои доминираат карбонат. Зголемените нивоа на Pb, Zn, Cu и Cd во водата и седиментите во близина на Качаник и Хани и Елезит се главно поврзани со индустриски активности надредени на природната геохемиска рамка, иако геолошката позадина објаснува зголемени концентрации на елементи како Ni и Cr (Balabanova et al., 2014). Геолошката рамка на сливот на реката Лепенец се карактеризира со изразена структурна сложеност и литолошка разновидност, што ја одразува неговата положба на спојот на главните тектонски единици. Просторната коегзистенција на метаморфните, карбонатните, ултрабазните и квартерните алувијални формации ги регулира процесите на ерозија, снабдувањето со седименти и геохемиската позадина на сливот, со што се контролира природната дистрибуција и однесувањето на хемиските елементи во почвите, седиментите и површинските води. Геогените извори и човечките влијанија на реката Лепенец може појасно да се разликуваат благодарение на оваа геолошка рамка, која исто така помага во методот на земање примероци и аналитичко толкување на резултатите.

3. ЦЕЛ И ОБЕМ НА СТУДИЈАТА

Главната цел на оваа докторска студија е да претстави интегрирана евалуација на идентификацијата, географската дистрибуција и можните извори на хемиски елементи во воздухот, водата и седиментите во реката Лепенец на Република Косово. Студијата има за цел подобро да ги разбере моделите на загадување на животната средина и да направи разлика помеѓу антропогените и геогенските влијанија врз елементарните концентрации низ меѓусебно поврзаните еколошки оддели со користење на мултимедијален и мултианалитички пристап.

Поконкретно, студијата има за цел да ги квантифицира концентрациите на 20 избрани хемиски елементи (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V и Zn) и да ја испита нивната просторна варијабилност во однос на геолошката позадина и индустриските активности на транспортната инфраструктура.

Неколку локации долж сливот на реката Лепенец беа искористени за земање примероци на терен со цел да се забележи просторната хетерогеност низ неколку еколошки оддели. Со цел да се оцени атмосферското таложење, земени се вкупно 33 примероци на вода и 33 примероци седимент низ текот на реката, а земени се 20 примероци од мов од одредени области на реката.

Преку овој пристап, истражувањето има за цел да генерира сигурни основни геохемиски податоци за еколошки чувствителен и научно недоволно проучен речен слив.

Опсегот на оваа студија вклучува темелна еколошка проценка на регионот на реката Лепенец со методично испитување на четири важни еколошки оддели: површинска вода, атмосферско таложење (мерено со користење на мов како биоиндикатори) и речни седименти. Со цел да се евидентира просторната варијабилност, градиентите на загадувањето и можните трендови поврзани со изворот, земање мостри се врши на внимателно избрани места долж текот на реката и нејзината околина. Студијата комбинира напредна хемиска анализа со

мултиваријантни статистички техники и географски алатки за да се постигнат овие цели.

Тие вклучуваат употреба на специфични индикатори за загадување, анализа на кластери, анализа на главната компонента, мапирање на географска дистрибуција и индуктивно поврзана плазма-масена спектрометрија (ICP-MS).

Овој интегриран пристап овозможува да се споредат нивоата на концентрација помеѓу локациите за земање примероци, да се процени акумулацијата на елементите низ различни медиуми и да се идентификуваат главните антропогени и природни променливи кои влијаат на квалитетот на животната средина.

Целта на ова истражување е да создаде научно издржана основа за контрола на загадувањето и мониторинг на животната средина преку интегрирање на геохемиски податоци, статистичка интерпретација и географска анализа.

Се очекува дека наодите ќе го унапредат знаењето за процесите на контаминација во реката Лепенец и ќе го олеснат добро информираното локално и регионално донесување одлуки за водните ресурси, зачувувањето на екосистемот и одржливото управување со животната средина.

4.МЕТОДОЛОГИЈА

Република Косово е земја во Југоисточна Европа со површина од околу 10.900 km². Сместено помеѓу географските широчини 41°50'–43°16' северно и географска должина од 20°01'–21°48' источно, граничи со Северна Македонија на југ, Албанија на југозапад, Црна Гора на северозапад и Србија на север и исток, со вкупна должина на границата приближно 700,7 км (The State of Water in Kosovo, 2010). Сложената геолошка и тектонска структура на нацијата произведува различни литолошки единици, како што се метаморфните, карбонатните, магматските и ултрабазните карпи. Различната топографија, континенталната клима и геолошката разновидност на Косово имаат значително влијание врз екологијата на земјата. Овие фактори колективно го регулираат формирањето на почвата, хидролошките процеси и природната позадинска дистрибуција на хемиските елементи. Долгорочните рударски операции, индустрискиот раст, урбанизацијата и екстензивната транспортна инфраструктура, сето тоа влијаеше на регионот покрај природните сили. Овие човечки притисоци ослободија и прераспредија потенцијално опасни материи во воздухот, почвата, површинските води и седиментите.

Косово е соодветна област за интегрирани еколошки студии кои се обидуваат да ја утврдат дистрибуцијата, акумулацијата и изворите на хемиски елементи низ неколку еколошки оддели поради комбинираното влијание на геогените и антропогените активности.

Ваквите истражувања овозможуваат да се утврдат основните геохемиски податоци, да се лоцираат областите со висока контаминација и да се помогне со одржливи планови за мониторинг и управување со животната средина. Сливот на реката Лепенец, за кој се дискутира во делот што следи, е клучна област за длабинско истражување во оваа национална рамка.

4.1. Река Лепенец - Студиско подрачје

Реката Лепенец се наоѓа во југоисточниот дел на Косово и претставува еден од главните хидролошки системи во земјата што се одводнува кон Егејското Море. Сместена блиску до Ошлаку на северните падини на Шар Планина, реката Лепенец е притока на реката Вардар. Неговата височина е околу 2.212 метри надморска височина. По минувањето низ градовите Штрпце, Качаник и Хани и Елезит на пат кон југ, реката навлегува во Северна Македонија преку државната граница. На слика 3 е претставена реката Лепенец.



Слика 3. Реката Лепенец во Република Косово

Figure 3. The Lepenc River in the Republic of Kosovo

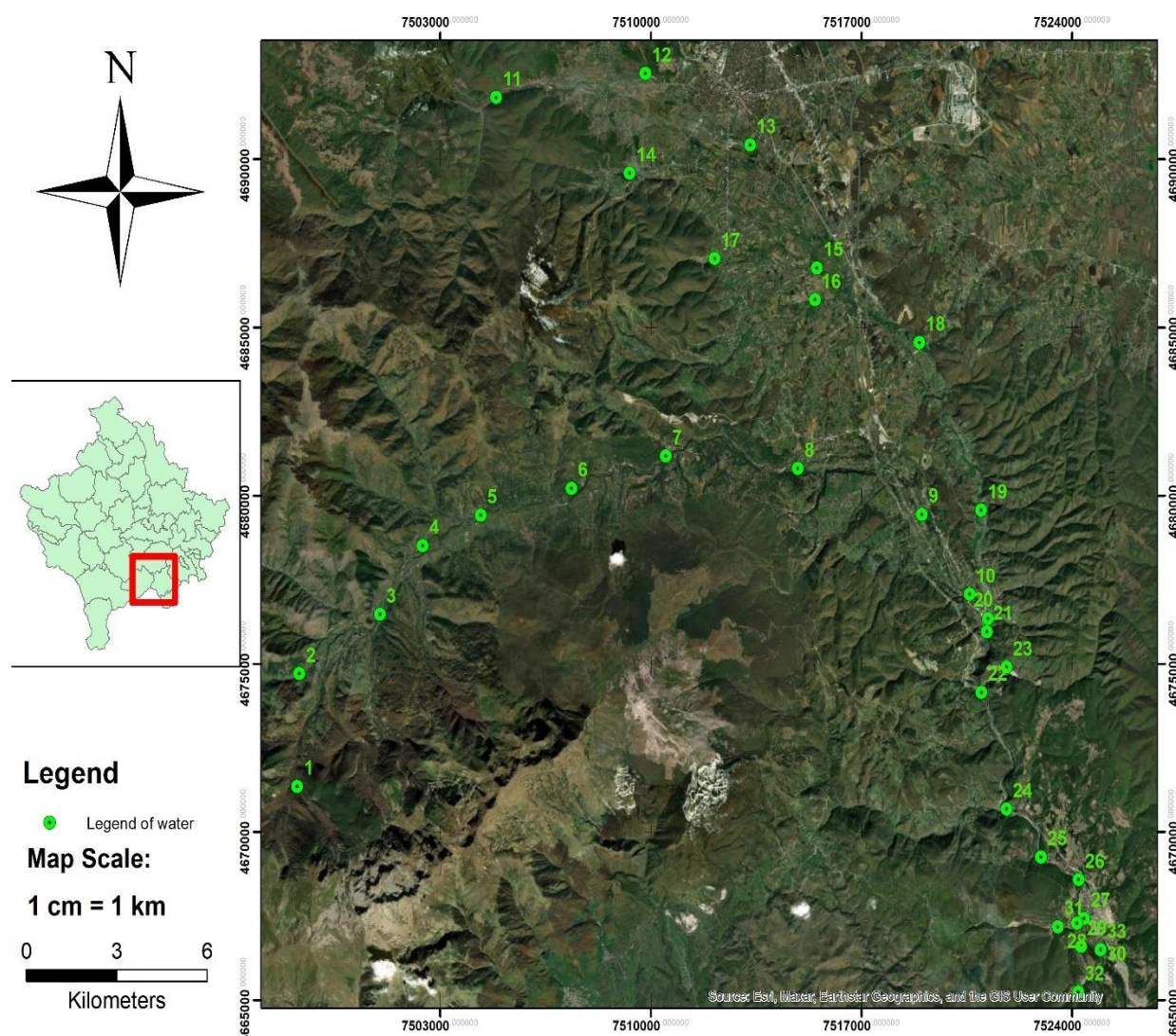
Реката Лепенец опфаќа сливна површина од околу 607 km² и е долга околу 53 km во внатрешноста на Косово. Значајните висински варијации, сложениот терен и

разновидна геолошка структура која вклучува метаморфни, карбонатни и ултрабазни формации се дефинирачките карактеристики на сливот. Природните позадински концентрации на елементи како Fe, Mn, Ni и Cr во почвите, седиментите и површинските води се во голема мера регулирани со овие геолошки карактеристики (Paçarizi et al., 2021). Сливот на реката Лепенец е под влијание на неколку вештачки фактори покрај природните геолошки сили. Тука спаѓаат урбаните заедници; индустриски операции како што е фабриката за цемент во Хани и Елезит; историски активности за ископ на никел во областа Качаник; и широка транспортна инфраструктура, особено автопатот Приштина-Скопје кој минува по делови од речниот канал. Реката е особено добро прилагодена за испитување на изворите, дистрибуцијата и акумулацијата на хемиските компоненти во одделите за воздух, вода и седимент поради комбинираниите ефекти на овие фактори. Користењето на земјиштето на сливот на реката Лепенец, кое може да влијае на просторната распределба на хемиските елементи, вклучува земјоделско земјиште во долините, урбани и индустриски зони во долниот слив и ридски и шумски области во горниот тек. Сливот има континентална клима со значителни сезонски промени во испуштањето на реките и врнежите, кои имаат влијание врз подвижноста на елементите, транспортот на седиментот и процесите на ерозија. Сливот на реката Лепенец може широко да се класифицира во горен, среден и долен регион за описни цели. Овие поделби одразуваат варијации во надморската височина, користењето на земјиштето и човечкото влијание. Геологијата, користењето на земјиштето и човечката активност покажуваат значителни географски варијации во сливот на реката Лепенец. По текот на реката, оваа хетерогеност произведува различни еколошки променливи кои влијаат на движењето, акумулацијата и прераспределбата на хемиските елементи во воздухот, водата и седиментите. За интегрирани мултимедијални студии кои се обидуваат да ги откријат и природните нивоа на позадина и антропогените влијанија, таквата варијабилност нуди соодветна еколошка рамка.

4.2 ЗЕМАЊЕ ПРИМЕРОЦИ И ПОДГОТОВКА НА ПРИМЕРОЦИ

4.2.1 Примерки на вода

Земањето мостри од вода беше спроведено во согласност со стандардните процедури за земање мостри од површинските води. Дистрибуцијата на овие места за земање мостри е прикажана на Слика 4.



Слика 4. Географски координати на локациите за земање примероци на реката Лепенец

Figure 4. Geographic coordinates of water sampling locations along the Lepenc River

За да се обезбеди конзистентност и споредливост на собраните податоци, методологијата за земање примероци беше креирана во согласност со глобално прифатените принципи за следење на површинските води, вклучувајќи ги и предлозите дадени од (International Organization for Standardization, 2017,). Вкупно 33 примероци вода беа собрани од различни локации по текот на реката. Географските координати на секое место за земање примероци беа снимени за да се обезбеди следливост и да се олесни репродуктивноста на идните кампањи за следење. За да се намали влијанието на површинските нарушувања и повторното суспендирање на седиментите на дното, примероците на вода беа собрани од реката Лепенец на средна длабочина од околу 20-40 cm под површината на водата. Овој пристап ја минимизираше можноста за влијание од влезовите на воздухот, површинските микрослоеве и честичките кои доаѓаат од коритото на реката, истовремено овозможувајќи собирање на вода типична за активниот речен тек. За да се избегнат застојани делови и места блиску до бреговите, каде локализираните хидродинамички околности може да влијаат на набљудуваниот квалитет на водата, станиците за земање примероци беа поставени во средишниот тек на каналот (IOS 5667-1, 2012). Постапките за земање примероци на терен и мерењата на самото место се илустрирани на Слика 5 ги претставува активности на терен за време на земање мостри по должината на реката Лепенец, вклучително и собирање на примероци од површинска вода, мерење на физичко-хемиски параметри на самото место и документација на места за земање мостри под природни теренски услови.



Слика 5. Активности на терен при земање мостри на вода по течението на реката Лепенец

Figure 5. Fieldwork activities during water sampling along the Lepenc River

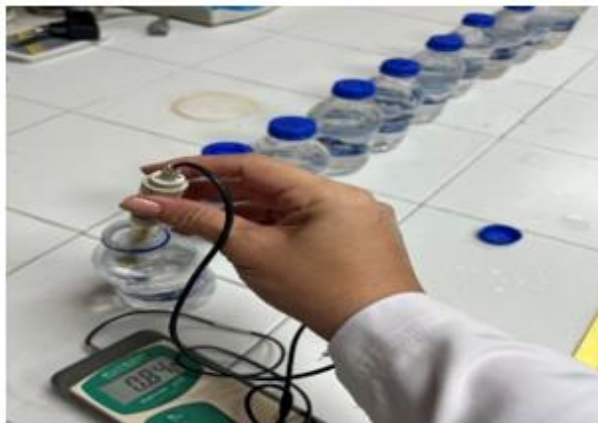
Сите теренски активности беа спроведени под стабилни хидролошки услови, избегнувајќи периоди на интензивни врнежи или поплави кои би можеле значително да ја променат хемијата на водата преку ефекти на разредување или зголемено површинско истекување. Земањето мостри од вода беше извршено со употреба на заштитни ракавици за еднократна употреба за да се минимизира ризикот од надворешна контаминација за време на собирањето и ракувањето. На секое место за земање мостри, полиетиленските шишиња беа темелно исплакнати неколку пати со речна вода пред собирањето примероци со цел да се кондиционираат контејнерите и да се намали потенцијалната вкрстена контаминација (APHA, 2017). За да се минимизираат можните процеси на оксидација, шишињата беа внимателно наполнети со речна вода откако беа исплакнати. За да се гарантира правилна идентификација во текот на следните лабораториски процеси, секој контејнер за примероци беше веднаш запечатен и видно означен со соодветниот код за земање мостри, датум и локација. Пред да се подложи на дополнително зачувување и аналитичка обработка, собраните материјали беа пренесени во лабораторија под внимателно следени околности за да се зачува нивната физичко-хемиска стабилност. Како што се гледа на Слика 5, преносливите теренски инструменти беа користени за тестирање на pH, електричната спроводливост (EC) и температурата на водата *in situ*. Пренослив повеќепараметарски мерач WTW со интегрирана температурна сонда беше користен за тестирање на температурата и електричната спроводливост, додека пренослив pH мерач (Eutech Instruments, серија EcoScan) се користеше за мерење на pH. Со автоматска корекција на температурата, сите мерења беа извршени на самото место на местата за земање примероци при природни теренски услови. По мерењата на терен, примероците од водата беа цврсто затворени, соодветно етикетирани и ставени во преносливи ладилници пред да се пренесат во фрижидер на приближно 4°C. Сите примероци од вода беа испратени до Хидрометеоролошкиот институт на Косово за лабораториско испитување на специфичните физичко-хемиски параметри по земање примероци на терен и мерења на самото место. Нитрити (NO_2^-), фосфати (PO_4^{3-}), амониум (NH_4^+), сулфати (SO_4^{2-}) и вкупен фосфор (TP) беа меѓу овие метрики.

Примероците од водата беа зачувани со закиселување во согласност со нормалните протоколи по завршувањето на физичко-хемиските тестови со цел да се стабилизираат растворените метали и да се запрат процесите на адсорпција или таложење.

Закиселените примероци потоа беа испратени во лабораторијата УНИЛАБ при Универзитетот „Гоце Делчев“ во Штип заради утврдување на содржината на тешки метали со помош на соодветни инструментални аналитички техники.

4.2.2 Зачувување на примероци од вода со азотна киселина (HNO_3)

За да се добијат сигурни резултати во анализата на метали во трагови, не е доволно само да се собираат примероци од вода; од суштинско значење е соодветно зачувување од моментот на земање мостри. Без соодветно зачувување, концентрациите на растворените метали може брзо да се променат поради процеси како што се адсорпција на ѕидовите на контејнерот, врнежите или биолошката активност. Поради оваа причина, закиселување со азотна киселина (HNO_3) е еден од најприфатените методи на зачувување во еколошките студии (APHA, 2017). Во ова истражување, секој примерок од вода беше веднаш префрлен во полиетиленски шишиња исчистени со киселина по собирањето (Batley & Gardner, 1977). Азотна киселина со висока чистота беше додадена директно на примероците додека pH не се намали под 2. Бидејќи ги стабилизира растворените метални видови и ги намалува физичко-хемиските промени за време на складирањето и транспортот на примерокот, закиселувањето на $\text{pH} < 2$ е најчесто користена техника во анализата на тешки метали. Овој процес гарантира компатибилност со последователните ICP-MS анализа и ја намалува можноста за метални загуби предизвикани од реакции на адсорпција, таложење или сложеност. Закиселувањето помага да се зголеми аналитичката прецизност и повторливоста на мерењата на тешки метали со зачувување на постојани хемиски услови. Според Bennett (2024), овој чекор е од клучно значење за одржување на интегритетот на примерокот и за обезбедување дека лабораториските мерења точно се одразуваат *in situ* услови. Постапките поврзани со закиселување на примерокот и нивната подготовка за последователни лабораториски анализи се претставени на Слика 6, илустрирајќи ги чекорите применети за зачувување на примероците пред одредување на тешки метали.



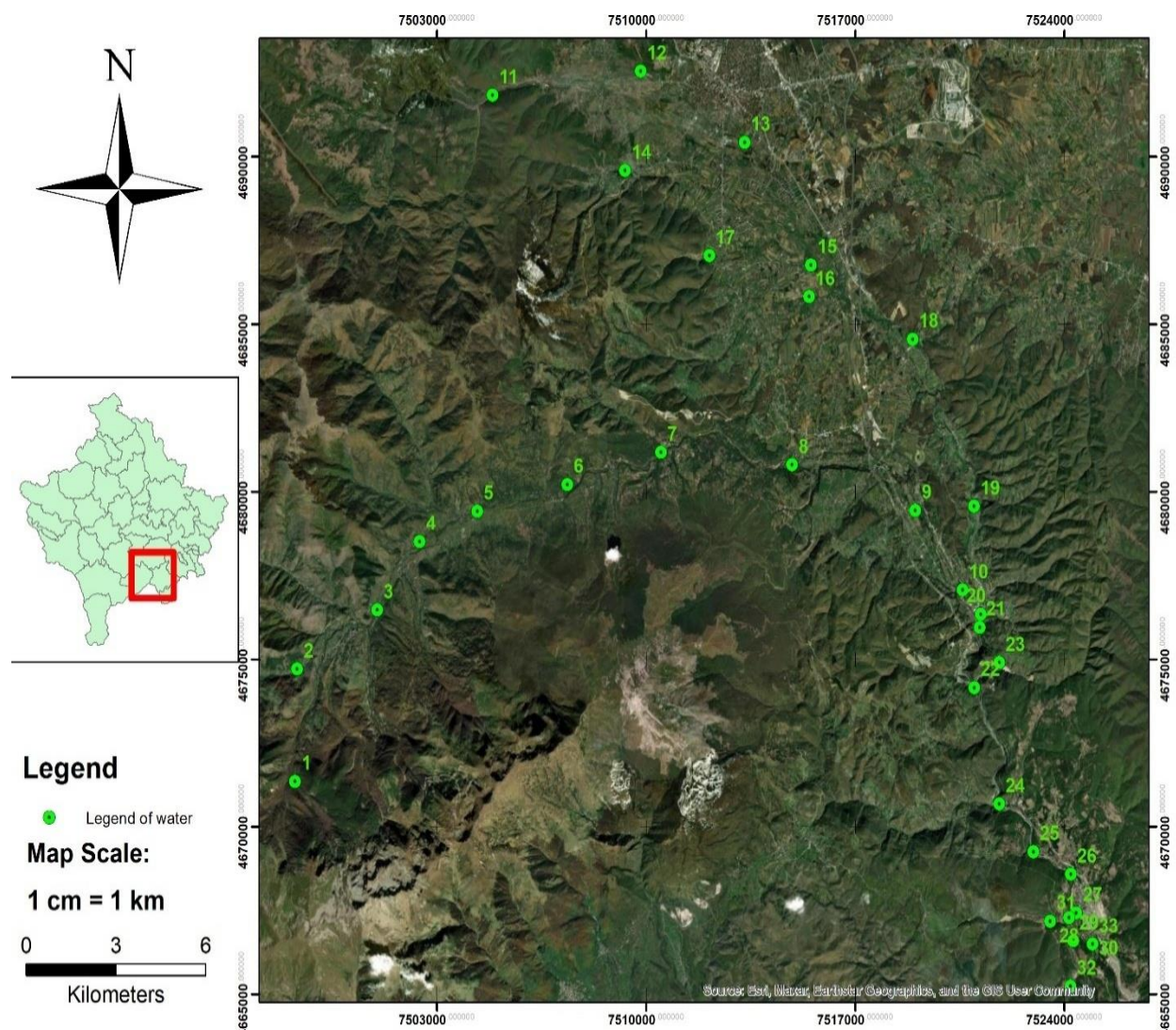
Слика 6. Закиселување на примероците од вода со азотна киселина (HNO_3) и контрола на pH при зачувување на примерокот.

Figure 6. Acidification of water samples with nitric acid (HNO_3) and control of pH during sample preservation.

По закиселувањето, примероците се чуваат на $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и се чуваат на темно до анализа. Условите на ладно и темно складирање ги минимизираат хемиските реакции и микробната активност кои инаку би можеле да го променат составот на примероците. Со комбинирање на закиселување со контролирани услови за складирање, се одржуваше стабилноста на примероците на вода, обезбедувајќи точно определување на концентрациите на тешки метали (APHA, 2017). По зачувувањето, примероците беа ставени во посебни, јасно означени полиетиленски шишиња, соодветно запечатени и документирани пред транспортот. Сите примероци потоа беа транспортирани под контролирани услови во Лабораторијата Унилаб во Штип, за определување на тешки метали со помош на индуктивно поврзана плазма-масена спектрометрија (ICP-MS).

4.2.3 Земање примероци од седимент

Земањето примероци од седимент беше спроведено во согласност со стандардите за квалитет на седиментот (European Commission, 2004; Water Framework Directive 2000/60/EC). Слика 7 ја прикажува просторната дистрибуција на местата за земање примероци на седимент долж реката Лепенец.



Слика 7. Географски координати на земање примероци на седимент по течението на реката Лепенец.

Figure 7. Geographic coordinates of sediment sampling along the Lepenc River.

За да се намали влијанието на сезонските поплави и минливите промени во составот на седиментот, следењето на седиментот беше спроведено во стабилен хидролошки период. За да се гарантира прецизно поставување и повторливост на локациите за земање примероци, користен е GPS уред за снимање на координатите на секое место за земање примероци (S1–S33) на терен. За да се доловат потенцијалните просторни промени во составот на седиментот и металната акумулација, местата за земање примероци беа дисперзирани по текот на реката од возводно ридските области кон средните и низводните делови на реката.

Оваа густина на земање примероци обезбеди соодветна просторна покриеност и овозможи проценка на просторната геохемиска варијабилност. Примероците беа собрани од дното на изворите на вода на различни длабочини со помош на семплер за зграпчување Екман (Javid et al., 2025). Семплерот за зграпчување Екман беше избран поради неговата соодветност за собирање непречени ситнозрнести седименти на дното во флувијални средини. Пред секое земање мостри, земачот на седимент беше темелно измиен со вода и сушен за да се спречи вкрстена контаминација. Помеѓу местата за земање примероци, целата опрема беше внимателно исчистена за да се елиминира потенцијалното пренесување на честички и елементи во трагови. На секое место за земање примероци, беа собрани приближно 1-2 kg талог (Lecaj et al., 2024). Оваа маса на примерокот беше доволна за да овозможи повеќе лабораториски анализи, вклучувајќи геохемиски и физичко-хемиски определби. На секоја локација и беше доделена одредена шифра, а примероците беа префрлени во чисти пластични кеси (Zhao et al., 2017). Обележувањето на примерокот вклучуваше код на локацијата, датум на земање примероци и географски координати за да се обезбеди целосна следливост. Собраните седименти беа сушени на воздух три недели, по што беа отстранети грубите материјали (како што се камења, органски остатоци и школки). Сушењето на воздухот беше извршено на собна температура за да се избегнат хемиски промени што може да се појават при сушење на висока температура. Површинскиот седиментен слој (0-5 cm) се сметаше за репрезент на неодамнешните услови на таложење и антропогени влезови.

Исушените седименти потоа се просејуваа низ сито од 40 мрежи и последователно низ сито Фрич од 63 μm (Lanzerstorfer, 2018) да се добие ситната фракција за понатамошна анализа. Фракцијата <63 μm беше избрана поради нејзината поголема специфична површина и посилен афинитет за елементи во трагови и тешки метали. Како што може да се види на слика 8, примероците од седиментот поминале низ неколку фази, како што се цедење и сушење во рерна со ставање во посебен сад и потоа просејување на седиментот, што ќе биде објаснето подолу. Овие чекори за подготовка беа суштински за да се обезбеди хомогеност на примерокот и аналитичка веродостојност. Сите приготвени примероци од талог беа складирали во херметички контејнери под контролирани лабораториски услови до инструментална анализа. Обработените примероци на седимент беа ставени во стерилни, ситни пластични кеси за да се избегне контаминација и апсорпција на влага по процесите на сушење и филтрирање. Репрезентативен подпримерок од околу 5 g беше прецизно измерен со користење на аналитичка вага од секој хомогенизиран примерок од тиња. За да се обезбеди целосна следливост за време на аналитичкиот процес, измерените подмостри беа прецизно спакувани, соодветно означени и евидентирани, како што е прикажано на слика 8



Слика 8. Собирање и просејување на примероци од исушен талог

Figure 8. Collection and sieving of dried sediment samples

Обработените примероци на седимент потоа беа испратени до Actlabs (Activation Laboratories Ltd., Канада) за анализа на тешки метали откако беа спакувани во согласност со транспортните и лабораториските спецификации.

Индуктивно поврзана плазма-масена спектрометрија (ICP-MS) беше искористена за да се одредат количините на главните метали и металите во трагови користејќи стандардизирани аналитички процедури.

Беа загарантирани висока аналитичка точност, прецизност и доверливост на резултатите бидејќи сите анализи беа спроведени под строги методи за обезбедување квалитет и контрола.

Применетата методологија за земање примероци на седимент е дизајнирана во согласност со барањата на EU Water Framework Directive (2000/60/EC), обезбедување на усогласеност со воспоставените принципи за проценка на квалитетот на седиментот и долгорочен мониторинг на животната средина.

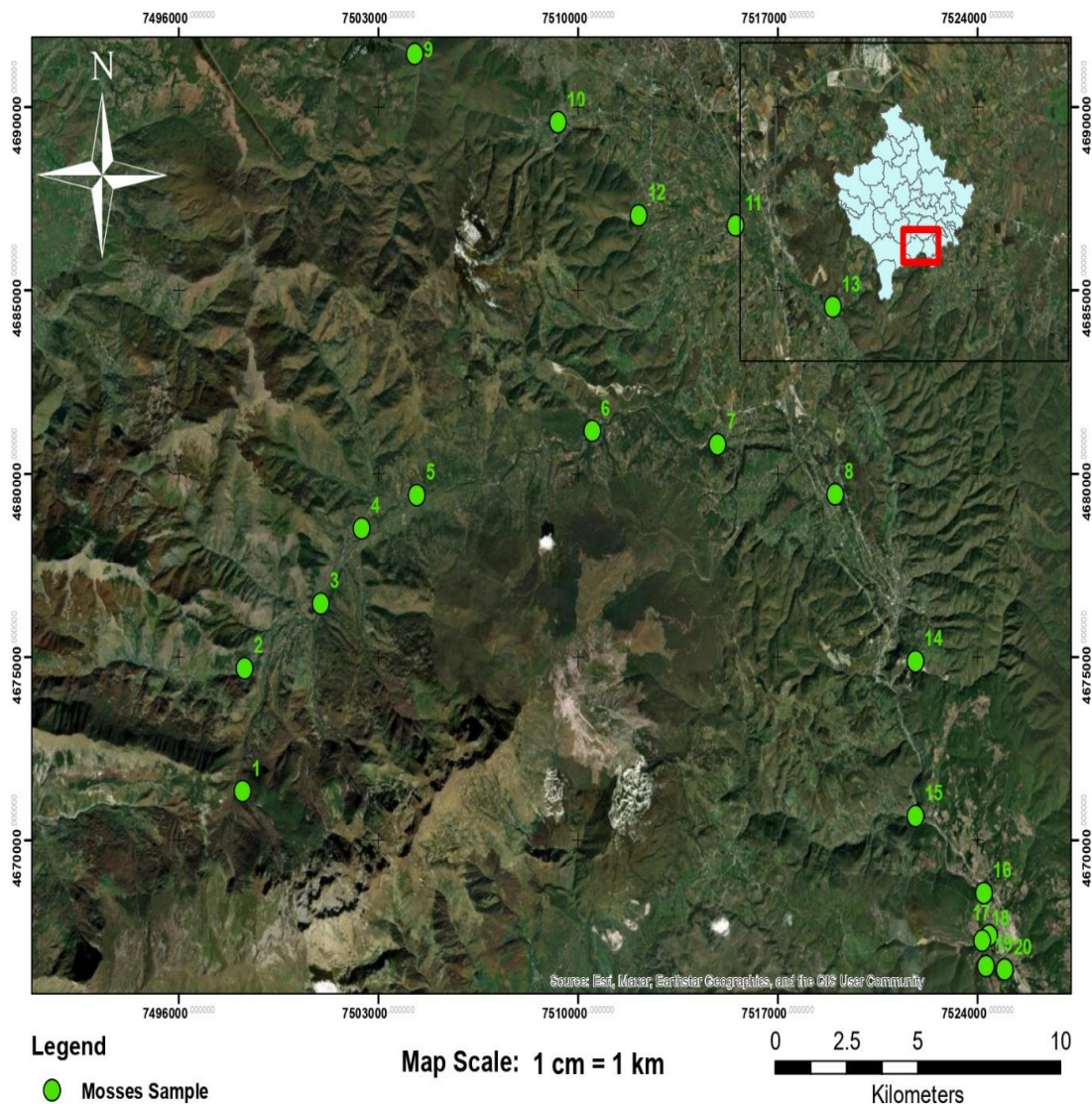


Слика 9. Пакување на приготвени примероци од седимент за транспорт и лабораториска анализа

Figure 9. Packaging of prepared sediment samples for transport and laboratory analysis

4.2.4 Земање мостри од мов

Примероците од мов беа собрани на 20 различни локации кои служат за проценка на просторната дистрибуција на атмосферското таложење на потенцијално токсични елементи во областа на проучување. Слика 10 ја прикажува просторната дистрибуција и географските координати



Слика 10. Географски координати и просторна дистрибуција на местата за земање примероци од мов долж реката Лепенец.

Figure 10. Geographic coordinates and spatial distribution of moss sampling sites along the Lepenc River.

Местата за земање примероци беа избрани земајќи ги предвид карактеристиките на реката Лепенец и географската дистрибуција на локациите за мониторинг. Класификацијата на местата за земање мостри ги одразува разликите во користењето на земјиштето, геолошката позадина и доминантните антропогени активности присутни во истражуваната област. Ваквиот пристап овозможува идентификација на потенцијалните извори на загадување и го олеснува толкувањето на просторните варијации во металната акумулација. Примероците S1–S5 се наоѓаат во планински региони под влијание на минерализацијата, историските рударски активности (хром и никел) и природна ерозија. Главните фактори кои се геогени на таложењето на воздухот во овие региони се транспортот на минерална прашина на долги растојанија и извори. Примероците S6–S14 се погодени од загадување од испуштање отпадни води, земјоделски активности и мали урбани влијанија. Овие локации се примери на мешани извори на загадување бидејќи тие ја комбинираат локалната човечка активност со дисперзирани антропогени загадувачи. Примероците S15–S20 се примарно погодени од индустриското загадување, особено од Цементарницата „Шар Цем“, како и од урбаните извори во областа Хани и Елезит. Овие области се одликуваат со високи емисии на честички поврзани со густ сообраќај и индустриски операции.

Кампањата за земање примероци од мов беше спроведена во летото 2024 година во согласност со Прирачникот за мониторинг на Меѓународната програма за соработка за ефектите од загадувањето на воздухот врз природната вегетација и земјоделските култури (ICP Vegetation, 2020). Летното земање мостри го намали влијанието на сезонските врнежи и гарантираше прилично постојано време во текот на целиот период на собирање.

Hylocomium splendens (Hedw.) беше собран како дел од процесот на земање примероци од мов. Овој вид е избран поради широкиот географски опсег, посебните сегменти на годишен раст и покажал ефикасност како биомонитор на таложење на метали во атмосферата. Во јули 2024 година беа земени 20 примероци од мов од различни локации распоредени на површина од околу 80 km² во согласност со

протоколот за следење Евалуацијата на регионалните модели на таложење на атмосферата беше овозможена со оваа просторна дисперзија.

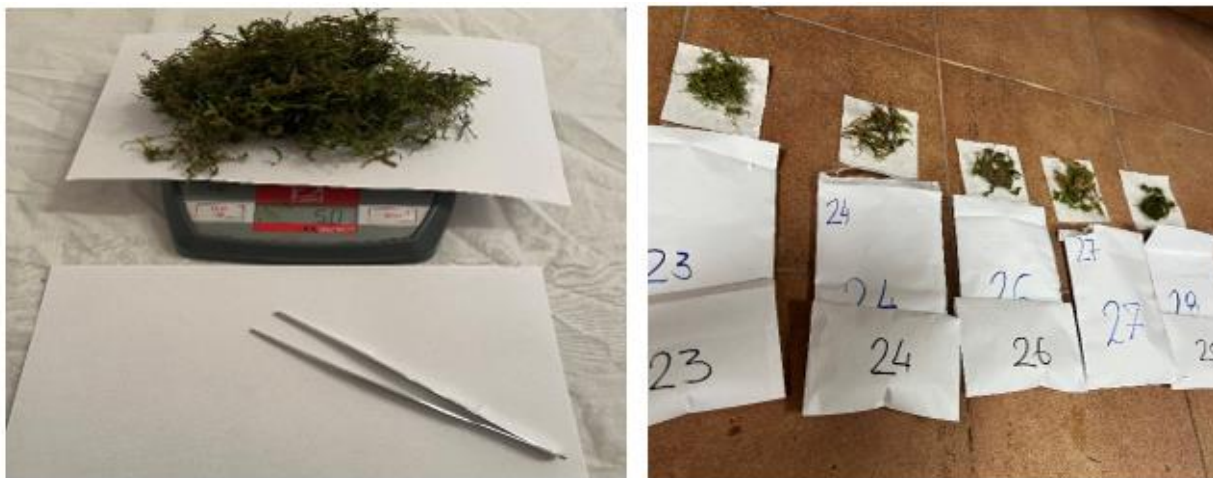
Пет локации за земање примероци во рамките на површина од 50 x 50 m² го сочинуваа секое место за земање примероци. Собраните под-примероци беа комбинирани за да формираат композитен примерок репрезентативен за секоја локација за земање примероци. За да се минимизира антропогеното влијание, секое место за земање примероци беше избрано на најмалку 200 метри од населените места, 100 метри од помали патишта и 300 метри од главните патишта. Овие стандарди беа користени во обид да се ограничи директната контаминација од блиските точки. Мовот првенствено се собирал од земјата и поретко од распаѓаните дрвја или гранки. Слика 11 го илустрира теренското собирање на примероци од мов и нивно последователно поставување на суви и добро проветрени места пред процесот на сушење, со цел да се спречи задржување на влага и надворешна контаминација.



Слика 11. Теренско земање примероци од *Hylocomium splendens* мов на избрани локации во областа на проучување.

Figure 11. Field sampling of *Hylocomium splendens* moss at selected locations within the study area.

За да се обезбеди конзистентност меѓу примероците, беа анализирани само зелените, живи делови од мовот. Собраните примероци се ставаат во хартиени кеси од еден литар и се оставаат да се исушат на собна температура (20-25°C). За време на процесот на сушење, се користеа хартиени кеси за да се промовира протокот на воздух и да се избегне таложење на влага. Слика 12 го прикажува мерењето на исушените примероци од мов со помош на аналитичка вага и нивното сместување во хартиени пакувања пред процесот на варење.



Слика 12. Мерење на исушените примероци од мов пред варењето.

Figure 12. Weighing of dried moss samples prior to digestion

По мерење на 0,5 g од исушениот мов на аналитичка вага, материјалот се става во тефлонска цевка за варење и се третира со 7 ml 65% HNO_3 и 2,5 ml од 30% H_2O_2 за да се олесни варењето (Paçarizi et al., 2021; Balabanova et al., 2014). Со цел да се гарантира целосна оксидација на органските материјали и ефикасно ослободување на елементи во трагови заробени во ткивото на мов, избрана е оваа кисела смеса. Смесата потоа се покрива со алуминиумско капаче и се остава да отстои 10 минути за да започне реакции на распаѓање и да се овозможи ослободување на гасови. Можноста за губење на примерокот и силно пенење за време на подоцнежното загревање беше намалена со оваа постапка пред варење.

Последователно, тефлонските цевки беа ставени на магнетна мешалка (Magnetic Stirrer SH-3) и се загреваа според следната програма: 5 минути на 170°C, 10 минути

на 170°C, 1 минута на 200°C, 15 минути на 200°C и 1 минута на 200°C и 1 минута на 200°C и 1 минута на 50°C. Применетата температурна програма беше прилагодена за да се минимизира испарувањето на анализот додека се постигнува целосно варење. По почетната фаза на варење и сушење, додаден е дополнителен намален волумен на киселини: 3,5 mL 65% HNO₃ и 1,75 mL 30% H₂O₂, а примероците се оставаат целосно да испарат. Овој чекор обезбеди целосно распаѓање на преостанатите органски остатоци. Сварените раствори потоа беа префрлени во пластични садови од 25 mL, исполнети со дестилирана вода до ознаката и соодветно означени. За да се избегне надворешна контаминација, неметална лабораториска опрема се користеше за сите преноси на примероци. Сите хемикалии со висока чистота користени во оваа студија, вклучително и водород пероксид и азотна киселина, беа обезбедени од Мерк (Германија). Во текот на процесот на варење, се користеа само хемикалии од аналитичка класа. Редестилирана вода се користеше за подготовка на раствори и за чистење на лабораториска опрема. Ова ја минимизираше контаминацијата на позадината и обезбеди аналитичка сигурност. Определувањето на металите во подготвените раствори беше извршено со помош на индуктивно поврзана плазма оптичка емисиона спектроскопија (ICP-OES, модел ICPE-9800). ICP-OES е избран поради неговата точност, применливост за истражување на биомониторинг на животната средина и капацитет за откривање на повеќе елементи. Слика 13 ги прикажува фазите на процесот на дигестија на мов, илустрирајќи третман со киселина со HNO₃ и H₂O₂, контролирано загревање, испарување и подготовка на примероци за ICP-OES анализа



Слика 13. Шематски преглед на процедурите за собирање, пред-третман и киселинско варење применети на примероците од мов.

Figure 13. Schematic overview of the collection, pre-treatment, and acid digestion procedures applied to moss samples.

Сите фази на ракување и подготовка на примерокот беа спроведени во Колеџот за медицински науки Резонанка, во рамките на Фармацевтската лабораторија, која е опремена за еколошки и аналитички хемиски студии. Лабораториската работа беше извршена под контролирани услови, следејќи ја добрата лабораториска пракса (GLP), вклучувајќи употреба на чиста лабораториска опрема, реагенси со висока чистота и стандардизирани процедури за да се минимизира контаминацијата и да се обезбеди веродостојност и репродуктивност на аналитичките резултати.

Определувањето на концентрациите на тешки метали во примероците од дигестирана мов беше извршено со користење на индуктивно поврзана плазма-оптичка емисиона спектрометрија (ICP-OES) на Институтот за земјоделство и ветеринарство, Земјоделски и ветеринарен факултет, Универзитет во Приштина.

Пред анализата, примероците од мов беа подложени на целосно киселинско варење за да се обезбеди целосно растворање на матрицата и ефективно ослободување на целните елементи во растворот.

Во согласност со одобрените аналитички техники и процесите за обезбедување квалитет, сите мерења на ICP-OES беа извршени од овластен и обучен лабораториски персонал. Високата точност, прецизност и доверливост на резултатите беа загарантирани со користениот аналитички метод.

4.2.5. Статистичка анализа

Статистичките анализи беа направени со користење на софтверот PAST верзија 4.11, кој обезбеди описна статистика како што се средна, медијана, минимална, максимална, коефициент на варијација и стандардна девијација.

Анализата на корелација беше спроведена за да се проценат односите помеѓу концентрациите на елементите. Кластерска анализа и анализа на главна компонента (PCA) беше изведена со користење на истиот софтвер за да се идентификуваат обрасците и асоцијациите меѓу измерените елементи. Беа користени неколку индикатори за загадување за да се процени нивото на контаминација на животната средина и подобро да се разбере дистрибуцијата на елементи во трагови.

Во оваа истрага беа пресметани три индекси: фактор на контаминација (CF), индекс на оптоварување на загадување (PLI) и индекс на гео-акумулација I_{geo} (Hakanson, 1980; Kastrati et al., 2020; Paçarizi et al., 2021).

Фактор на контаминација (CF) (Carballeira, 2001) се користи за пресметување на степенот на метална контаминација во средина. Математичка формула:

$$CF = C^i_{metal} / C^i_{reference}$$

обично се користи за да се изрази, каде што C_{metal} ја означува количината на метал присутен на таа локација, а C (металната) позадина ја означува дозволената количина на метал во неконтаминирана област или чиста референтна област.

Позадинските вредности за примероците од мов дојдоа од истражувањата на норвешки мов, за кои се смета дека укажуваат на ниски нивоа на загаденост на воздухот. Вредностите на факторот на контаминација (CF) беа пресметани со користење на основните концентрации на седименти во европските потоци објавени во Геохемискиот атлас на Европа на FOREGS (Salminen et al., 2005). Според Carballeira, (2001), следните интервали се вклучени во степенот на контаминација: CF < 1, без контаминација; 1 ≤ CF ≤ 2, сомнителна контаминација; 2 ≤ CF ≤ 3,5, малку

контаминирана; $3,5 \leq CF \leq 8$, умерено; $8 \leq CF \leq 27$, тешка; и $CF > 27$, фактор на екстремна контаминација. За да се утврди загадувањето со метал, ова истражување го пресметува и индексот на оптоварување со загадување (Tomlinson et al., 1980). Овој математички пристап се користи за пресметување на PLI.

$$PLI_{site} = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}$$

Спротивно на тоа, PLI на целата зона - во овој случај, областа околу косовската река Лепенец - се определува со следнава формула:

$$PLI_{zone} = \sqrt[n]{PLI_{site1} \times PLI_{site2} \times \dots \times PLI_{site_n}}$$

Во овој случај, n е бројот на места за земање примероци, а локацијата е локација за земање примероци. Нивото на загаденост според Zhang et al. (2011), се пресметува по овој редослед: PLI нула е концентрацијата во позадина; $0 < PLI \leq 1$ е незагаден; $1 < PLI \leq 2$ е умерено до незагаден; $2 < PLI \leq 3$ е умерено загаден; $3 < PLI \leq 4$ е умерено до високо загаден; $4 < PLI \leq 5$ е исклучително загаден, а $PLI > 5$ е многу високо загаден.

За да се оцени влијанието на контаминација на тешките метали во седиментот, индексот на гео-акумулација I_{geo} (Maulana et al., 2023) се користи за пресметување на концентрациите на метал над позадината:

$$I_{geo} = \frac{\log_2 C_n}{1.5 B_n}$$

C_n е концентрацијата на елементот во mg/kg, а B_n е просечната геохемиска концентрација на соодветниот метал во седиментот на европскиот поток во mg/kg.

(Müller, 1969) ја предложи следнава класификација: I_{geo} > 5 – екстремно контаминиран, $4 < I_{geo} < 5$ – силно до екстремно контаминиран, $3 < I_{geo} < 4$ – силно контаминиран, $2 < I_{geo} < 3$ – умерено до силно контаминиран, $1 < I_{geo} < 2$ – умерено до екстремно контаминиран, контаминирана, I_{geo} ≤ 0 - незагадена.

Површинските води на реката Лепенец беа проценети за целосна контаминација со тешки метали користејќи го Индексот на загадување со тешки метали (HPI).

Според Müller et al. (1996), HPI го изразува квалитетот на водата како единствена нумеричка вредност и нуди интегрирана евалуација на неколку елементи во трагови.

$$HPI = \sum (W_i \times Q_i) / \sum W_i$$

Where:

$$W_i = 1 / S_i$$

$$Q_i = (C_i / S_i) \times 100$$

C_i = Просечна концентрација на секој метал ($\mu\text{g/L}$)

S_i = Референтна вредност ($\mu\text{g/L}$), ја симболизира референтната вредност што е одобрена и се заснова на глобално прифатени упатства, главно на упатствата на Светската здравствена организација (СЗО) за квалитет на водата за пиење (World Health Organization, 2022)

За понатамошно оценување на кумулативниот ефект на металите во трагови врз квалитетот на површинските води, металниот индекс (MI) беше користен како додаток на Индексот на загадување со тешки метали (HPI).

Со додавање на односот на набљудуваните концентрации на нивните соодветни референтни вредности, МИ нуди јасна и јасна проценка на вкупната метална контаминација. Следната формула беше искористена за одредување на металниот индекс (Tamasi & Cini, 2004).

Metal Index (MI)

$$MI = \sum (C_i / S_i)$$

Where:

C_i = Просечна концентрација на секој метал ($\mu\text{g/L}$)

S_i = Референтна вредност ($\mu\text{g/L}$)

Бидејќи ги комбинира ефектите на неколку метали во трагови и ги кондензира сложените хемиски податоци во една интерпретабилна вредност, HPI често се користи во истражувањето на површинските води.

Овој метод го олеснува споредувањето на локациите за земање мостри и овозможува да се одреди вкупниот метален притисок во речниот слив.

Според општоприфатените критериуми за класификација

(Prasad & Bose, 2001), Вредностите на HPI под 100 укажуваат на ниско загадување.

Меѓународно прифатените вредности на насоките беа користени како референтни стандарди за компаративна евалуација бидејќи немаше дефинирани стандарди за квалитет на животната средина (EQS) за секој елемент што се испитува во површинските води.

5. РЕЗУЛТАТИ

5.1. Толкување на резултатите за примероци од вода

Наодите од физичко-хемиското испитување на примероците од површинските води земени по сливот на реката Лепенец се прикажани во овој дел. Квалитетот на водата се оценува со користење на специфични критериуми кои овозможуваат проценка на просторните варијации долж трансектот за земање мостри и ги рефлектираат севкупните хидрохемиски услови на реката. Примероците од површинската вода беа собрани на различни точки долж течението на реката Лепенец, опфаќајќи ги горните, средните и низводните региони на сливот. Слика 4, која дава резиме на дизајнот на земање мостри и географската покриеност на областа на проучување, ја прикажува просторната дистрибуција на местата за земање примероци. Овој метод овозможува да се идентификуваат долгорочните промени во квалитетот на водата кои се поврзани и со кумулативните човечки влијанија и со природните процеси.

Температура на водата, pH вредност, електрична спроводливост, сулфати (SO_4^{2-}), фосфати (PO_4^{3-}), и нитрити (NO_2^-) се меѓу факторите кои се испитуваат. Овие параметри беа избрани за да помогнат во интерпретирањето на хидрогеохемиските процеси како што се растворање на минерали, интеракција вода-карпа и внес на хранливи материи, како и да се опише физичко-хемиската состојба на површинските води. Основните физичко-хемиски параметри, имено температурата, pH и електричната спроводливост, беа одредени на самото место. Сулфатите, фосфатите и нитритите беа меѓу другите параметри кои беа измерени со користење на стандардни аналитички техники во контролирана лабораторија, воспоставена од Хидрометеоролошкиот институт на Косово, гарантирајќи дека мерењата точно ги прикажуваат условите на реката во моментот на земање мостри.

Табела 1 ги наведува физичко-хемиските својства на примероците од површинската вода од реката Лепенец, вклучувајќи електрична спроводливост, pH вредност, температура и специфични анјони (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , и NO_2^-). Овие податоци даваат преглед на хидрохемиските услови на местата за земање мостри и служат како

основа за графичка анализа и дискусија за географската варијабилност во следните делови. Вредностите под границата за откривање беа заменети со половина од границата за откривање за статистичка анализа.

Табела 1. Описна статистика на физичко-хемиските параметри на примероците на површинските води од сливот на реката Лепенец.

Table 1. Descriptive statistics of physicochemical parameters of surface water samples from the Lepenc River Basin.

Параметар Parameter	Temp (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO_4^{2-} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	NO_2^- (mg/L)
N	33	33	33	33	33	33
Min	12	8	196	4	0.1	0.001
Max	20	10.72	715	58	1.9	0.076
Mean	15.4	8.6	371.4	22.7	0.28	0.018
Median	15.3	8.48	390.5	20.5	0.1	0.013
25–75 %	13–17	8.37–8.72	241.8–438.8	10–31	0.10–0.25	0.005–0.023
SD	2.14	0.48	146.38	12.77	0.43	0.017
CV (%)	13.9	5.6	39.4	56.2	153.1	94.8

Мин – минимална вредност; Макс – максимум; Средна – аритметичка средина; Медијана – медијана; 25% – прв квартал; 75% – трет квартал; SD – стандардна девијација; CV% – коефициент на варијација;

Табелата 1 ги сумира описните статистики за физичко-хемиските својства на површинските води. Со просечна температура од 15,4 °C и опсег од 12 до 20 °C, температурата на водата за време на периодот на земање мостри се сметаше за умерена. Се чини дека постои мала просторна хетерогеност помеѓу местата за земање примероци, како што е наведено од релативно нискиот коефициент на варијација (CV = 13,9%). Условите на водата беа претежно алкални, како што е наведено од отчитувањата на pH, кои се движеа од 8,00 до 10,72 со средна вредност од 8,60. Тесниот опсег на варијации сугерира релативно стабилни киселинско-базни услови помеѓу местата за земање мостри.

Електричната спроводливост (EC) имаше средна вредност од 371,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ и поголем опсег на вредности, кои се движат од 196 до 715 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Оваа варијација

сугерира промени во количината на растворени јони по текот на реката. Сулфат (SO_4^{2-}) концентрациите варираат умерено на сите места за земање мостри, кои се движеа од 4 до 58 mg/L, со средна вредност од 22,7 mg/L. Фосфат (PO_4^{3-}) концентрациите беа типично ниски, кои се движеа од 0,10 до 1,9 mg/L, со средна вредност од 0,28 mg/L. Нитрит (NO_2^-) концентрациите се движеа од 0,001 до 0,076 mg/L, со средна вредност од 0,018 mg/L.

Забележана е значителна географска разновидност во двете метрики низ целата област на проучување. Иако постојат некои различни регионални варијации, главно во електричната спроводливост и мерките поврзани со хранливи материи, физичко-хемиските параметри укажуваат на генерално константни услови за квалитетот на водата низ целата област на проучување.

Во овој дел се претставени и наодите од анализата на тешки метали извршени на примероци од површински води. Дваесет хемиски елементи, вклучително и главни елементи и потенцијално токсични метали (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V и Zn), беа анализирани во примероците од површинските води собрани од 33 локации по текот на реката.

За да се процени дистрибуцијата и варијабилноста на испитуваните елементи, во табелата 2 беа пресметани описни статистики како што се искривување, куртоза, средна, медијана, стандардна девијација (SD), коефициент на варијација (CV%), минимум (Min) и максимум (Max).

Табела 2. Описна статистика на концентрациите на метали во површинските води.

Table 2. The descriptive statistics of metal concentrations in surface water

Метал Metal	Min	25%	Median	75%	Max	Mean	SD	CV%	Skew	Kurt
Al	5.58	54.65	81.07	151.83	349.95	112.543	87.431	77.686	1.04	0.499
As	1.98	3.54	4.1	4.81	6.8	4.118	1.012	24.569	0.203	0.378
Ba	1.13	29.1	36.97	43.94	59.88	36.989	11.113	30.043	-0.77	2.282
Ca	893	55187	64626	75566	117292	67312.61	21889.06	32.519	-0.197	2.23
Cd	0.14	0.17	0.34	0.45	1.51	0.387	0.295	76.289	2.367	6.675
Co	0.48	0.76	0.97	1.14	2.76	1.058	0.465	43.97	1.925	4.899
Cr	1.18	1.5	1.71	2.31	3.89	1.958	0.634	32.387	1.107	1.265
Cu	1.65	12.86	18.33	20.6	30.11	16.466	7.123	43.26	-0.474	-0.183
Fe	21.2	104.73	140.77	228.6	624.3	173.926	114.517	65.842	2.024	6.445
K	29	5186	5960	7957	38253	8004.545	6332.473	79.111	3.582	16.549
Li	1.12	2.4	2.57	3.02	4.29	2.72	0.654	24.025	0.357	0.57
Mg	34	8137	9451	10568	34897	11498.3	7976.614	69.372	2.119	4.353
Mn	2.33	7.51	17.38	68.32	352.97	49.946	70.068	140.286	2.819	10.341
Na	29	5186	5960	7957	38253	8004.545	6332.473	79.111	3.582	16.549
Ni	1.98	5.78	7.09	9.32	22.47	7.72	3.429	44.419	2.478	10.16
P	9.02	55.02	150.98	246.16	1874.84	217.543	319.686	146.953	4.602	23.985
Pb	0	2.18	2.8	4.85	8.05	3.365	2.066	61.402	0.581	-0.014
Sr	1.32	209.36	233.01	305.76	594.47	274.332	120.809	44.038	1.127	1.954
V	1.19	1.81	2.06	2.55	8.98	2.437	1.35	55.41	3.766	17.675
Zn	5.88	25.04	32.82	50.22	64.07	37.839	15.29	40.408	0.124	-1.011

Мин – минимална вредност; 25% – прв квартал; Медијана – средна вредност; 75% – трет квартал; Макс – максимална вредност; Средна – аритметичка средина; SD – стандардна девијација; CV% – коефициент на варијација; Искривување – искривување; Курт – куртоза

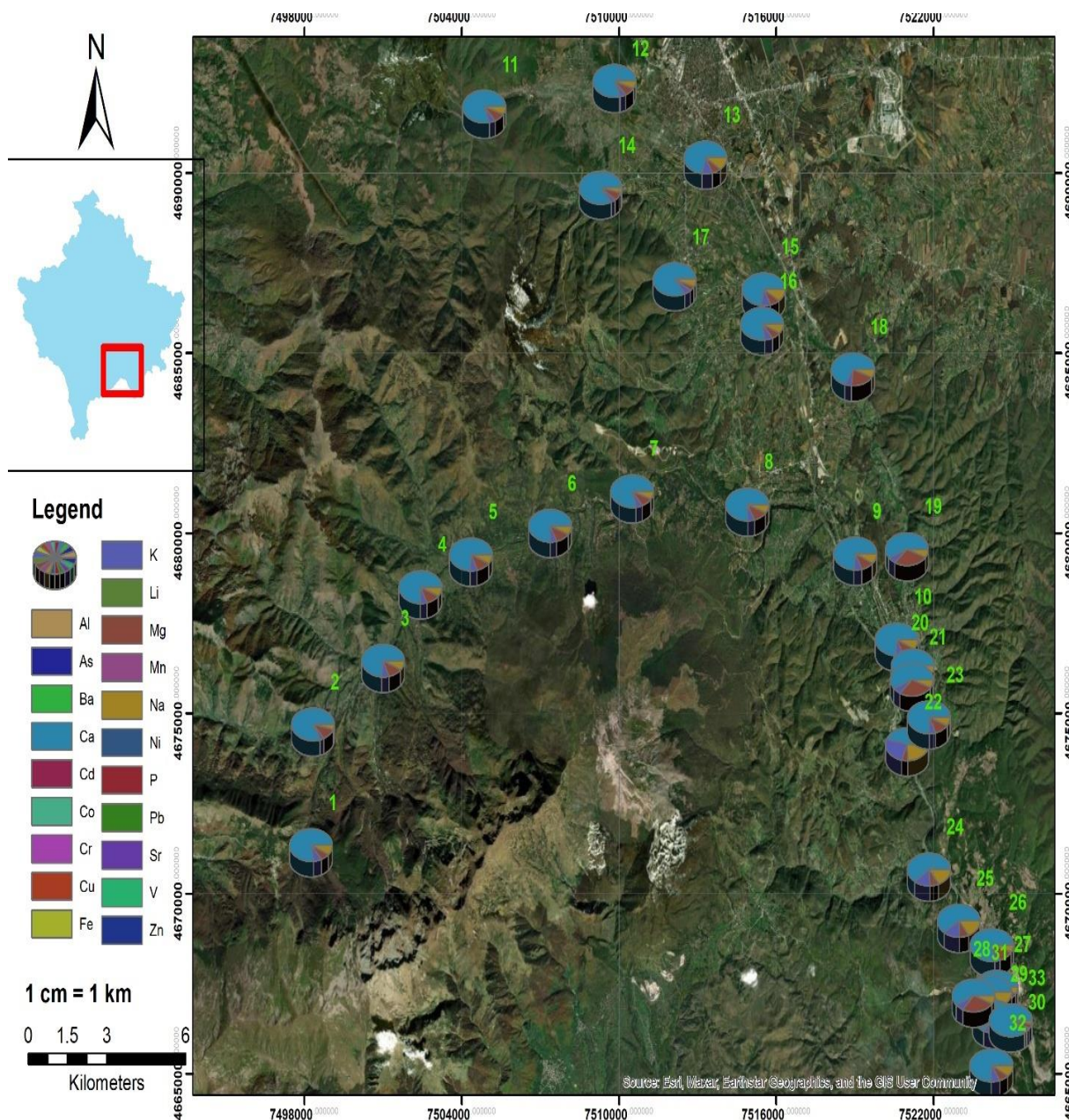
Табела 2 покажува дека концентрациите на алуминиум (Al) се движеле од 5,58 до 349,95 µg/L, со средна вредност од 112,54 µg/L и значителна просторна варијабилност (CV = 77,69%). Медијаната на концентрацијата на Al изнесувала 81,07 µg/L, додека позитивното искривување (закоксување = 1,04) сугерира присуство на места со високи вредности на Al кои ја зголемуваат просечната вредност. Арсенот (As) покажа прилично правилна дистрибуција преку речниот тек, со средна вредност од 4,12 µg/L и релативно тесен опсег на концентрација од 1,98-6,80 µg/L.

Речиси симетричната распределба (искривување = 0,23) и многу хомогена дистрибуција се дополнително поддржани со средната вредност на As (4,10 $\mu\text{g/L}$) и интерквartilниот опсег (3,54-4,81 $\mu\text{g/L}$). Умерена варијација беше забележана во количините на бариум (Ba), кои се движеа од 1,13 до 59,88 $\mu\text{g/L}$ (CV = 30,04%). Количините на бариум (Ba) варираа умерено (CV = 30,04%), во опсег од 1,13 до 59,88 $\mu\text{g/L}$. Ба покажува зголемена куртоза (Kurt = 2,282) и негативна закосување (Skew = -0,77), што укажува на распределба што е донекаде насочена кон пониски вредности со произразен врв.. Со средна вредност од 67.312,61 $\mu\text{g/L}$, калциумот (Ca) покажа најголеми количини (893-117.292 $\mu\text{g/L}$), што укажува на стабилни услови типични за средини богати со карбонат. Скоро нула (искривување = -0,197) и средната вредност на Ca (64,626 $\mu\text{g/L}$) укажуваат на прилично конзистентна литогена контрола.

И покрај умерената до висока регионална варијабилност, пронајдени се релативно мали количини на кадмиум (Cd), кобалт (Co), хром (Cr) и бакар (Cu). Од друга страна, Cd и Co покажуваат значајна куртоза (Cd Kurt = 6,675; Co Kurt = 4,899) и забележлива позитивна искривување (Cd Skew = 2,367; Co Skew = 1,925), што укажува на невообичаени распределби со можни оддалечени вредности и локализирано збогатување. Големiot опсег на концентрации и високите коефициенти на варијација за железо (Fe), манган (Mn) и фосфор (P) укажуваат на значителна географска хетерогеност. Силно позитивно искривување и висока куртоза за Fe (Skew = 2.024; Kurt = 6.445), Mn (Skew = 2.819; Kurt = 10.341) и особено P (Skew = 4.602; Kurt = 23.985), што укажува на неколку локации со значително поголемо изобилство.

Додека металите во трагови, вклучувајќи ги Ni, Pb, Sr, V и Zn, беа пронајдени во значително пониски концентрации, главните елементи (Ca, Mg, Na и K) имаа повисоки концентрации во согласност со геогенската регулација. Врз основа на локациите за земање примероци, беше креирана карта на дистрибуција за појасно да се прикаже просторната распределба на параметрите што се анализираат долж реката Лепенец.

Оваа графика помага да се идентификуваат можните области со зголемена концентрација под влијание и на природните и на вештачките влијанија и нуди подобро знаење за тоа како квалитетот на водата флукутира по текот на реката.



Слика 14. Просторна дистрибуција на анализираниите параметри за квалитет на водата долж реката Лепенец врз основа на локациите за земање мостри.

Figure 14. Spatial distribution of analyzed water quality parameters along the Lepenc River based on sampling locations.

Географската дистрибуција на мерките за квалитетот на водата низ реката Лепенец, како што е прикажано на Слика 14, покажува дека возводниот дел од реката има релативно слични услови, додека средниот и низводниот дел покажуваат значителни промени и поголеми концентрации. Овие измени укажуваат на зголеменото влијание на човековата активност долж патеката на реката.

За да се истражат односите помеѓу металите кои се анализираат во површинските води, беше направена Пирсонова корелација. Ова истражување беше спроведено за да се идентификуваат значајните корелации помеѓу елементите, покрај проценката на можни заеднички извори или аналогна геохемиска активност. Матрицата на корелација ги истакнува и позитивните и негативните односи помеѓу главните и елементите во трагови, обезбедувајќи основа за понатамошна мултиваријатна анализа. Пирсоновите коефициенти на корелација (r) ја мерат насоката и јачината на линеарната врска помеѓу два елемента. Вредностите блиску до 0 значат дека нема линеарна врска, вредностите блиску до +1 значат дека има силна позитивна корелација, а вредностите блиску до -1 значат дека постои силна негативна корелација. Табела 3 ги прикажува значајните коефициенти на корелација на Пирсон за примероците од површинската вода за да се истакнат најзначајните односи помеѓу металите што се анализираат.

Табела 3. Значајни Пирсонови коефициенти на корелација ($|r| \geq 0,50$) во површинските води.

Table 3. Significant Pearson correlation coefficients ($|r| \geq 0.50$) in surface water.

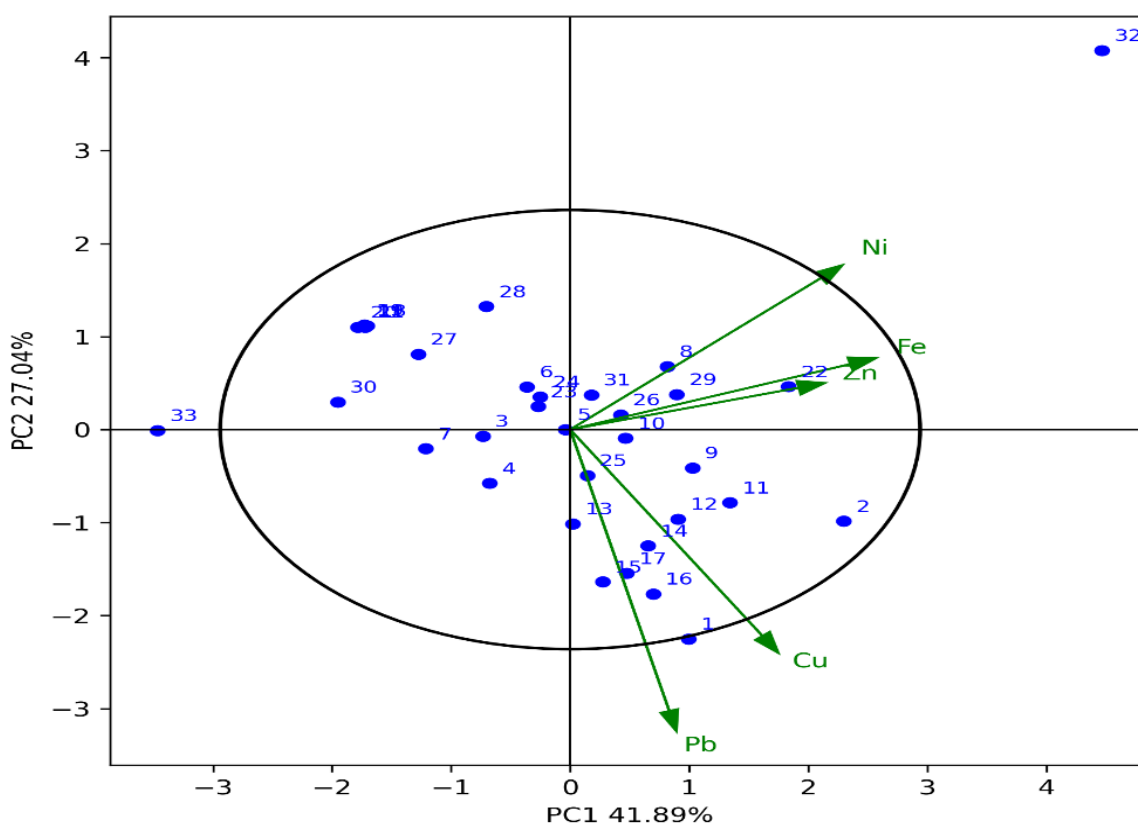
Елемент 1 Element 1	Елемент 2 Element 2	r (Пирсон) r (Pearson)
Al	Fe	0.90
Mn	As	0.66
P	As	0.64
V	Al	0.65
Cu	Ba	0.63
Na	K	0.61
Zn	As	0.52
Sr	Ca	0.57
Fe	Ca	0.55

r (Пирсон) – Пирсонов коефициент на корелација

Меѓу испитуваните метали, корелационата анализа покажа голем број силни и умерено позитивни асоцијации. Алуминиумот и железото покажаа значајна и истакната поврзаност ($r = 0,90$), што укажува на слично геохемиско однесување и вообичаени регулирачки променливи. Оваа силна корелација укажува на заедничко литогенско потекло, најверојатно поврзано со процесите на минерална ерозија на сливот. Најдовме и значајни врски ($r = 0,61$) помеѓу натриумот и калиумот, двата главни елементи кои се наоѓаат во површинските води. Важноста на литологијата богата со карбонат во регулирањето на дистрибуцијата на главните елементи е дополнително поддржана од позитивната корелација ($r = 0,57$) помеѓу калциумот и стронциумот. Асоцијациите на фосфор и арсен ($r = 0,64$) и манган и арсен ($r = 0,66$) сугерираат можни механизми за комобилизација под споредливи еколошки околности. Овие корелации може да бидат резултат на интеракции адсорпција-десорпција и процеси контролирани со редокс кои влијаат на мобилноста на елементите во површинските води. Понатамошните врски помеѓу специфичните метали во трагови како Cu-Ba ($r = 0,63$), Zn-As ($r = 0,52$) и Fe-Ca ($r = 0,55$) укажуваат на вклучување на слични транспортни процеси, како и геогени извори во речниот систем. Елементите кои не покажале значајни врски ($|r| < 0,50$) може да бидат показатели за различни регулациони сили во водната средина или за различно геохемиско однесување. Моделите на кластерирање PCA и набљудуваната корелациска структура често се конзистентни, поддржувајќи го концептот на слични геохемиски контроли.

Анализата на главна компонента (PCA) беше искористена за да се утврдат главните променливи кои влијаат на флукуациите на концентрациите на металите во површинските води. За да се избегне голема јонска доминација и подобро да се идентификуваат потенцијалните извори на контаминација со метали во трагови, беше извршена анализа на главната компонента (PCA) со користење на специфични елементи во трагови, но главните јони (Ca, Mg, Na и K) беа исклучени од мултиваријатната анализа. Стандардизираните концентрации на метали во трагови беа подложени на анализа на главни компоненти (PCA) со цел да се испитаат корелациите помеѓу елементите и да се утврдат веродостојните геогени и антропогени контроли врз составот на седиментот.. Трансформацијата на z-

вредноста беше искористена за нормализирање на базата на податоци пред PCA за да се отстранат ефектите на скалата и да се гарантира споредливост на променливите. За да се подобри читливоста и јасноста, само променливите со значителни вчитувања на првите две главни компоненти беа прикажани во биплотот PCA. Слика 15 го илустрира PCA биплотот на избрани метали во трагови (Fe, Ni, Pb, Zn и Cu) во примероците на вода, вклучувајќи резултати од примероци, променливи вчитувања и елипса на доверливост од 95%.



Слика 15. Анализа на главни компоненти (PCA) на Fe, Ni, Pb, Zn и Cu во примероци од вода

Figure 15. Principal Component Analysis (PCA) of Fe, Ni, Pb, Zn and Cu in water samples

Анализата на главна компонента (PCA) идентификуваше две главни компоненти (PC1 и PC2), кои заедно го опфаќаат најголемиот дел од варијансата, во мултидимензионалната база на податоци од избрани метали во трагови. Ова сугерира дека главните компоненти доволно ги опфаќаат примарните модели на геохемиска варијабилност во примероците. Првите две компоненти заедно сочинуваат приближно 69% од вкупната варијанса, при што PC1 објаснува 41,89% и PC2 објаснува 27,04% од варијабилноста. Најголемиот процент од вкупната варијација се објаснува со првата главна компонента (PC1), која првенствено се одликува со значителни позитивни оптоварувања на Ni, Zn и Cu. Заеднички регулационен фактор во водената матрица и споредливо геохемиско однесување се означени со тесното поврзување на овие елементи долж PC1. Дистрибуцијата на примерокот долж PC1 покажува дека Ni, Zn и Cu се главните придонесувачи за севкупната варијабилност во базата на податоци. Споредливата ориентација и насока на овие вектори сугерираат значителни позитивни меѓуелементски односи, кои се во согласност со наодите од корелациската студија. Fe и Pb доминираат во втората главна компонента (PC2), што значително придонесува за целокупната варијанса. За овие елементи се гледаат силни оптоварувања долж PC2, што укажува на различен управувачки фактор од PC1. Различните геохемиски односи во примероците на седимент се истакнати со одвојувањето на Fe и Pb од Ni, Zn и Cu по двете примарни компоненти. Се сугерира дека елементите во кои доминираат PC1 и PC2 се под влијание на посебни управувачки механизми поради нивната спротивна или ортогонална ориентација. Фактот дека PC1 и PC2 се ортогонално ориентирани сугерира дека варијабилноста што ја претставуваат е суштински независна. Оваа поделба укажува на постоењето на најмалку две клучни променливи кои влијаат на дистрибуцијата на метали во трагови во водата што се проучува. Додека примероците блиску до координатниот почеток покажуваат помало вкупно метално влијание, примероците насочени кон одредени вектори покажуваат трендови на збогатување поврзани со соодветните метали. . Свкупно, резултатите од PCA покажуваат различни разлики помеѓу групите на метали во трагови, демонстрирајќи колку добро функционира мултиваријатната анализа за да открие важни шеми на геохемиска варијабилност во примероците на вода.

Примероците долж насоката на специфичните вектори покажуваат трендови на збогатување поврзани со релевантните метали, додека примероците од потеклото имаат помал целокупен метален ефект. Иако PCA ги расветлува врските и распространетите трендови помеѓу елементите во трагови во примероците од водата, таа не е во состојба да ја измери вкупната количина на метална контаминација.

Индексот на загадување со тешки метали (HPI) беше пресметан за да се добие интегрирана проценка на загадувањето со тешки метали во површинските води на реката Лепенец. Во Табела 4 е прикажан Индексот на загадување со тешки метали (HPI) пресметан за анализираните примероци на вода врз основа на средните концентрации на метали во трагови и упатствата на СЗО.

Табела 4. Пресметан индекс на загадување со тешки метали (HPI) за примероци од вода.

Table 4. Calculated Heavy Metal Pollution Index (HPI) for water samples.

Метал Metal	Средно ($\mu\text{g/L}$) Mean ($\mu\text{g/L}$)	Референца Reference ($\mu\text{g/L}$)	W_i (1/Si)	Q_i	$W_i \times Q_i$
Al	112.54	200	0.0050	56.27	0.28
As	4.12	10	0.1000	41.20	4.12
Ba	36.99	1300	0.00077	2.85	0.00
Cd	0.39	3	0.3333	13.00	4.33
Cr	1.96	50	0.0200	3.92	0.08
Cu	16.47	2000	0.0005	0.82	0.00
Fe	173.93	300	0.0033	57.98	0.19
Mn	49.95	80	0.0125	62.44	0.78
Ni	7.72	70	0.0143	11.03	0.16
Pb	3.37	10	0.1000	33.70	3.37
Zn	37.84	3000	0.00033	1.26	0.00
Sr	260.14	4000	0.00025	6.50	0.00
Li	2.57	10	0.1000	25.70	2.57
V	2.53	100	0.0100	2.53	0.03

Средна – просечна измерена концентрација ($\mu\text{g/L}$); Референца – стандардна дозволена вредност ($\mu\text{g/L}$); W_i (1/Si) – единечна тежина на секој метал пресметана како инверзна на референтната

вредност; Q_i – рејтинг за квалитет пресметан како $(C_i/S_i) \times 100$; $W_i \times Q_i$ – пондерирана вредност на под-индексот.

Пресметаната вредност на Индексот на загадување со тешки метали (HPI) за површинските води на реката Лепенец беше приближно 23, што е значително под критичниот праг од 100. Според утврдените критериуми за класификација (Prasad & Bose, 2001), вредностите на HPI пониски од 100 укажуваат на ниско вкупно загадување со тешки метали. Поединечните придонеси на неколку метали во индексот беа позабележителни, дури и ако вкупниот резултат на HPI покажува дека реката нема значителна контаминација со тешки метали. Поради нивните пониски референтни граници, испитуваните елементи, кадмиум (Cd), арсен (As), олово (Pb), литиум (Li) и манган (Mn) покажаа релативно повисоки пондерирани придонеси, зголемувајќи го нивното значење во пресметката на индексот. Од друга страна, поради нивните ниски релативни концентрации во однос на утврдените ограничувања на упатствата, металите вклучувајќи бакар (Cu), цинк (Zn), бариум (Ba) и стронциум (Sr) имаат мал ефект врз вкупниот резултат на HPI. Природните геолошки услови на сливот Лепенец, кои вклучуваат минерализирани и ултрабазни слоеви, може да се поврзат со релативно повисоките придонеси на железо (Fe) и манган (Mn). Сепак, екстремно опасните метали како олово (Pb), кадмиум (Cd) и арсен (As) останаа под нивните соодветни референтни нивоа, што сугерира дека не постои значителна токсиколошка опасност во големината на сливот. Наодите на HPI генерално ја поддржуваат идејата дека сливот моментално доживува благи геохемиски ефекти со мал антропоген притисок, што укажува дека локализираното збогатување со метали наместо сериозно загадување со тешки метали влијае на површинските води на реката Лепенец

Металниот индекс (МИ) беше пресметан за дополнително да се процени кумулативниот ефект на металите во трагови врз квалитетот на површинските води. Со собирање на соодносите помеѓу евидентираниите концентрации на метал и нивните соодветни референтни вредности, MI нуди појасна проценка од HPI, која користи пондерирани придонеси. Овој метод овозможува директно да се процени севкупниот степен на збогатување на металот во речниот систем. Следствено,

Табела 5 го прикажува металниот индекс (MI), кој се користеше за да се оцени кумулативниот ефект на секој метал во трагови во однос на дозволените вредности.

Табела 5. Металниот индекс (МИ) е пресметан за анализираните примероци на вода
Table 5. The Metal Index (MI) was calculated for the analyzed water samples

Метал Metal	Средно ($\mu\text{g/L}$) Mean ($\mu\text{g/L}$)	Референца ($\mu\text{g/L}$) Reference ($\mu\text{g/L}$)	Ci/Si
Al	112.54	200	0.563
As	4.12	10	0.412
Ba	36.99	1300	0.028
Cd	0.39	3	0.130
Cr	1.96	50	0.039
Cu	16.47	2000	0.008
Fe	173.93	300	0.580
Mn	49.95	80	0.624
Ni	7.72	70	0.110
Pb	3.37	10	0.337
Zn	37.84	3000	0.013
Sr	260.14	4000	0.065
Li	2.57	10	0.257
V	2.53	100	0.025

Средна – просечна измерена концентрација ($\mu\text{g/L}$); Референца – стандардна дозволена вредност ($\mu\text{g/L}$); Ci/Si – однос на концентрација помеѓу измерената вредност (Ci) и референтната вредност (Si).

Можно е да се оцени релативниот придонес на секој елемент во вкупното збогатување на металот со гледање на вредностите на Металниот индекс (MI) во Табела 5, кои го прикажуваат односот помеѓу средната концентрација на секој метал и неговата соодветна референтна вредност (Ci/Si). Металите со најголем сооднос Ci/Si меѓу испитуваните беа манган (Mn) (0,624), железо (Fe) (0,580) и алуминиум (Al) (0,563). Овие бројки покажуваат дека нивните концентрации се блиску до повеќе од 50% од утврдените референтни нивоа, што укажува на забележливо збогатување во површинските води на реката Лепенец. Арсен (As) (0,412), олово (Pb) (0,337) и литиум (Li) (0,257) покажаа умерени релативни придонеси, но сите тие останаа под референтните критериуми ($\text{Ci/Si} < 1$), што сугерира дека нема надминување на ниво на слив.

Од друга страна, ниските коефициенти Ci/Si ($<0,15$ во повеќето случаи) за метали вклучувајќи кадмиум (Cd), никел (Ni), хром (Cr), бакар (Cu), цинк (Zn), бариум (Ba), стронциум (Sr) и ванадиум (V) покажаа мало релативно збогатување во споредба со утврденото упатство.

Клучно, ниту еден од испитуваните метали не покажа вредности на Ci/Si повисоки од 1, што укажува на тоа дека средните концентрации останале под соодветните референтни граници. Споредбено поголемите соодноси за Fe, Mn и Al, сепак, укажуваат на ограничено геохемиско влијание што може да биде поврзано со минерализираните формации на сливот Лепенец и условите на природната позадина.

Со оглед на сите нешта, резултатите од MI покажуваат скромно збогатување на металот без критично надминување, нагласувајќи го постоењето на метален притисок наместо сериозна контаминација. Моделот покажува дека опасните материјали се чуваат на контролирани нивоа додека преовладуваат природните геогени влезови.

5.2. Интерпретација на резултатите за примероците на седименти

Примероците од талог собрани по должината на реката Лепенец (S1-S33) беа анализирани за главните и елементите во трагови користејќи ICP-MS. Табела 6 ги прикажува наодите.

Табела 6. Описна статистика на елементите во речните седименти

Table 6. Descriptive statistics of elements in river sediments

	Min	Max	Mean	Median	SD	CV_%	Skew	Kurt
Al	0.62	2.1	1.595	1.533	0.318	19.907	-0.559	1.445
As	5.3	15.6	10.377	10.1	2.704	26.053	0.071	-0.915
Ba	57.1	124	88.662	86.933	16.831	18.983	0.107	-0.653
Ca	0.64	12.7	3.734	2.27	2.972	79.59	1.338	1.195
Cd	0.15	0.5	0.251	0.237	0.078	30.981	1.462	2.603
Co	6.4	34	19.488	18.1	5.142	26.388	0.611	1.722
Cr	13	180	84.773	77	37.597	44.351	0.973	0.868
Cu	14.7	124	43.694	37.425	20.505	46.93	2.545	7.563
Fe	1.3	3.48	2.968	3.05	0.368	12.4	-3.139	13.251
K	0.06	0.22	0.138	0.14	0.039	28.131	-0.055	-0.754
Li	4.4	26.2	18.909	18.633	4.397	23.253	-1.029	2.493
Mg	0.8	3.42	1.509	1.13	0.719	47.683	1.17	0.584
Mn	413	1050	751.97	781	151.736	20.179	-0.107	-0.591
Na	0.011	0.04	0.02	0.02	0.006	29.778	1.3	2.818
Ni	12.3	355	129.745	96.7	75.754	58.386	1.352	1.537
P	0.072	0.145	0.105	0.103	0.017	16.641	0.179	-0.448
Pb	17.3	34.2	27.726	29.3	4.687	16.905	-0.524	-0.812
Sr	28.7	289	63.53	42.8	54.56	85.88	2.911	9.211
V	17	50	36.788	37.5	5.765	15.67	-0.995	3.536
Zn	35.5	102	79.78	79.7	14.061	17.624	-1.075	1.803

Мин – минимална вредност; Макс – максимална вредност; Средна – аритметичка средина; Медијана – средна вредност; SD – стандардна девијација; CV% – коефициент на варијација (%); Искривување – искривување; Курт – куртоза.

Седиментите ја рефлектираат и природната геолошка позадина и вештачките влезови што се акумулирале со текот на времето, и тие служат како значен резервоар за потенцијално штетни елементи. Добиените податоци нудат сеопфатна евалуација на географските разлики во концентрациите на елементите по текот на реката. Елементите во трагови се прикажани во ppm, додека главните елементи се прикажани како процент. Распределбата и варијабилноста на концентрациите на елементите во седиментите беа оценети со пресметување на описни статистички параметри за секој главен и елемент во трагови што се анализираат.

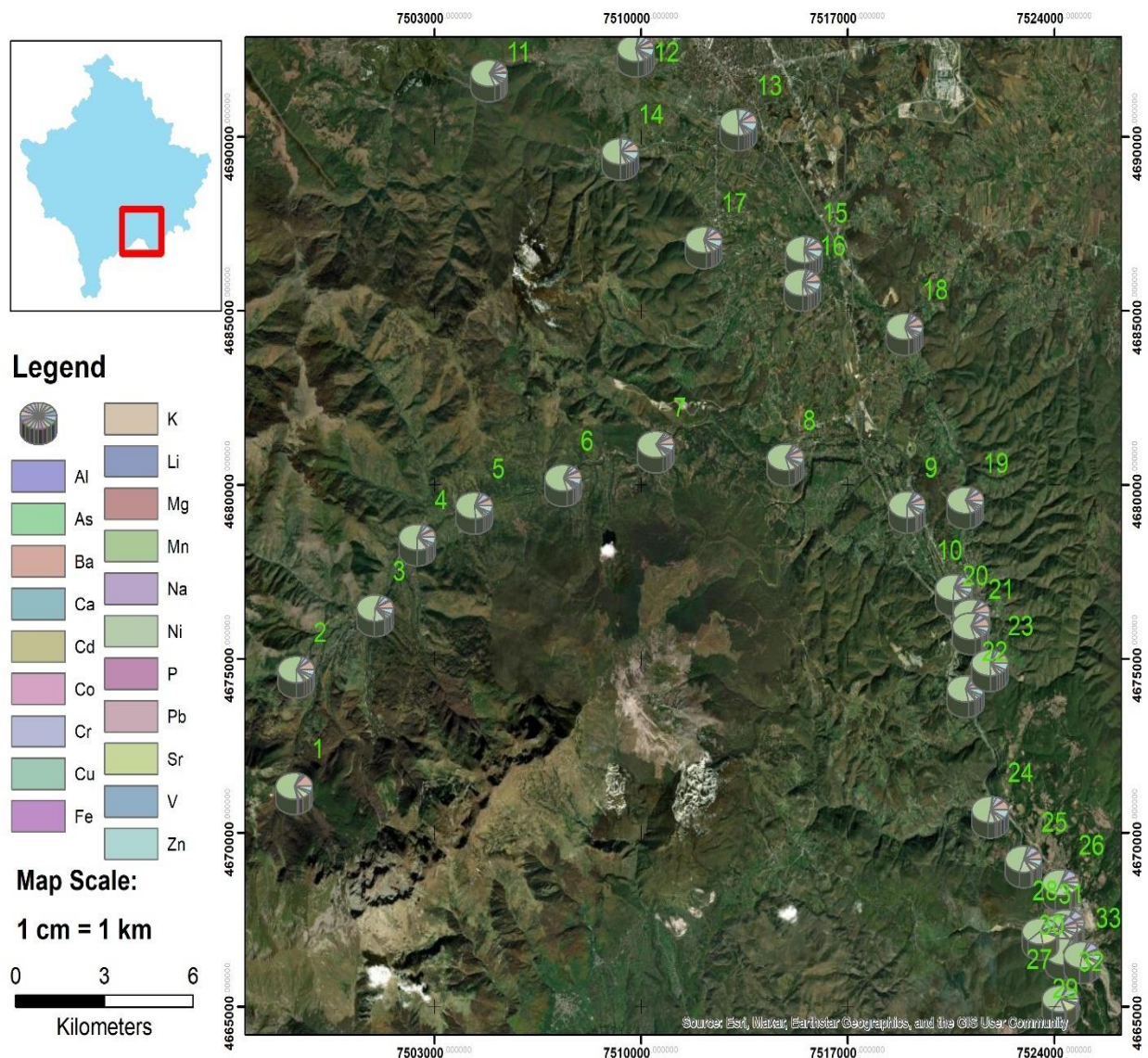
Описната статистичка анализа на елементите испитани во примероците на седимент покажува различни нивоа на просторна варијабилност и единствена геохемиска активност низ целиот испитуван регион. Коефициентот на варијација (CV%) укажува на доминантна литогена контрола и релативно хомогена регионална дистрибуција. Ниска варијабилност ($CV < 20\%$) е забележана кај Fe (12,4%), V (15,67%), Pb (16,9%), P (16,6%), Zn (17,6%), Ba (18,9%) и Al (19,9%). Особено Fe и Al, кои се заеднички елементи на минералната матрица, сведочат за значителното влијание на геолошкиот контекст врз составот на седиментите. Умерена варијабилност (20-50%) е забележана за As, Co, K, Li, Na, Cd, Cr, Cu и Mg, што укажува на комбиниран ефект на природни геохемиски процеси и локализирани странски влезови. Cr (44%) и Cu (46%) покажуваат значителна хетерогеност, што може да се должи на литолошка дивергенција или изолирани антропогени влезови. Како што може да се види од табелата, силната регионална хетерогеност е индицирана со високата варијабилност ($CV > 50\%$) претставена за Ni (58%), Ca (79%) и Sr (85%). Ултрабазичните геолошки формации на сливот на реката Лепенец може да се поврзат со релативно висока просечна содржина на никел и хром (Ni = 129,7 mg/kg; Cr = 84,8 mg/kg). Спротивно на тоа, значајната варијабилност на Ca и Sr може да се објасни со нивната главна поврзаност со карбонатната литологија. Врз основа на анализата на закривеноста, забележана е силна позитивна кривина за Cu (2.545), Sr (2.911), Cd (1.462), Ni (1.352) и Ca (1.338), што укажува на присуство на високи локални концентрации (жешки точки). Оваа интерпретација е дополнително поддржана од високите вредности на куртоза, особено за Fe (13,25), Sr (9,21) и Cu (7,56), што укажува на дистрибуција со изразени врвови и екстремно

високи вредности. Спротивно на тоа, елементите со негативни наклони, како што се Fe (-3,139), Zn (-1,075) и V (-0,995), покажуваат поконцентрирани распределби со помалку екстремно високи вредности.

Генерално, наодите имплицираат дека геогенските причини главно управуваат со повеќето од седиментните компоненти. Сепак, елементите како Ni, Sr, Cu, Cd и Ca покажуваат ненормални модели на дистрибуција и значајна регионална варијабилност, што укажува на локализирано збогатување и можно влијание на одредени геолошки процеси или човечки ефекти.

Просторната дистрибуција на измерените состојки во примероците од седимент беше дополнително истражена по описната статистичка анализа. За да се види како варираат концентрациите на елементите низ реката Лепенец, беше креирана карта на дистрибуција (слика 16) врз основа на локациите за земање примероци. Овој метод го олеснува интерпретацијата на просторните обрасци и помага при лоцирање на локации каде што материјалите може да се акумулираат поради природните геолошки услови и човечката активност.

Слика 16 ја прикажува просторната дистрибуција на концентрациите на елементите во примероците на седимент долж реката Лепенец, покажувајќи ги разликите помеѓу местата за земање мостри и можните зони на акумулација.



Слика 16. Просторна дистрибуција на концентрациите на елементите во седименти.
Fig. 16. Spatial distribution of element concentrations in sediments

Просторната дистрибуција на елементите во примероците на седимент долж реката Лепенец, како што е прикажано на Слика 16, покажува повисоки вредности во средните и особено низводните региони и релативно пониски концентрации во горниот сегмент. Акумулацијата на елементи под влијание и на природните геолошки процеси и на човековата активност е предложена од оваа шема

За понатамошна проценка на забележаната варијабилност беа користени повеќеваријантни статистички анализи и индекси на загадување. За да се оцени нивото на метална контаминација во седиментите, беа пресметани индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) и факторот на контаминација (CF). CF ја споредува измерената концентрација на секој елемент со позадинската вредност утврдена во речните седименти низ Европа.. PLI обезбедува севкупна проценка на загадувањето на секоја локација за земање мостри со интегрирање на факторите на контаминација на сите метали кои биле тестирани.

Елементите во трагови се прикажани во mg/kg (ppm), додека главните елементи се специфицирани во проценти. Беа користени конзистентни единици за пресметување на факторот на контаминација помеѓу вредностите на позадината и измерените концентрации. За да се процени збогатувањето на секој метал во седиментите во однос на неговите позадински количини, беше пресметан факторот на контаминација (CF). Вредностите на факторот на контаминација (CF) за 20 тешки метали во 33 примероци на седимент беа пресметани со користење на европските концентрации на седиментот во позадина (Salminen et al., 2005), одржувајќи ја регионалната споредливост со претходните истражувања во сливот на реката Лепенец

За да се обезбеди конзистентност на единицата, концентрациите за главните елементи (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na и P) наведени како проценти беа претворени во mg/kg пред испитувањето. Беа направени директни споредби помеѓу елементите во трагови и нивните соодветни вредности на позадината. Класификацијата предложена од (Carballeira, 2001) се користеше за објаснување на стекнатите вредности на CF. Табелата 7 ги прикажува пресметаните вредности на CF за 20 ставки на 33 места за земање примероци.

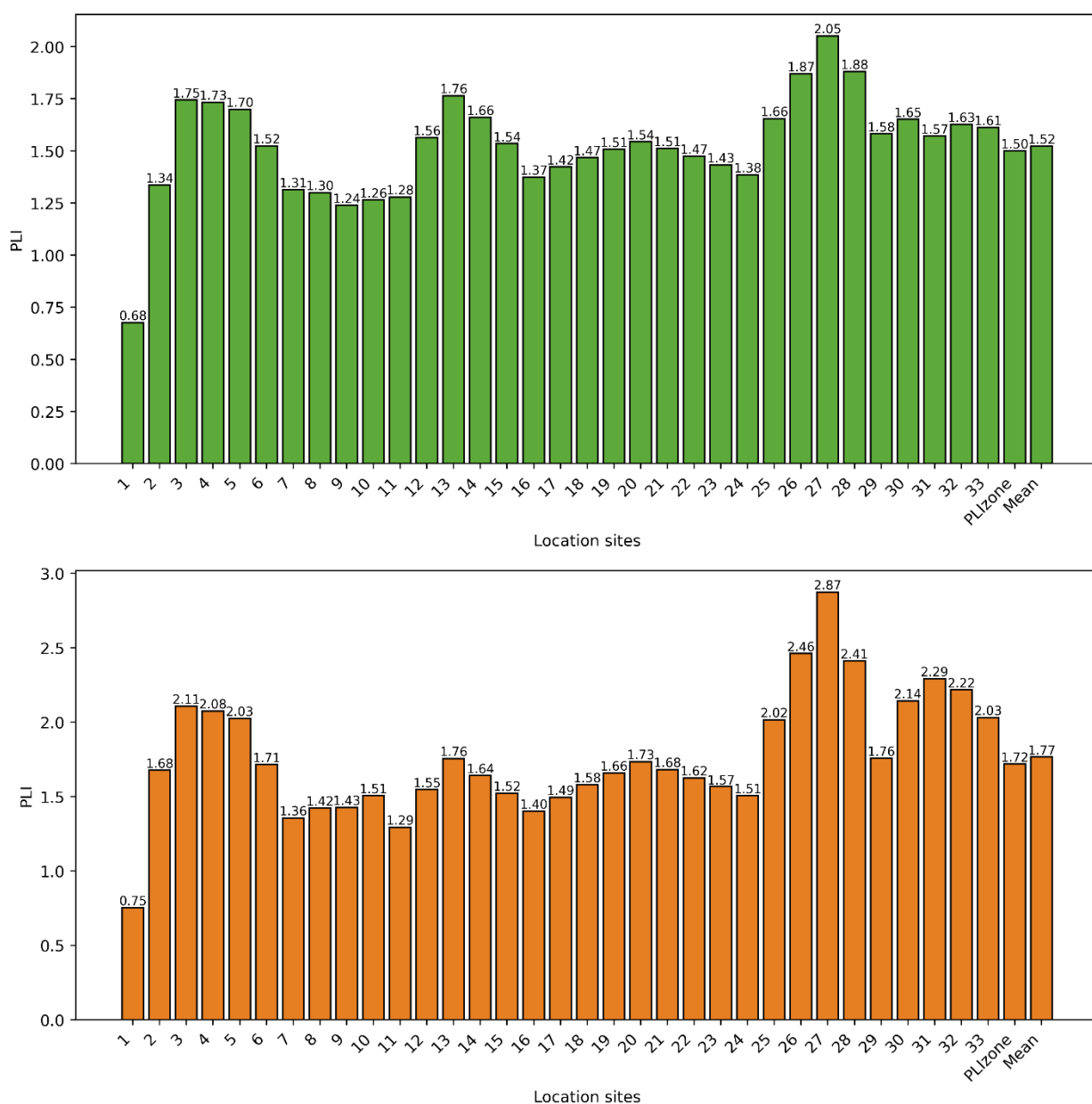
Табела 7. Фактори на контаминација (CF) на 20 тешки метали во 33 примероци од седимент

Table 7. Contamination factors (CF) of 20 heavy metals in 33 sediment sample

N	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	V	Zn
1	0.11	1.03	0.22	4.81	1.72	0.8	0.21	0.86	0.52	0.04	0.21	4.45	0.67	0.02	0.59	2.24	1.62	0.38	0.27	0.5
2	0.2	1.09	0.26	3.2	1.29	1.96	0.81	1.96	0.92	0.05	0.51	3.48	1.02	0.04	4.89	2.15	1.47	0.36	0.54	0.89
3	0.29	1.15	0.29	1.59	0.86	3.11	1.41	3.06	1.32	0.07	0.81	2.52	1.37	0.06	9.19	2.04	1.33	0.34	0.81	1.27
4	0.28	1.4	0.26	1.29	0.88	2.89	1.47	2.93	1.28	0.06	0.84	2.46	1.35	0.05	7.86	2.19	1.46	0.32	0.69	1.3
5	0.26	1.65	0.24	1.0	0.9	2.68	1.52	2.79	1.23	0.05	0.87	2.4	1.32	0.04	6.52	2.33	1.59	0.3	0.56	1.33
6	0.27	1.68	0.25	0.77	0.78	2.54	1.1	2.71	1.25	0.07	0.91	1.85	1.47	0.03	4.77	1.97	1.6	0.27	0.51	1.29
7	0.27	1.72	0.26	0.55	0.66	2.41	0.67	2.63	1.28	0.09	0.95	1.3	1.62	0.02	3.01	1.62	1.61	0.24	0.45	1.25
8	0.25	1.58	0.22	0.97	0.59	2.27	0.9	2.15	1.18	0.07	0.81	1.43	1.33	0.02	4.2	1.62	1.3	0.31	0.5	1.07
9	0.24	1.43	0.18	1.38	0.52	2.12	1.13	1.68	1.08	0.05	0.67	1.56	1.05	0.03	5.38	1.64	0.99	0.38	0.55	0.89
10	0.22	1.45	0.17	1.37	0.52	2.26	1.32	1.56	1.07	0.05	0.7	1.52	1.02	0.03	5.86	1.66	0.96	0.41	0.55	0.85
11	0.26	2.6	0.15	0.89	0.55	2.1	0.89	2.03	1.24	0.05	1.11	1.49	1.29	0.02	3.61	1.76	1.08	0.23	0.5	0.95
12	0.28	2.19	0.19	1.13	1.02	2.13	0.93	4.66	1.24	0.06	1.1	1.53	1.09	0.02	3.83	1.83	1.28	0.27	0.52	1.19
13	0.3	1.78	0.23	1.36	1.48	2.16	0.97	7.29	1.25	0.07	1.1	1.56	0.89	0.02	4.04	1.89	1.48	0.3	0.53	1.44
14	0.32	1.99	0.23	1.35	1.3	2.05	0.92	5.55	1.22	0.08	1.08	1.41	0.92	0.02	3.72	1.82	1.46	0.32	0.55	1.33
15	0.34	2.19	0.22	1.34	1.11	1.93	0.86	3.81	1.19	0.08	1.07	1.26	0.94	0.02	3.4	1.73	1.45	0.34	0.56	1.23
16	0.37	2.4	0.22	1.33	0.93	1.81	0.81	2.07	1.16	0.08	1.06	1.11	0.96	0.03	3.08	1.66	1.43	0.36	0.58	1.12
17	0.37	2.36	0.24	1.09	0.89	1.93	0.94	2.02	1.19	0.09	1.11	1.13	1.15	0.03	3.46	1.55	1.49	0.33	0.6	1.12
18	0.37	2.32	0.27	0.86	0.84	2.04	1.06	1.98	1.21	0.1	1.16	1.16	1.34	0.03	3.84	1.46	1.55	0.3	0.63	1.12
19	0.38	2.28	0.3	0.62	0.8	2.16	1.19	1.93	1.24	0.1	1.21	1.19	1.53	0.03	4.22	1.37	1.61	0.27	0.65	1.12
20	0.38	2.23	0.32	0.38	0.76	2.28	1.32	1.89	1.26	0.11	1.26	1.22	1.72	0.03	4.6	1.27	1.67	0.24	0.68	1.12
21	0.36	1.99	0.3	0.82	0.75	2.21	1.29	1.99	1.24	0.11	1.14	1.28	1.5	0.03	4.57	1.52	1.52	0.28	0.67	1.16
22	0.35	1.74	0.28	1.27	0.74	2.14	1.27	2.1	1.22	0.11	1.03	1.35	1.29	0.03	4.54	1.78	1.38	0.31	0.66	1.2
23	0.33	1.5	0.26	1.71	0.73	2.07	1.25	2.2	1.2	0.11	0.91	1.41	1.07	0.03	4.51	2.04	1.24	0.35	0.65	1.25
24	0.31	1.25	0.24	2.15	0.72	2.0	1.22	2.31	1.18	0.11	0.79	1.48	0.86	0.03	4.48	2.29	1.09	0.38	0.65	1.29
25	0.3	1.58	0.22	3.04	0.82	2.75	1.77	2.36	1.25	0.1	0.84	2.56	1.07	0.03	8.62	2.12	1.08	0.56	0.62	1.2
26	0.28	1.91	0.19	3.93	0.91	3.5	2.31	2.42	1.32	0.09	0.9	3.64	1.28	0.03	12.76	1.92	1.07	0.73	0.6	1.11
27	0.26	2.23	0.17	4.82	1.0	4.25	2.86	2.48	1.39	0.07	0.95	4.73	1.48	0.03	16.9	1.74	1.06	0.9	0.58	1.02
28	0.27	1.89	0.21	4.1	0.93	3.3	2.02	2.42	1.3	0.1	0.88	3.27	1.51	0.04	10.83	2.15	1.36	0.71	0.65	1.22
29	0.28	1.55	0.25	3.38	0.86	2.35	1.17	2.35	1.2	0.13	0.81	1.81	1.54	0.04	4.76	2.56	1.65	0.53	0.71	1.42
30	0.28	1.22	0.21	5.5	0.72	2.98	1.98	2.27	1.15	0.11	0.81	2.54	1.38	0.04	9.43	1.96	1.25	1.41	0.67	1.09
31	0.27	0.88	0.17	7.62	0.59	3.61	2.79	2.19	1.1	0.08	0.82	3.28	1.21	0.03	14.1	1.36	0.84	2.29	0.63	0.76
32	0.26	1.23	0.18	5.3	0.67	3.07	2.29	2.1	1.13	0.09	0.8	2.9	1.17	0.03	10.81	1.71	1.17	1.41	0.63	0.91
33	0.25	1.58	0.18	2.99	0.76	2.52	1.78	2.02	1.16	0.1	0.78	2.53	1.13	0.04	7.52	2.06	1.5	0.52	0.63	1.06

Како што гледаме во резултатите од табелата, CF на никел (Ni) имаше највисоки нивоа на контаминација, со вредности на CF кои се движат од 1,27 до 16,90. Некои примероци (особено примероците 26-31) имаат вредности на CF поголеми од 8, што укажува на значителна контаминација. Значајното збогатување на Ni во сливот на реката Лепенец јасно укажува на влијанието на ултрабазните геолошки формации и можната рударска активност во минатото. Додека калциумот (Ca) покажува високи вредности на CF во некои примероци низводно од реката (како примероците 27 и 31), со вредности што надминуваат 5. Ова може да биде резултат на литолошка контрола од карбонатните наслаги. Во средните и долните делови од областа на проучување, кобалтот (Co) и хромот (Cr) исто така покажуваат зголемени вредности на CF, што укажува на умерено збогатување и потенцијално мешани геогенско-антропогени ефекти. Во одредени примероци, особено примерокот 13 со $CF = 7,29$, бакарот (Cu) покажува умерена контаминација, што укажува на локализирани зони на збогатување. Од друга страна, елементите со вредности на CF под 1 обично не покажуваат голема контаминација и силна литогена контрола, вклучувајќи алуминиум (Al), бариум (Ba), железо (Fe), калиум (K), натриум (Na), ванадиум (V) и цинк (Zn). Додека кадмиумот (Cd) често останува под 1 во повеќето примероци, што укажува на низок ризик од контаминација, арсенот (As) обично покажува вредности на CF помеѓу 1 и 2,6, што укажува на сомневање за мала контаминација. Во неколку примероци, оловото (Pb) покажува вредности на CF кои се блиску или нешто над единството, што укажува на минимално збогатување во споредба со позадинските нивоа. Според проценката на CF, никелот е најзастапен загадувач во седиментите што се испитуваат, а на второ место е локализираното збогатување на Cu, Co и Cr. Шемата за просторна дистрибуција укажува на повисоки нивоа на контаминација во долниот тек на реката, што може да биде предизвикано од геогени извори, индустриски загадувачи и рударски отпад. Факторот на контаминација не обезбедува темелна евалуација на целокупното ниво на загадување на секоја локација за тестирање; туку само го покажува збогатувањето на одредени метали. Индексот на оптоварување со загадување (PLI) беше искористен за да се одреди степенот на контаминација долж седиментите на реката Лепенец и да се процени кумулативниот ефект на металите во трагови што се испитуваат. Бидејќи значајните елементи во голема мера го претставуваат литолошкиот состав

наместо процесите на загадување, PLI беше пресметан користејќи само метали во трагови. Слика 17 ги прикажува вредностите на индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) долж седиментите на реката Лепенец, кои се утврдени со помош на (а) девет елементи во трагови (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V и Zn) и (б) пет метали (Cd, Co, Cr, Ni и Pb). Средната вредност и зоната PLI го покажуваат целокупното ниво на загадување во областа што се истражува.



Слика 17. Вредностите на индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) долж седиментите на Лепенец

Figure 17. The pollution load index (PLI) values along the sediments of the Lepenc

Користејќи го индексот на оптоварување со загадување (PLI), беше проценето целокупното ниво на контаминација со тешки метали во примероците од седиментот. Имаше забележителни регионални варијации во пресметаните вредности на PLI долж сливот на реката Лепенец. Присуството на метално загадување беше означено со PLI вредности поголеми од 1 на повеќето места за земање мостри. Додека локацијата S27 (PLI = 2,87), што укажува на значително загадување, имаше највисок резултат, локацијата S1 (PLI $\approx$ 0,75), која означува незагадени до малку контаминирани околности, имаше најниска вредност. Критериумите за категоризација на PLI наведуваат дека бројките над 1 покажуваат прогресивен пад на квалитетот на седиментот, додека вредностите под 1 не покажуваат целокупно загадување. Како резултат на тоа, екстензивниот антропоген ефект на сливот е потврден со распространетоста на вредностите на PLI поголеми од единството. Средните и низводните делови од сливот првенствено покажаа повисоки вредности на PLI, што укажува на влијанието на човечките активности како транспортот, индустриските инпути и урбаниот одлив. Кумулативните ефекти на загадувањето по должината на речниот канал, каде што загадувачите кои се носат од возводни области може да го влошат локалното таложење на метали во седименти, како што сугерира овој регионален тренд. Средната вредност на PLI ($\sim$ 1,77) покажува широка, но умерена контаминација низ целата област на проучување, додека целокупното ниво на загадување на зоната (PLI зона $\approx$ 2,03) покажува дека седиментите на реката Лепенец генерално се умерено загадени. Мултипликативниот карактер на индексот, кој го зголемува влијанието на локациите со високи вредности на CF, се рефлектира во поголемата вредност на зоната PLI кога се споредува со аритметичката средна вредност PLI. Високите вредности на PLI првенствено се регулирани со поголемиот придонес на металите во трагови како Ni, Cr и Cu на неколку места за земање примероци, според добиената шема на PLI, која тесно се совпаѓа со резултатите од факторот на контаминација (CF). Поточно, покачените вредности на CF на Ni имаа значително влијание врз дистрибуцијата на PLI, што укажува дека никелот е главната причина за загадување на седименти во областа што се истражува.

Понатаму го проценивме степенот на акумулација на метал во седиментите со примена на индексот на геоакумулација (Igeo).

Пресметаните вредности на Igeo за сите места за земање примероци (S1-S33) се претставени во Табела 8.

Табела 8: Вредности на индексот на геоакумулација (Igeo) на специфични тешки метали (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni и Cr)

Table 8: Geo-accumulation index (Igeo) values of specific heavy metals (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, and Cr)

Примерок Sample	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
S1	0.20	0.11	-1.58	-0.80	-1.49	-2.88
S2	-0.21	-0.03	-0.76	0.39	1.57	-0.91
S3	-0.80	-0.18	-0.24	1.03	2.48	-0.11
S4	-0.77	-0.04	-0.20	0.97	2.26	-0.05
S5	-0.74	0.08	-0.17	0.90	1.99	0.00
S6	-0.95	0.09	-0.22	0.85	1.54	-0.48
S7	-1.20	0.10	-0.26	0.81	0.87	-1.19
S8	-1.36	-0.21	-0.49	0.52	1.35	-0.76
S9	-1.54	-0.61	-0.76	0.16	1.71	-0.44
S10	-1.54	-0.64	-0.82	0.06	1.83	-0.21
S11	-1.44	-0.47	-0.66	0.44	1.14	-0.78
S12	-0.56	-0.23	-0.33	1.64	1.22	-0.72
S13	-0.02	-0.02	-0.06	2.28	1.30	-0.65
S14	-0.21	-0.04	-0.17	1.89	1.18	-0.74
S15	-0.43	-0.05	-0.29	1.34	1.05	-0.82
S16	-0.69	-0.07	-0.42	0.46	0.90	-0.91
S17	-0.75	-0.01	-0.42	0.43	1.07	-0.70
S18	-0.83	0.05	-0.42	0.40	1.23	-0.52
S19	-0.91	0.10	-0.42	0.37	1.36	-0.36
S20	-0.98	0.15	-0.43	0.33	1.49	-0.21
S21	-1.00	0.02	-0.37	0.41	1.48	-0.24
S22	-1.02	-0.12	-0.32	0.48	1.47	-0.26
S23	-1.04	-0.28	-0.26	0.55	1.46	-0.29
S24	-1.05	-0.46	-0.21	0.62	1.45	-0.32
S25	-0.88	-0.47	-0.32	0.66	2.39	0.21
S26	-0.73	-0.48	-0.44	0.69	2.96	0.60
S27	-0.58	-0.50	-0.56	0.73	3.36	0.91
S28	-0.69	-0.15	-0.30	0.69	2.72	0.40
S29	-0.80	0.14	-0.08	0.65	1.54	-0.38
S30	-1.05	-0.27	-0.46	0.60	2.52	0.38
S31	-1.36	-0.83	-0.97	0.55	3.10	0.87
S32	-1.16	-0.36	-0.72	0.49	2.72	0.58
S33	-0.98	-0.00	-0.50	0.43	2.19	0.22

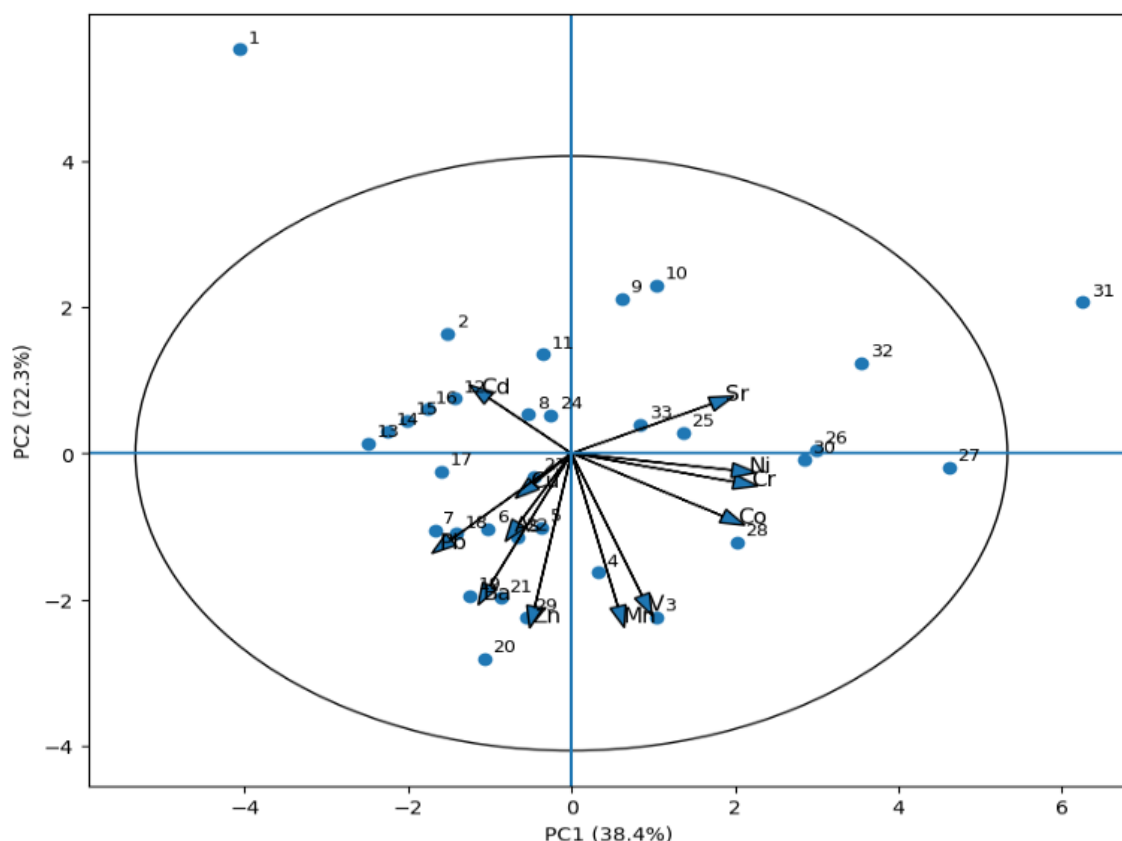
Овој индекс обезбедува подетална проценка на антропогеното влијание со споредување на измерените концентрации на метали со регионалните вредности на позадината и класификација на загадувањето во дефинирани категории на загадување. За подобро разбирање на обрасците на збогатување и еколошкото значење на неколку потенцијално штетни елементи (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni и Cr), беше пресметан I_{geo} . Попрецизна диференцијација помеѓу геогените и антропогените придонеси е овозможена со користење на индексот со фактор на корекција (1,5) за да се земат предвид природните флукуации во концентрациите во позадина. Како што може да се види од табелата 8, утврдените вредности на I_{geo} укажуваат дека седиментите на реката Лепенец имаат различни нивоа на метална акумулација. Повеќето од испитуваните елементи спаѓаат во класа 0 ($I_{geo} \leq 0$) и класа 1 ($0 < I_{geo} \leq 1$), кои одговараат на неконтаминирани до умерено контаминирани според шемата за класификација на (Müller, 1969). Сите локации за земање примероци покажуваат генерално негативни I_{geo} вредности за кадмиум (Cd) и цинк (Zn), што укажува на незагадени услови и имплицира дека природните нивоа на геолошката позадина главно ја регулираат нивната содржина. Покрај тоа, нивоата на олово (Pb) се генерално ниски или блиску до нула, што укажува на мала антропогена контаминација. Некои локации за земање примероци покажуваат умерено збогатување на бакар (Cu).

Класа 1 (незагадена до умерено контаминирана) е местото каде што паѓаат повеќето од вредностите на Cu; примерокот S13 ($I_{geo} = 2,28$), кој се приближува до класата 3, покажува умерена до тешка контаминација. Ова имплицира дека локализираните антропогени процеси на влез или акумулација имаат влијание врз дистрибуцијата на бакар. Од сите проучувани елементи, никелот (Ni) има највисоки I_{geo} вредности. Додека примероците S27 ($I_{geo} = 3,36$) и S31 ($I_{geo} = 3,10$) се приближуваат до класата 4, што одговара на високо контаминирани седименти, неколку примероци (S25-S33) спаѓаат во класите 2 и 3. Во согласност со податоците за CF и PLI, значителното збогатување на Ni ја потврдува неговата доминантна улога во контаминацијата на седиментот. Влијанието на ултрабазичните геолошки формации и минати рударски операции во сливот веројатно се рефлектира во оваа шема. Во примероците нагоре, хромот (Cr) е главно негативен I_{geo} вредности; сепак, во низводните локации (како што е S26–

S31), тој достигнува класа 1, што укажува на умерено локализирано загадување. Во сликот на реката Лепенец, никелот е главната причина за загадување со седименти, според студијата Igeo, додека другите метали често покажуваат ниски до умерени нивоа на збогатување. Средните и низводните делови на реката покажуваат поголемо антропогено влијание, според просторната дистрибуција на вредностите на Игео.

За да се утврдат можните извори на метал во седиментите и да се направи разлика помеѓу човечки и природни (геогени) придонеси, користена е анализа на главна компонента (PCA). За да се проценат врските меѓу елементите и да се идентификуваат потенцијалните извори на контаминација, PCA беше применета на стандардизираните податоци за концентрацијата на одредени елементи (Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, V и As). За да се направи разлика помеѓу антропогеното збогатување на метали и природната геохемиска позадина, алуминиумот (Al) се сметаше за конзервативен литоген референтен елемент. Користејќи PCA, корелираните променливи се сведуваат на помал број независни главни компоненти кои ги рефлектираат главните геохемиски процеси кои ја регулираат дистрибуцијата на металите

Додека елементите поставени во спротивни ориентации во биплотот укажуваат на посебни извори или геохемиски тенденции, оние што се нацртани еден блиску до друг се подразбираат дека имаат заедничко потекло или споредливи регулирачки променливи. Локациите за земање примероци блиску до вектори на одредени елементи откриваат модели на просторно збогатување и помош при лоцирање на региони под влијание на специфични метали. Слика 18 го прикажува PCA биплотот (PC1 наспроти PC2) кој ги прикажува вчитувањата на елементите, како и местата за примероци.



Слика 18. PCA биplot што ги илустрира врските помеѓу избраните елементи и примероците од седимент од реката Лепенец.

Figure 18. A PCA biplot illustrating the connections between selected elements and sediment samples from the Lepenc River.

За да се утврдат примарните управувачки фактори и веројатните извори на контаминација, елементите во трагови во примероците од седиментот беа подложени на анализа на главни компоненти (PCA). Заедно, првите две главни компоненти сочинуваат 60,7% од вкупната варијабилност, објаснувајќи 38,4% (PC1) и 22,3% (PC2) од варијацијата. Силните позитивни оптоварувања на Ni, Cr и Co, чии вектори се долги и цврсто подредени во иста насока, се примарните карактеристики на PC1. Заедничко потекло е предложено од високата позитивна корелација помеѓу овие елементи, што е означено со малиот агол помеѓу овие вектори. Вообичаено, литогената контрола е поврзана со оваа врска, особено во регионите каде што имаат влијание мафичните или ултрабазните геолошки формации. Ориентацијата и големината на овие вектори сугерираат дека природните геолошки сили доминираат во геохемискиот состав на седиментите. Слично во насока на групата Ni-Cr-Co, иако со нешто помал интензитет,

стронциумот (Sr) исто така сугерира делумна литолошка контрола и потенцијална геохемиска мобилност во системот на седиментно-вода. Cd, од друга страна, покажува посебна ориентација од литогениот кластер. Фактот што не е дел од групата Ni–Cr–Co покажува дека се однесува поинаку и може да има дополнително човечко влијание. Локализираното збогатување предизвикано од човечки активности како што се дифузно загадување, урбано истекување или индустриски емисии може да биде причина за ова несовпаѓање. Елементите како Ba и Zn покажуваат средни ориентации и умерени векторски должини, што укажува на мешано потекло кое можеби било под влијание и на локализираните антропогени процеси и на природната позадина. Должината на векторите покажува колку тие додаваат на варијабилноста на датата на податоци. Најдолгите вектори се забележани во Ni, Cr и Co, што укажува на нивната доминација во геохемијата на седиментите. Интеракциите меѓу елементите дополнително се потврдуваат со аголот помеѓу векторите; помалите агли покажуваат силна корелација, додека поголемите агли имплицираат послаби или независни врски. Поголемиот дел од примероците на седимент спаѓаат под елипсата на доверливост од 95%, што покажува релативно униформно геохемиско однесување низ целиот истражувачки регион. Мал број примероци, од друга страна, се разликуваат од главниот кластер, што укажува на регионални геохемиски абнормалности кои можат да бидат поврзани со одредени литолошки или човечки ефекти. Свкупно, резултатите од PCA покажуваат дека литолошката контрола најмногу го регулира составот на седиментот во областа на истражување, при што варијабилноста на Cd служи како примарен индикатор за локализирано антропогено збогатување. Комбинираната анализа на CF, PLI, Igeo и PCA покажува дека дистрибуцијата на тешки метали во седиментите на реката Лепенец варира просторно. Низ неколку индекси, никелот континуирано покажувал највисоки нивоа на збогатување, особено во средните и низводните локации за земање примероци. Во споредба со позадинските вредности, другите елементи обично прикажуваат ниски до умерени нивоа на контаминација. Разновидноста забележана во индексите на загадувањето беше поддржана од мултиваријатната анализа (PCA), која ги одвои литогените компоненти од оние што прикажуваат обрасци на збогатување. Податокот за седимент покажува нееднаква дистрибуција на металите во целина, со зголемена акумулација на одредени локализирани локации.

5.3. Толкување на резултатите за примероци од мов

Како биоиндикатори за таложење на атмосферски метали во сливот на реката Лепенец, покрај примероците од вода и седимент, беа собрани примероци од мов. Беа собрани само 20 репрезентативни примероци од мов поради недостаток на соодветна вегетација со мов на некои локации, иако мововите беа собрани што е можно поблиску до претходно идентификуваните места за земање примероци. Истите метали кои беа анализирани во примероците од вода и седимент беа пронајдени и во примероците од мов, што овозможува споредување помеѓу одделите за животната средина. Табела 9 прикажува описна статистика на елементарните концентрации во примероците од мов, давајќи широка слика за таложење на метали во атмосферата во областа на истражувањето

Табела 9. Основна статистика на концентрации на елементи (во mg/kg) во примероци од мов

Table 9. Basic statistics of element concentrations (in mg/kg) in moss samples.

Елемент Element	Min	Max	Mean	Median	Std dev	CV %	Skewness	Kurtosis
As	2.645	6.75	4.844	4.92	1.311	27.068	-0.165	-1.225
Ba	0.64	9.05	3.681	3.077	2.46	66.829	0.744	-0.544
Ca	850	2800	1920	1952.5	449.526	23.413	-0.222	0.057
Cd	0.83	2.635	1.779	1.823	0.576	32.366	-0.154	-1.117
Co	0.233	0.865	0.547	0.552	0.191	34.964	-0.125	-1.125
Cr	0.89	3.06	1.993	1.998	0.707	35.466	-0.03	-1.247
Cu	0.021	0.053	0.041	0.042	0.008	19.432	-0.899	0.328
Fe	0.153	11.6	4.145	3.335	3.132	75.57	0.649	-0.455
K	4300	12900	7975.25	7850	2841.69	35.631	0.172	-1.266
Mg	795	3160	1964.75	1930	572.367	29.132	0.36	0.007
Mn	0.038	0.12	0.077	0.078	0.024	31.439	-0.047	-1.112
Na	94.5	770	247.225	188	155.266	62.804	1.975	4.022
Ni	0.254	17.45	5.149	4.05	4.644	90.201	1.151	0.633
Pb	1.795	6.9	4.039	4.02	1.665	41.231	0.314	-1.157
Sr	7.4	64.5	24.82	22.4	14.114	56.867	1.213	1.071
V	0.925	3.02	1.991	1.982	0.64	32.161	-0.147	-1.151
Zn	2.105	6.9	4.686	4.67	1.544	32.952	-0.131	-1.162

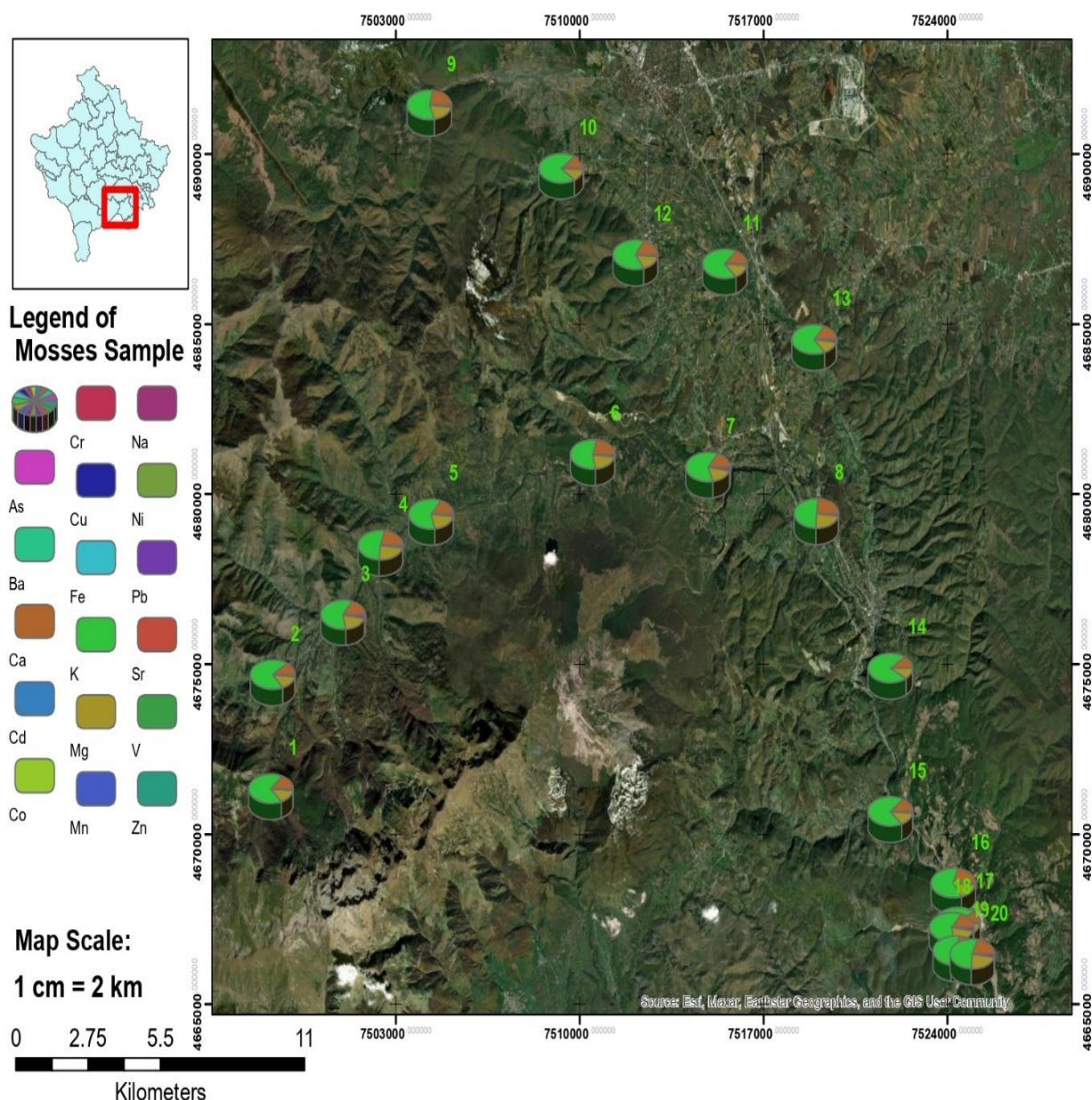
Мин – минимална вредност; Макс – максимална вредност; Средна – аритметичка средина; Медијана – средна вредност; SD – стандардна девијација; CV_% – коефициент на варијација (%); Искривување – искривување; Курт – куртоза,

Мововите се корисен показател за таложење на метали во атмосферата бидејќи, како што беше претходно наведено, тие земаат елементи директно од околината наместо од подлогата.

Табелата со описна статистика на елементарните концентрации во примероците од мов покажува дека нивоата на акумулација и просторна варијабилност на истражуваните елементи значително се разликуваат. Како макроелементи, Ca, K и Mg имаат далеку поголеми просечни концентрации од елементите во трагови, што укажува на нивното првенствено литогено потекло и влијанието на геолошкиот состав на областа за истражување. Елементите во трагови како Cd, Co, Cr, Mn, V и Zn покажуваат релативно ниски средни вредности и умерена варијабилност ($CV \approx 30-35\%$), што укажува на релативно униформа просторна дистрибуција и доминација на природните извори. Ова е исто така поддржано од вредностите на искривување блиску до нула и негативна куртоза, што укажува на приближно нормална дистрибуција без изразени аномалии. Од друга страна, некои елементи покажуваат висока просторна варијабилност. Ni ($CV = 90,2\%$), Fe ($CV = 75,6\%$), Ba ($CV = 66,8\%$), Na ($CV = 62,8\%$) и Sr ($CV = 56,9\%$) покажуваат многу хетерогени распределби, демонстрирајќи присуство на локални извори на емисија. За метали како Ni и Fe, позитивните вредности на искривување укажуваат на појава на високи концентрации на одредени локации, што е типично за локализирани влезови. Na покажува силно искривена дистрибуција (искривеност = 1,975) и висока куртоза (4,022), демонстрирајќи присуство на екстремни вредности и континуирано таложење. Слично на тоа, Ni и Sr покажуваат изразена позитивна асиметрија, што укажува на селективна акумулација на одредени локации. Спротивно на тоа, елементите како As, Cd, Co, V и Zn се појавуваат со средни вредности многу блиску до нивните медијани, демонстрирајќи отсуство на значајни оддалечени и конзистентна шема на таложење на атмосферата.

Генерално, податоците укажуваат дека природните геогени извори ги контролираат повеќето елементи, додека група елементи карактеризирани со висока варијабилност и асиметрична распределба укажуваат на можни локални влијанија..

Карта на дистрибуција (слика 19) врз основа на локациите за земање примероци беше искористена за да се прикаже просторната дистрибуција на истражуваните елементи откако беа анализирани примероците од мов. Оваа карта помага да се идентификуваат можните зони под влијание на атмосферското таложење и локалните антропогени извори и дава подобро разбирање на варијациите во акумулацијата на елементите низ областа на проучување.



Слика 19. Просторна дистрибуција на акумулација на елементи во примероци од мов низ реката Лепенец

Figure 19. The spatial distribution of element accumulation in moss samples throughout the Lepenc River

Просторната распределба на елементите во примероците од мов, како што е прикажано на Слика 19, покажува дека концентрациите се повисоки во средните и особено низводните региони на истражуваната област, додека акумулацијата е релативно помала во деловите нагоре. Влијанието на атмосферското таложење и соседната човечка активност е прикажано во оваа шема.

За понатамошна проценка на односите помеѓу елементите и идентификување на потенцијалните заеднички извори, ќе се изврши Пирсонова корелациска анализа. Анализата на корелација, која е широко применета во студиите за биомониторинг, покажува дека елементите кои потекнуваат од ист извор на емисија или транспортирани преку слични атмосферски патишта имаат тенденција да покажуваат значителни позитивни корелации, додека елементите контролирани од различни извори или процеси често покажуваат слаби или негативни односи.

Табела 10. Тип на корелација и главни Пирсонови коефициенти на корелација ($|r| \geq 0,70$) помеѓу елементите во примероците од мов.

Table 10. Correlation type and major Pearson correlation coefficients ($|r| \geq 0.70$) between elements in moss samples.

Element 1	Element 2	r	Element1	Element2	r
As	Cd	0.962	As	Co	0.947
As	Cr	0.961	As	Mn	0.829
As	Pb	0.899	As	Sr	0.823
As	V	0.795	As	Zn	0.967
Cd	Co	0.989	Cd	Cr	0.978
Cd	Mn	0.922	Cd	Pb	0.887
Cd	Sr	0.803	Cd	V	0.893
Cd	Zn	0.998	Co	Cr	0.987
Co	Mn	0.909	Co	Pb	0.921
Co	Sr	0.762	Co	V	0.888
Co	Zn	0.991	Cr	Mn	0.867
Cr	Pb	0.961	Cr	Sr	0.807
Cr	V	0.808	Cr	Zn	0.984
Mn	V	0.907	Mn	Zn	0.916
Pb	Zn	0.902	Sr	Zn	0.811

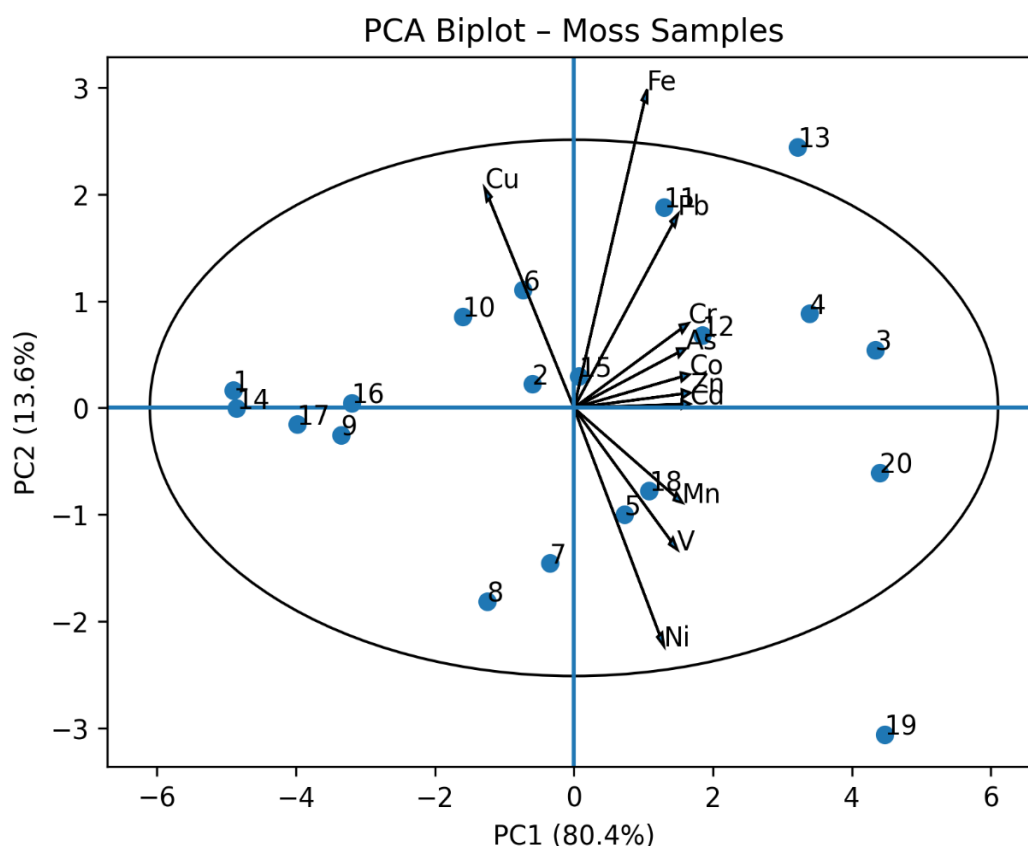
r (Пирсон) – Пирсонов коефициент на корелација

Како што може да се види од Табела 10, најсилните корелации се помеѓу As, Cd, Co, Cr, Mn, Pb, V, Sr и Zn, што укажува на јасна врска помеѓу овие елементи. Од нив, постојат екстремно високи коефициенти на корелација помеѓу Cd–Zn ($r = 0,998$), Cd–Co ($r = 0,989$), Co–Cr ($r = 0,987$), Cr–Zn ($r = 0,984$), As–Zn ($r = 0,967$) и Cr–Pb ($r = 0,961$) што укажува на заедничко потекло и слично геохемиско однесување. Арсенот покажа силни корелации со речиси сите метали во трагови (Cd, Co, Cr, Mn, Pb, Sr, V и Zn; $r = 0,795$ – $0,967$), со што се потврдува полиметално асоцирано однесување наместо однесувањето на независните загадувачи. Исто така, Cd, Co и Cr формираат тесно поврзана група, секоја силно поврзана со Mn, Pb и Zn, со што се демонстрираат заеднички извори. Манганот, исто така, покажа силни врски со V ($r = 0,907$) и Zn ($r = 0,916$), додека оловото покажа висока корелација со Zn ($r = 0,902$). Стронциумот покажа конзистентни корелации со неколку метали, особено со Zn ($r = 0,811$), што укажува на делумна литогена контрола поврзана со карбонатниот материјал.

Севкупно, корелациите укажуваат на заедничко геохемиско потекло, контролирано главно од природната геолошка позадина со можно збогатување од металоносни формации.

Применета е анализа на главна компонента (PCA) за да се идентификуваат главните детерминанти на елементарната дистрибуција во примероците од мов и да се направи разлика помеѓу можните геогени и антропогени причини. Овој метод ги поедноставува податоците со групирање на елементите и нивно поврзување во компоненти, со што се овозможува појасно толкување на асоцијациите и нивните извори.

На слика 20 е прикажана корелацијата помеѓу анализираните елементи, прикажувајќи ги односите и степенот на поврзаност помеѓу елементите во трагови во примероците од мов.



Слика 20. Биplot на анализа на главна компонента (PCA) што ги прикажува елементарните оптоварувања и дистрибуцијата на примерокот во примероците од мов.

Figure 20. Biplot of Principal Component Analysis (PCA) displaying elemental loadings and sample distribution in moss samples.

Распределбата на примероците од мов и врските помеѓу испитуваните елементи се прикажани во биplotот PCA (Слика 15). Примарните параметри кои влијаат на дистрибуцијата на метали во трагови во истражувачкиот регион беа одредени со користење на анализа на главни компоненти (PCA) на примероците од мов. Во анализата беа вклучени елементите As, Zn, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, V, Pb, Mn и Ni кои често се користат како маркери за таложење на атмосферата во биомониторинг испитувањата. Поголемиот дел од варијабилноста во базата на податоци се објаснува со првите две главни компоненти (PC1 и PC2), кои заедно сочинуваат 80,4% и 13,6% од вкупната варијанса, соодветно. Просторната распределба на 20-те примероци од мов и векторите на оптоварување на

испитуваните метали се прикажани во биплотот PCA. Векторите на Ni, Mn и V покажуваат во насока на негативната насока на PC2 и позитивните вредности на PC1, што укажува на заедничко геохемиско однесување што може да се поврзе со литогени влезови и таложење на минерална прашина. Pb, As, Cd и Cr, од друга страна, покажуваат споредливи склоности кон позитивната насока на PC1, што укажува на потенцијална корелација со човечките извори на воздух, вклучувајќи ја урбаната активност и сообраќајните емисии. Fe и Cu, на пример, имаат посебна ориентација долж позитивната насока на PC2, што може да укаже дека тие се поврзани со природни минерални честички и материјал добиен од почва кој се носи со воздушни процеси. Групирањето на многу примероци од мов во близина на овие вектори имплицира дека слични фактори на животната средина или извори на таложење на метал имаат влијание врз овие области

Генерално, резултатите од PCA покажуваат дека и природните геогени придонеси и антропогеното атмосферско таложење ја регулираат дистрибуцијата на метали во трагови во примероците од мов. Ова покажува дека мововите се соодветни биомонитори за проценка на загадувањето од атмосферски метали во испитуваната област на реката Лепенец.

Факторот на контаминација (CF) беше пресметан со користење на референтни вредности на Норвешка како позадински концентрации со цел да се процени степенот на елементарно збогатување во примероците од мов во споредба со позадинските околности. Поради нејзините стабилни нивоа на таложење во позадина и многу минималниот индустриски ефект, Норвешка често се користи како референтна локација во европските истражувања за биомониторинг на мов.

Табелата 11 ги прикажува утврдените вредности на факторот на загадување (CF) за секој елемент во примероците од мов. За да се оцени нивото на збогатување на елементите во однос на природните поставки, вредностите на CF беа пресметани со користење на норвешки концентрации во позадина како референтни вредности.

Табела 11. Вредности на факторот на контаминација (CF) на елементи во трагови во примероците од мов

Table 11. Contamination Factor (CF) values of trace elements in moss samples

Sample	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn
1	22.54	0.15	0.28	10.38	1.25	1.29	0.01	0	1.24	0.59	<0.001	0.45	0.23	37.5	0.54	0.83	0.07
2	37.96	0.3	0.46	21.62	2.75	2.71	0.01	0.01	2.56	1.25	<0.001	0.87	1.96	78.4	1.24	1.9	0.14
3	50	0.36	0.56	32.62	4.33	4.37	0.01	0.02	1.83	1.49	<0.001	1.54	7.27	136	2.14	2.42	0.22
4	45	0.32	0.57	30.38	4.03	4.15	0.01	0.02	1.21	1.5	<0.001	0.76	6.32	131	2.01	2.24	0.2
5	36.31	0.25	0.56	23.38	3.05	2.91	0.01	0.01	1.9	1.54	<0.001	0.94	5.68	74.8	1.44	2.1	0.16
6	36.35	0.16	0.56	21.06	2.62	2.79	0.01	0.02	1.27	1.2	<0.001	0.73	2.35	87.1	1.62	1.49	0.14
7	34.46	0.22	0.68	22.81	2.65	2.52	0.01	0	2.46	1.72	<0.001	1.98	4.07	55.9	1.71	2.14	0.14
8	29.58	0.14	0.67	19.06	2.27	2.18	0.01	0	1.21	1.5	<0.001	0.77	9.46	49.5	1.03	1.68	0.12
9	22.92	0.07	0.56	14.56	1.68	1.72	0.01	0.01	1.29	1.07	<0.001	0.6	1.09	45.5	0.77	1.13	0.09
10	40	0.12	0.62	18.75	2.23	2.39	0.01	0.01	3.34	1.32	<0.001	0.76	0.34	70.2	1.32	1.37	0.12
11	42.69	0.13	0.69	25.69	3.2	3.51	0.01	0.03	2.94	1.37	<0.001	0.92	3.28	114	1.95	1.53	0.17
12	46.92	0.12	0.79	27.75	3.27	3.53	0.01	0.02	2.65	1.59	<0.001	1.26	4.53	102	2.73	1.78	0.18
13	50.38	0.2	0.73	29.06	3.67	4.26	0.01	0.04	2.91	1.37	<0.001	1.66	5.23	138	3.43	1.56	0.2
14	20.35	0.03	0.46	10.38	1.17	1.27	0.01	0.01	2.85	0.92	<0.001	0.6	0.76	35.9	1.29	0.77	0.07
15	37.81	0.09	0.76	22.75	2.77	2.96	0.01	0.02	3.62	1.66	<0.001	1.13	3.29	82.4	2.08	1.62	0.15
16	26.89	0.04	0.67	14.88	1.66	1.84	0.01	0.01	1.74	1.14	<0.001	0.66	1.17	50.7	0.83	0.98	0.1
17	25.23	0.03	0.54	12.19	1.42	1.52	0.01	0.01	3.5	1.22	<0.001	0.79	0.96	41.2	0.8	0.95	0.08
18	37.88	0.06	0.71	23.06	3	3.05	0.01	0.01	2.46	2.07	<0.001	1.86	7.09	82.6	1.68	1.93	0.15
19	51.92	0.1	0.92	32.94	3.77	3.79	0.01	0.01	1.9	2.34	<0.001	3.67	15.86	86.9	3.17	2.52	0.22
20	50	0.09	0.85	31.44	3.9	4.17	0.01	0.02	1.95	2.25	<0.001	1.6	12.68	116	4.74	2.23	0.21

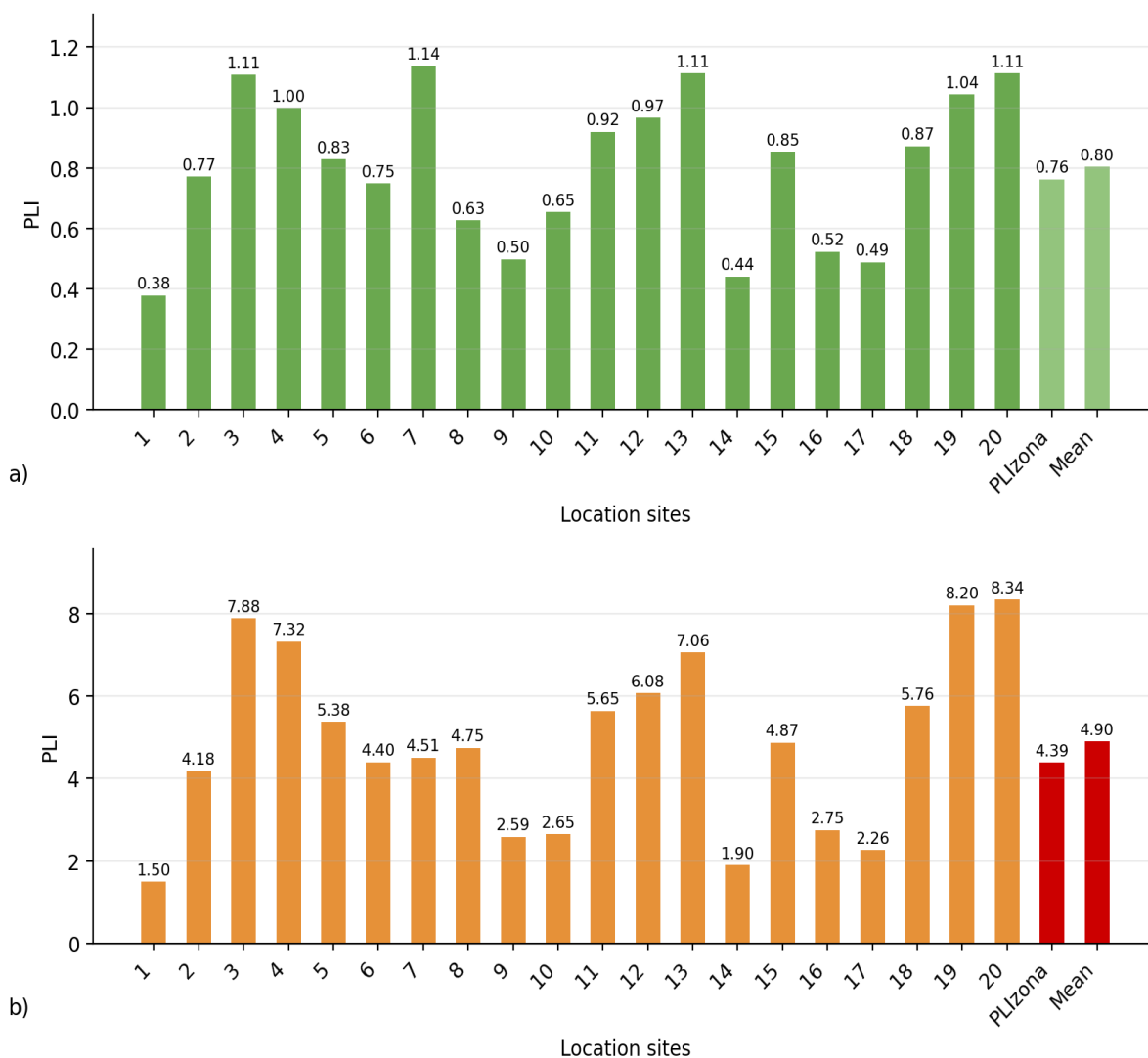
Како што може да се види од табелата погоре, пресметаните вредности на факторот на контаминација (CF) за примероците од мов покажуваат значителни варијации меѓу анализираните елементи. Повеќето литогени елементи генерално покажаа вредности на CF пониски од 1, како што се Ca, Mg, K и Na, што укажува на доминантно природно потекло поврзано со геолошката позадина на областа што се проучува. Повеќето литогени елементи генерално покажаа вредности на CF пониски од 1, како што се Ca, Mg, K и Na, што укажува на доминантно природно потекло поврзано со геолошката позадина на областа што се проучува. Овие ниски вредности на CF покажуваат дека влезот на материјалот од кора и минералната прашина, а не човечката активност, првенствено ги регулираат нивните концентрации. Спротивно на тоа, некои метали во трагови беа претставени со високи вредности на CF, во споредба со нивоата на норвешка позадина. Cd, Pb, Zn и делумно Ni беа пронајдени со особено високи вредности на CF, што укажува на значително атмосферско збогатување. Многу од овие вредности спаѓаат во категориите на значајна до многу висока контаминација ($CF > 3$ и $CF > 6$) според класификацијата на Hakanson (1980), особено за Cd и Pb, кои постојано покажуваат многу висока контаминација низ повеќето места за земање примероци. Овие елементи обично се транспортираат со индустриски емисии, сообраќајна активност и атмосферски транспорт на долг дострел. Бидејќи овие елементи обично не се обилни во услови на природна позадина на такви нивоа, значителното збогатување на Cd и Pb силно го поддржува антропогеното вклучување. Додека металите како Cr, Co и Mn се појавуваат со умерени нивоа на загадување, што укажува на мешани геогени и антропогени придонеси. Нивните средни нивоа на CF укажуваат на потенцијална комбинација на локални влезни емисии и природни извори, како што се процесите на атмосферски влијанија и ресуспензија на почвата, кои може да имаат делумно влијание.

Генерално, дистрибуцијата на вредноста на CF покажува дека мововите се ефективни биомонитори на атмосферското загадување со метали во трагови во истражувачкиот регион. Дополнително, постои усогласеност помеѓу мултиваријантната статистичка анализа и проценката на збогатувањето, бидејќи елементите со највисоки вредности на CF се совпаѓаат со оние што се значително претставени во PCA-оптоварувањата.. Интерпретацијата на

антропогениот ефект пронајден со користење на двата методи е зајакната со овој договор

Индексот на оптоварување со загадување (PLI) беше пресметан со користење на факторите на контаминација (CF) на неколку метали во трагови за да се процени целокупното ниво на загаденост на воздухот во областа на проучување. PLI обезбедува сеопфатна проценка на кумулативното загадување на секоја локација за земање мостри. Со интегрирање на придонесите на неколку компоненти во еден индекс, PLI обезбедува кумулативна мерка за севкупниот квалитет на животната средина, што го олеснува споредувањето на локациите за земање примероци. PLI беше пресметан со користење на два различни методи со цел појасно да се направи разлика помеѓу антропогеното влијание и природната геохемиска позадина. Сите испитувани елементи беа вклучени во првиот модел PLI(a), кој ги одразува општите еколошки околности и општиот елементарен состав на мовот.

Само потенцијално штетните метали во трагови (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn) беа земени предвид во вториот модел, PLI(b), кој се фокусираше на загадувањето предизвикано главно од човековата активност, како што се сообраќајот, индустриските емисии и урбаните ефекти. Овој метод ги прави појасни просторните шеми на контаминација низ студиската област и помага да се одделат изворите на загадување од природните геолошки ефекти. Слика 21 ги прикажува пресметаните вредности на PLI за сите места за земање примероци користејќи ги двата пристапа.



Слика 21. Индекс на оптоварување со загадување (PLI) пресметан за (а) сите анализирани елементи и (б) избрани метали во трагови (As, Cd, Ni, Pb, Zn).

Figure 21. Pollution Load Index (PLI) calculated for (a) all analyzed elements and (b) selected trace metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn).

Вредностите на PLI на слика (а) имаат просек од приближно 0,80 и се движат од 0,38 до 1,14. Кога ќе се земат предвид сите главни елементи и елементи во трагови, повеќето од местата за земање примероци покажуваат PLI вредности блиску до или под 1, што укажува на ниски до умерени севкупни нивоа на контаминација.

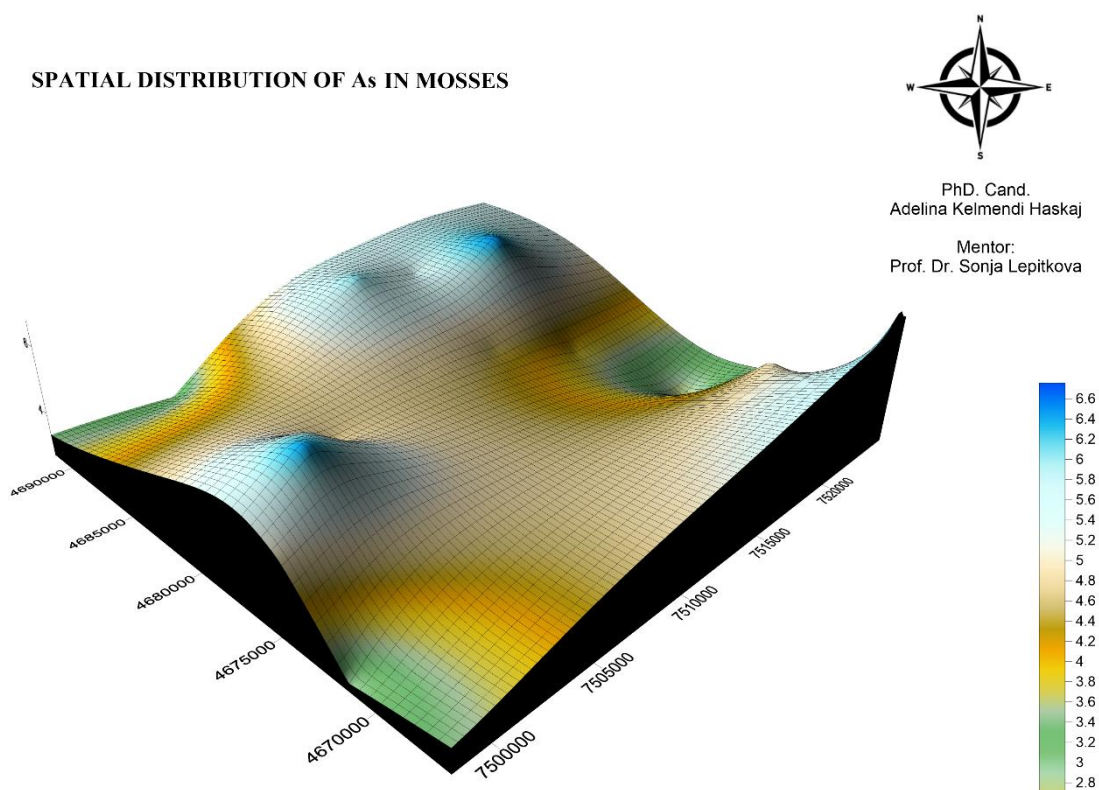
Само мал број локации (како 3, 7, 13, 19 и 20) се малку над прагот од 1, што укажува на локализирано збогатување. Литогените елементи (Ca, Mg, K и Na), кои обично покажуваат CF вредности под 1 и пониски од вкупната геометриска средина, имаат влијание врз релативно ниските PLI вредности во оваа ситуација. Резултатот имплицира дека целокупната контаминација се чини дека е умерена кога се разгледуваат природните материјали за позадина. Од друга страна, сликата (б), која беше пресметана користејќи специфични потенцијално опасни елементи, покажува значително повисоки вредности на PLI, со средна вредност од приближно 4,90 и опсег од 1,50 до 8,34. Вредностите на PLI поголеми од 1 се гледаат на секоја локација за земање примероци, што укажува на општа контаминација. Примероците 19 и 20 имаат највисоки вредности на PLI, по што следат примероците 3 и 13, што покажува дека овие локации имаат висока концентрација на опасни метали во трагови. Овие високи нивоа укажуваат на зголемено таложење на опасни метали во атмосферата и значително влијание на човекот. Додека главните литогени елементи го замаглуваат овој ефект кога се вклучени во целокупната пресметка, значителното зголемување на вредностите на PLI во сценариото (б) покажува дека металите во трагови се главната причина за загадување на животната средина во областа на проучување. За да се демонстрира како избраните елементи значително влијаат на целокупната проценка на контаминација, се споредуваат двете сценарија. Иако вклучувањето на литогени елементи открива мала севкупна контаминација, пресметаниот PLI за штетните метали во трагови укажува на значителен антропоген ефект. Овој заклучок ја поддржува интерпретацијата на PCA, која утврди дека истата група на метали во трагови е главниот извор на збогатување и варијабилност во примероците од мов, и е во согласност со резултатите од CF. Анализата на примероците од мов покажа дека сите проучувани елементи може да се најдат во областа на истражувањето. Повеќето елементи имаат умерена варијабилност, според описната статистика, додека некои метали во трагови покажуваат поголема дистрибуција.

Литогените елементи останаа главно во позадинските нивоа, иако вредностите на факторот на контаминација (CF) за Cd, Pb и As покажуваат јасно збогатување. Кога индексот на оптоварување на загадувањето (PLI) се пресметува само со метали во трагови, тоа укажува на висок интензитет на загадување.

5.4. Просторна распределба на избрани елементи во мовови, седименти и вода

За секој метал што се анализира, беа креирани тридимензионални модели на дистрибуција со цел да се добие подобро разбирање на просторното однесување на елементите во трагови во примероците од седимент. Со истакнување на можните области на акумулација, овие модели обезбедуваат темелно прикажување на градиентите на концентрацијата и просторната варијабилност во истражувачкиот регион.

По должината на сливот на реката Лепенец, овие обрасци се клучни за диференцијација помеѓу антропогени и геогени влезови. Распределбата на металите во примероците од мов е прикажана во тридимензионални (3D) просторни претстави во делот што следи, заедно со темелно објаснување за нивната варијабилност и можните извори.

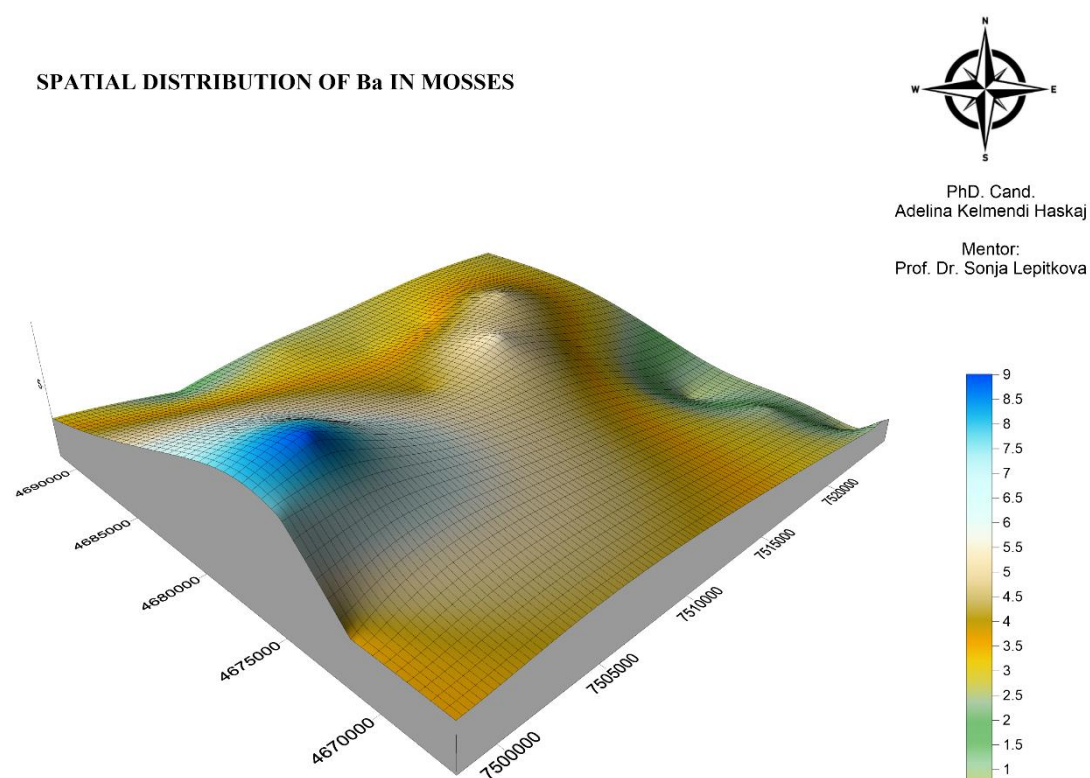


Слика. 22. Просторна дистрибуција на As in Mosses

Figure. 22. Spatial distribution of As in Mosses

Просторната дистрибуција на концентрациите на арсен (As) (ppm) во примероците од мов долж истражувачкото подрачје на реката Лепенец е прикажана на Слика 22. Со изолирани области со повисоки концентрации и релативно пониски нивоа на други места, резултатите покажуваат хетерогена шема на дистрибуција. Комбинираните ефекти од таложењето на воздухот, природната геолошка позадина и можните човечки извори се рефлектираат во оваа флукуација. Локалните извори на емисија, како што се сообраќајот, урбаната активност или индустриското влијание може да се поврзани со зголемени концентрации кои се наоѓаат на одредени места. Пониските резултати, од друга страна, покажуваат постабилни позадински околности со помалку надворешни влијанија во другите области на студијата.

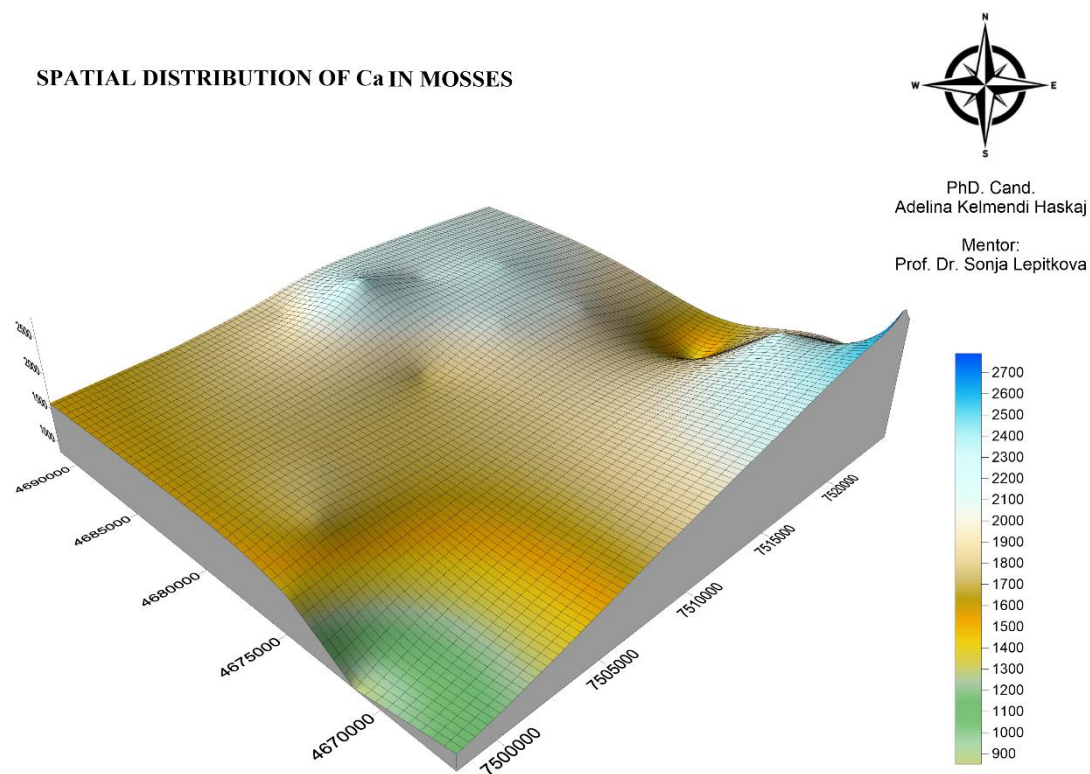
Севкупно, просторната шема покажува дека дистрибуцијата на арсен во мовот не е униформа и е под силно влијание на човечките и еколошките влијанија.



Слика. 23. Просторна дистрибуција на Ba во Мов

Figure. 23. Spatial distribution of Ba in Mosses

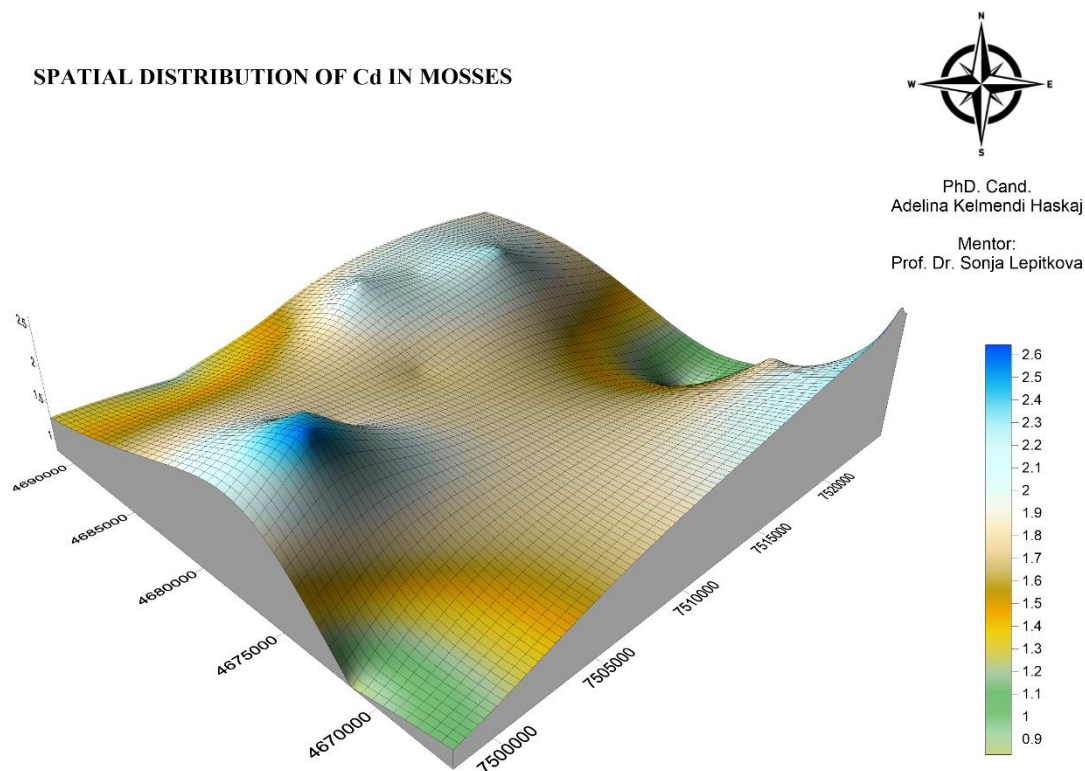
Регионалната дистрибуција на концентрациите на бариум (Ba) во примероците од мов низ истражуваниот регион е прикажана на Слика 23. Шемата на дистрибуција е разновидна, при што околните области покажуваат умерени до пониски концентрации и јасен локализиран врв што укажува на потенцијалното влијание на одреден извор. И ефектите од атмосферското таложење и природните позадински услови се рефлектираат во оваа варијанса. Додека пониските концентрации веројатно укажуваат на локации со мало надворешно влијание, повисоките вредности може да се поврзат со антропогената активност како сообраќајот или соседните индустриски загадувачи. Генерално, моделот укажува на мешавина на човечки и геогени сили кои влијаат на регионалната дистрибуција на Ba во примероците од мов.



Слика. 24. Просторна дистрибуција на Ca во Мов

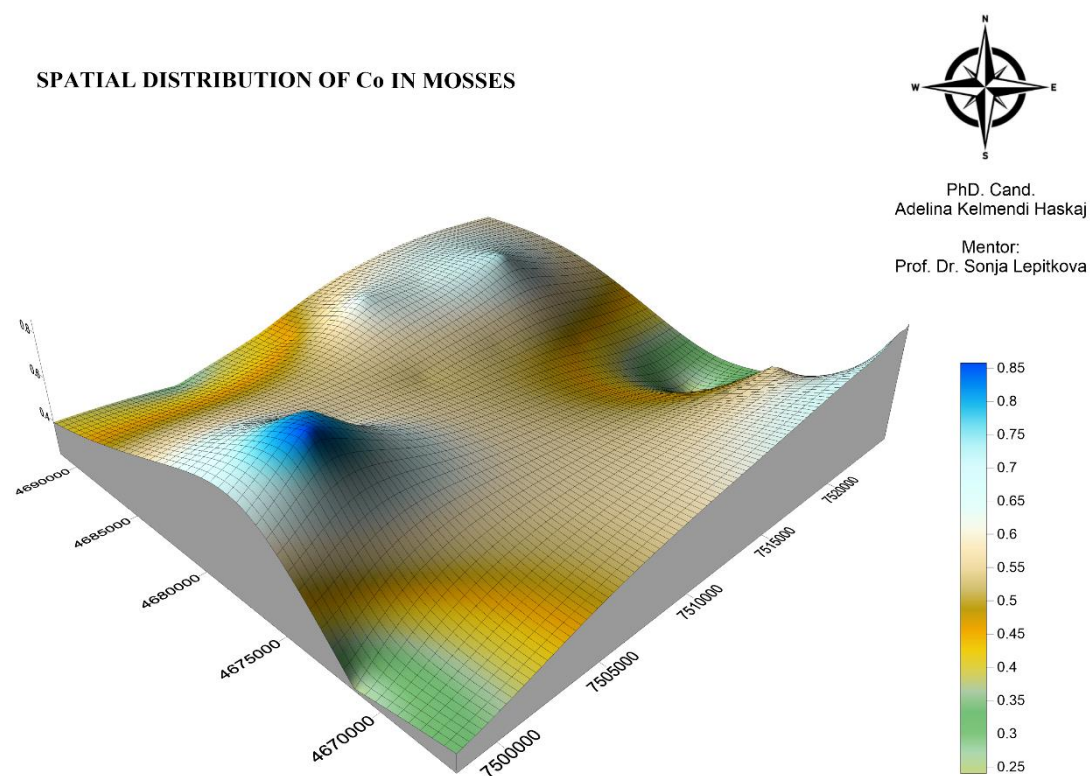
Figure. 24. Spatial distribution of Ca in Mosses

Просторната распределба на концентрациите на калциум (Ca) во примероците од мов низ целата област на проучување е прикажана на Слика 24. За разлика од металите во трагови, дистрибуцијата се чини дека е многу мазна, со скромни флуктуации и умерена варијабилност наместо силни изолирани врвови. Одредени зони имаат повисоки концентрации, кои веројатно се должат на влијанието на основната карбонатна геологија пронајдена во некои области на сливот на реката Лепенец. Намалениот внес на минерали или варијациите во локалните услови на животната средина може да се поврзат со пониски вредности во други региони. Са е корисен показател за природната геолошка позадина во областа на истражувањето бидејќи целокупната шема покажува дека таа првенствено е управувана од геогени причини со мало влијание од антропогени извори.



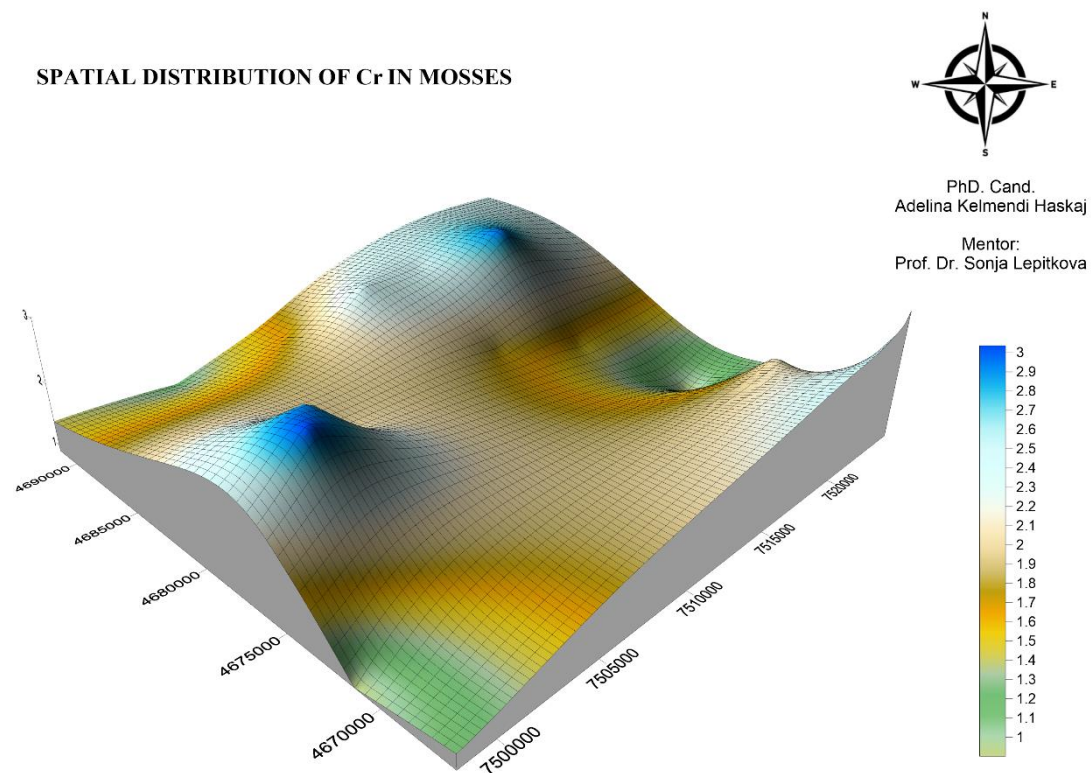
Слика. 25. Просторна дистрибуција на Cd во Мов
Figure. 25. Spatial distribution of Cd in Mosses

Регионалната дистрибуција на концентрациите на кадмиум (Cd) во примероците од мов низ истражуваниот регион е прикажана на слика 25. Распределбата е очигледно разновидна, со помали до умерени количини во околните области и истакнат локализиран врв што сугерира можен точкаст извор на контаминација. Овој модел покажува дека Cd не е рамномерно распореден и веројатно е под влијание на некои човечки активности како што се индустриски операции, транспортни загадувачи или таложење на воздухот од соседните извори. Претпоставката за ограничен влез наместо продорно збогатување на позадината е дополнително поддржана од прогресивниот пад на концентрациите оддалечени од жариштето. Генерално, регионалниот модел покажува дека антропогените влијанија се главните детерминанти на Cd во мововите, што ги прави чувствителен показател за загаденоста на воздухот во истражуваната област.



Слика. 26. Просторна дистрибуција на Cu во Мов
Figure. 26. Spatial distribution of Cu Mosses

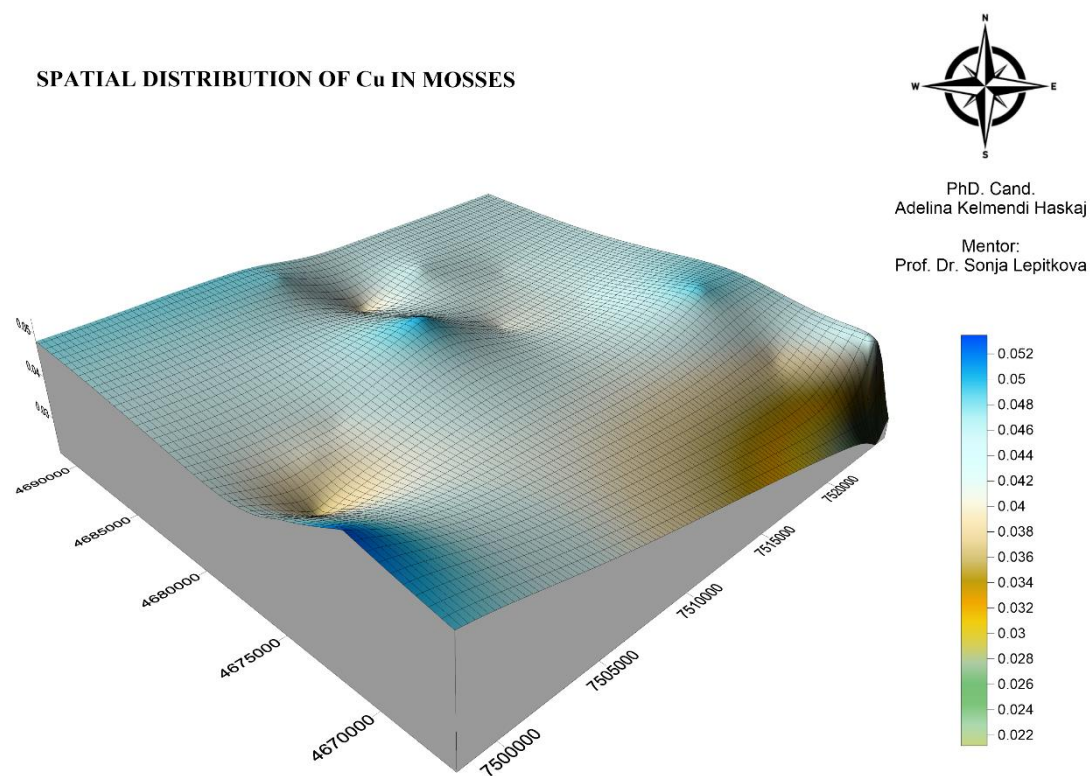
Просторната дистрибуција на Си во примероците од мов е прикажана на слика 26, со изолирани области со повисоки концентрации и умерени флукутации. Додека пониските вредности (зелено-жолти зони) се поверојатно поврзани со нивоата на природна позадина, највисоките вредности (сини зони) може да сугерираат можно антропогено влијание или локализирано таложење на воздухот. Хетерогеноста на шемата на дистрибуција укажува на влијанието на регионалните елементи како теренот и соседните извори на загадување. Општо земено, Со прикажува нееднаква географска дистрибуција што е карактеристична за елементите во трагови во испитувањата за биомониторинг.



Слика. 27. Просторна дистрибуција на Cr во Мов

Figure. 27. Spatial distribution of Cr in Mosses

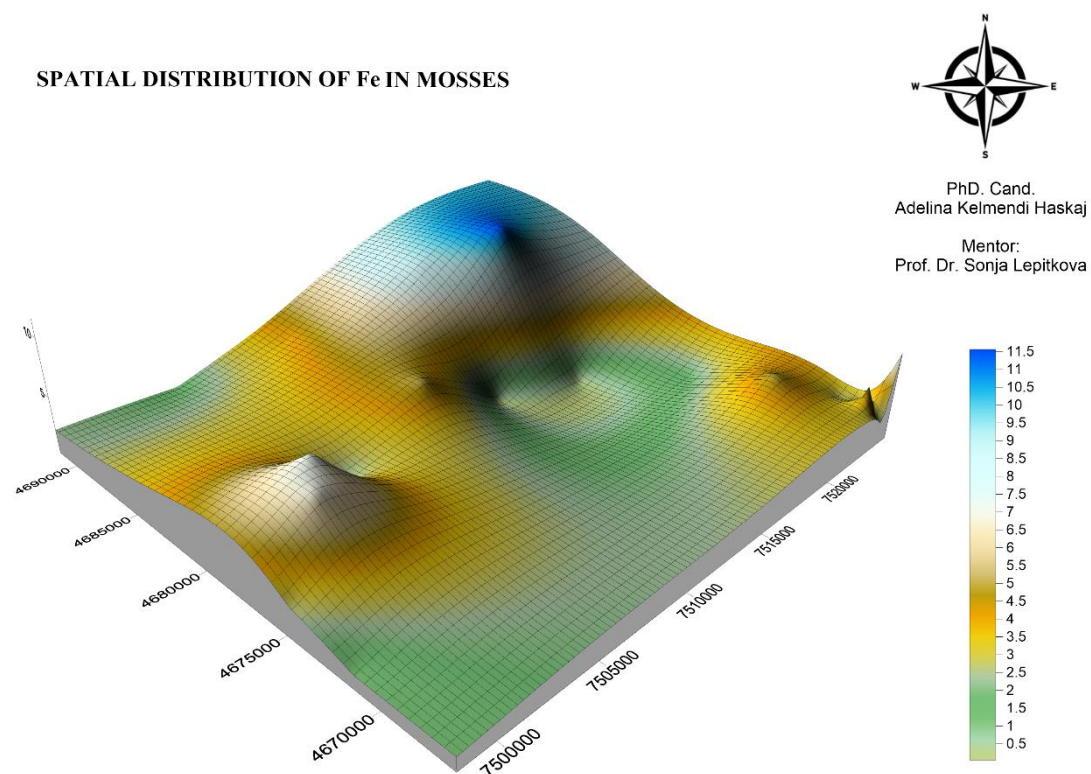
Сликата ја прикажува просторната дистрибуција на Сг во примероците од мов, карактеризирана со хетерогена шема со различни зони на покачени концентрации. Повисоките вредности (сини области) сугерираат локализирано збогатување, потенцијално поврзано со антропогени извори како што се индустриските активности или сообраќајните емисии, додека пониските вредности (зелено-жолти области) веројатно ги одразуваат природните услови на позадината. Нерамномерната распределба укажува на влијанието и на атмосферското таложење и на локалните фактори на животната средина. Генерално, Сг демонстрира просторна варијабилност типична за метали во трагови во студиите за биомониторинг.



Слика. 28. Просторна дистрибуција на Cu Mosses

Figure. 28. Spatial distribution of Cu Mosses

Просторната дистрибуција на Си во примероците од мов е прикажана на слика 28, која покажува релативно мала варијабилност и во голема мера конзистентни концентрации низ истражувачкиот регион. Додека пониските вредности (зелено-жолти области) претставуваат нивоа на позадина, малку зголемените вредности (сини зони) се покажуваат во локализирани точки, што потенцијално укажува на скромни антропогени влезови или локализирана акумулација. Во споредба со другите елементи во трагови, целокупната мазна шема укажува на постабилна дистрибуција и мало влијание однадвор. Ова сугерира дека Си е помалку погоден од значајни извори на загадување во истражувачкиот регион.

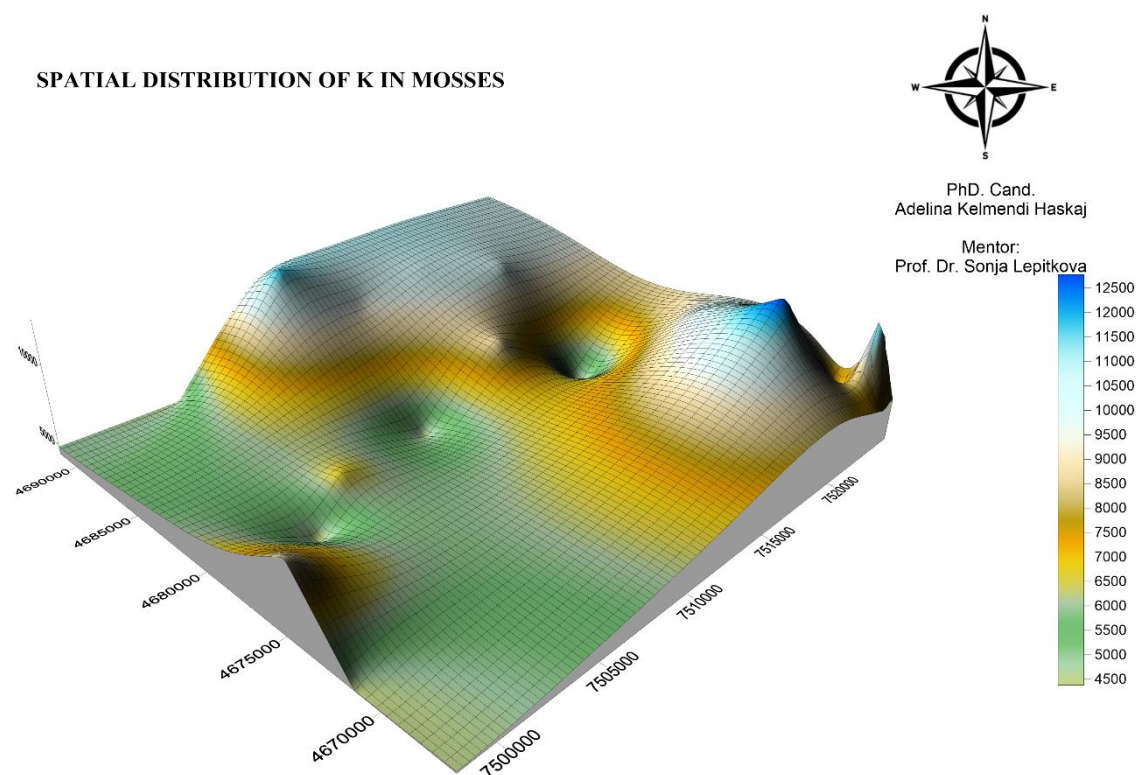


Слика. 29. Просторна дистрибуција на Fe во Мов

Figure. 29. Spatial distribution of Fe in Mosses

Просторната дистрибуција на Fe во примероците од мов е прикажана на сликата, која јасно варира низ целиот истражувачки регион. Додека умерените до пониски вредности (жолто-зелени зони) доминираат на други локации, повисоките концентрации (сини зони) се јасно ограничени и веројатно одразуваат геогени

извори поврзани со геолошката позадина, особено во планинските области. Моделот покажува дека природните елементи како составот на почвата и литологијата имаат значително влијание, при што таложењето на воздухот можеби има минимален придонес. Распределбата на Fe е генерално хетерогена, што е карактеристично за елементите кои се главно управувани од геогени процеси.



Слика 30. Просторна дистрибуција на К во Мов

Figure 30. Spatial distribution of K in Mosses

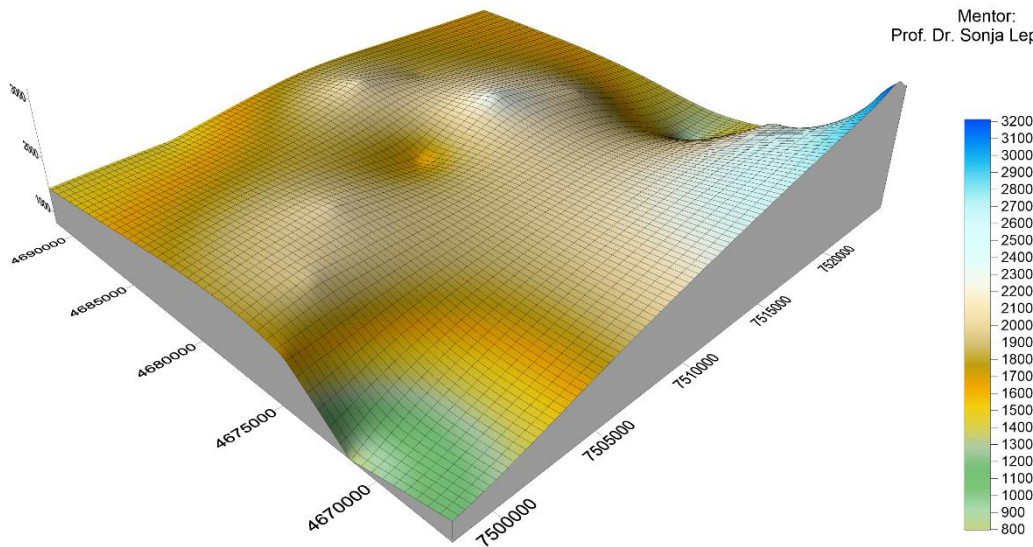
„Слика 30 ја прикажува просторната дистрибуција на калиум (K) во примероците од мов, при што се забележуваат релативно високи концентрации со хетерогена шема низ истражуваната област. Додека во други региони се забележуваат пониски концентрации, локализираните зони со покачени нивоа се евидентирани на одредени места. Врз оваа дистрибуција најголемо влијание имаат природните геолошки услови, со можен мал придонес од факторите на животната средина.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Mg IN MOSSES



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 31. Просторна дистрибуција на Mg во Мов

Figure. 31. Spatial distribution of Mg in Mosses

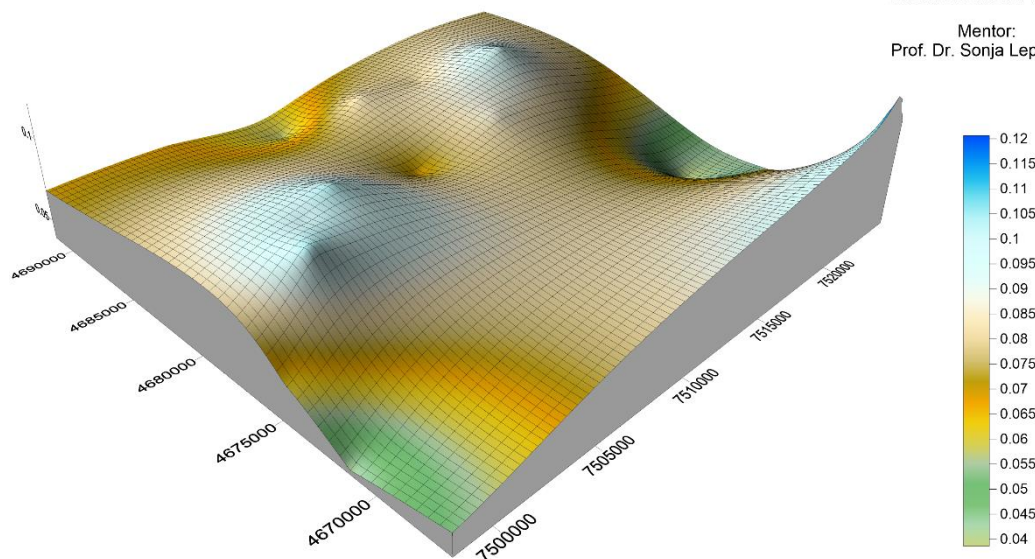
Просторната дистрибуција на магнезиумот во примероците од мов е прикажана на сликата 31, која покажува многу постепена и непречена флукуација низ истражуваната област. Додека поголемиот дел од територијата се карактеризира со умерени вредности (жолто-светлосни тонови), што укажува на доминантно природно потекло, повисоките концентрации (сини зони) примарно се наоѓаат во неколку периферни области. Зелените зони или пониските концентрации се ограничени и ограничени. Генерално, моделот покажува дека составот на почвата и геолошката позадина во голема мера ја одредуваат дистрибуцијата на магнезиум, при што антропогените извори имаат мал ефект.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Mn IN MOSSES



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 32. Просторна дистрибуција на Mn во Мов

Figure. 32. Spatial distribution of Mn in Mosses

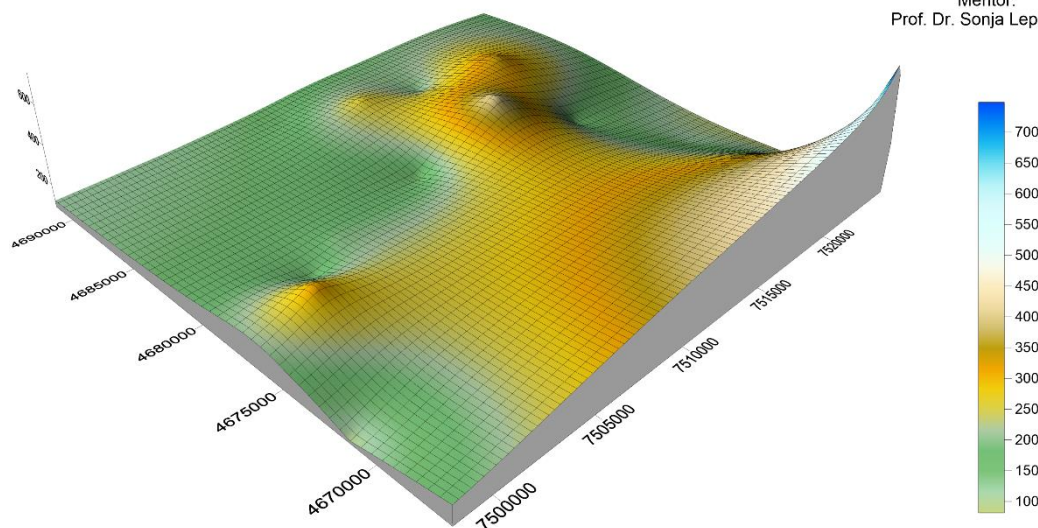
Сликата 32 ја прикажува просторната дистрибуција на Mn во примероците од мов, покажувајќи умерена варијабилност со хетерогена шема низ испитуваната област. Покачени концентрации (сини зони) се забележани во локализирани региони, кои може да ги одразуваат природните геогени извори или локализираното атмосферско таложење, додека пониските вредности (зелено-жолтите области) доминираат во голем дел од областа. Постепените транзиции помеѓу зоните сугерираат комбинирано влијание на геолошката позадина и факторите на животната средина. Генерално, Mn прикажува просторна дистрибуција типична за елементите под влијание и на природните процеси и на малите антропогени влезови.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Na IN MOSSES



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 33. Просторна дистрибуција на Na во Мов

Figure. 33. Spatial distribution of Na in Mosses

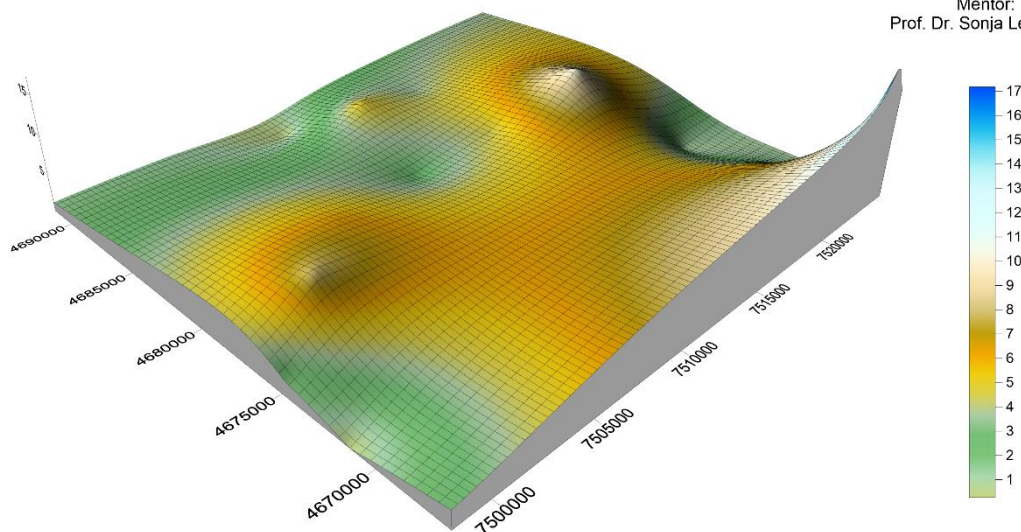
Просторната дистрибуција на Na во примероците од мов е прикажана на сликата 33, која се карактеризира со посебен градиент низ целиот истражувачки регион. Додека поголемиот дел од регионот е контролиран од умерени до пониски вредности (жолто-зелени тонови), повисоките концентрации (сино-светлосни тонови) се концентрирани во одредени зони. Овој модел имплицира дека природните елементи како составот на почвата и геолошката позадина, со потенцијален придонес од таложењето на воздухот, имаат големо влијание врз дистрибуцијата на Na. Се чини дека дистрибуцијата е прилично мазна во целина, што сугерира дека има мал локализиран антропоген ефект.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ni IN MOSSES



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 34. Просторна дистрибуција на Ni во Мов

Figure. 34. Spatial distribution of Ni in Mosses

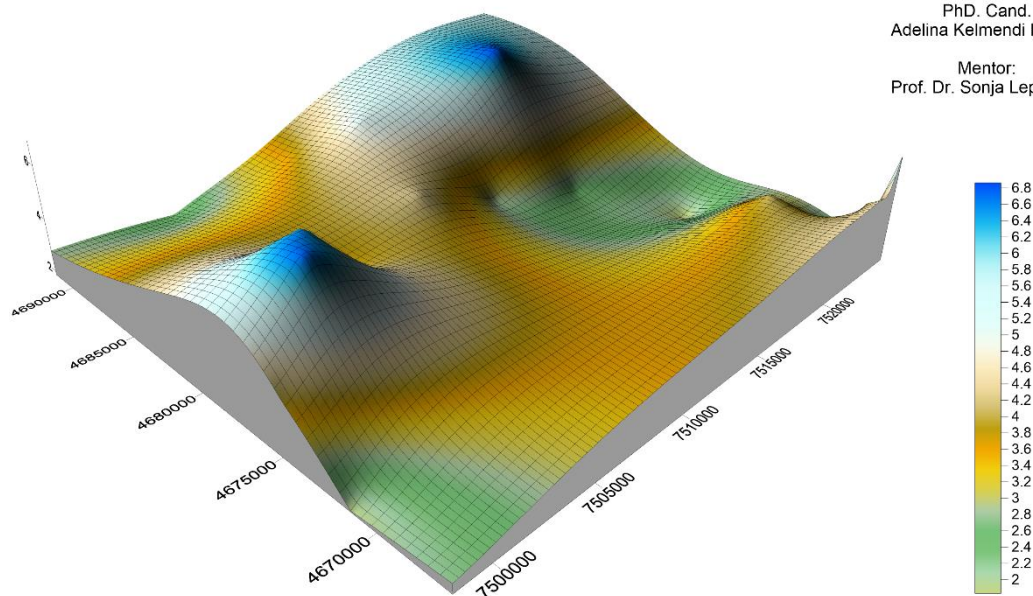
Географската дистрибуција на Ni во примероците од мов е прикажана на сликата 34, која прикажува хетерогена шема со дискретни региони на зголемени концентрации. Додека пониските вредности (зелено-жолти области) претставуваат заднински околности, повисоките вредности (сини зони) се локализирани и може да сугерираат можни антропогени влијанија како што се индустриските операции или емисиите од сообраќајот. Мешано влијание на таложењето на воздухот и геолошката подлога е сугерирано од прогресивните транзиции низ површината. Со оглед на сите нешта, Ni покажува значителна просторна варијабилност типична за елементите во трагови под влијание и на природните и на изворите поврзани со човекот.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Pb IN MOSSES



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 35. Просторна дистрибуција на Pb во Мов

Figure. 35. Spatial distribution of Pb in Mosses

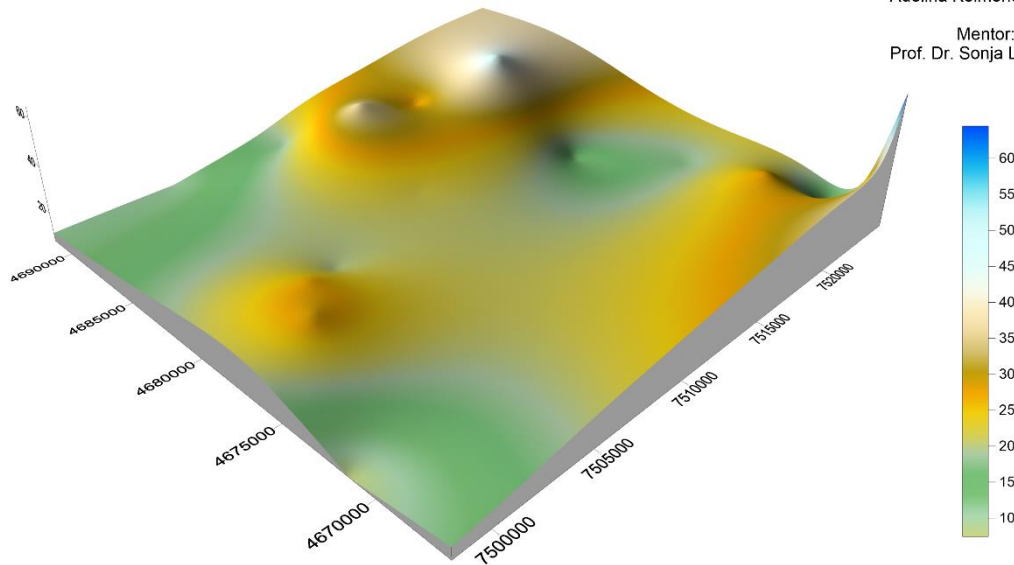
Просторната дистрибуција на олово (Pb) во примероците од мов е прикажана на сликата 35, која има хетерогена шема со различни зони со поголеми количини. Додека пониските вредности (зелено-жолти зони) укажуваат на позадински околности, покачените вредности (сини области) се локализирани и веројатно одразуваат антропогени фактори како што се загадувањето на сообраќајот или индустриските операции. Распределбата покажува дека акумулацијата на Pb во мов е значително под влијание на атмосферското таложење. Pb покажува значителна географска варијабилност во целина, што укажува на специфични извори на загадување во областа на истражувањето

SPATIAL DISTRIBUTION OF Sr IN MOSSES



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova

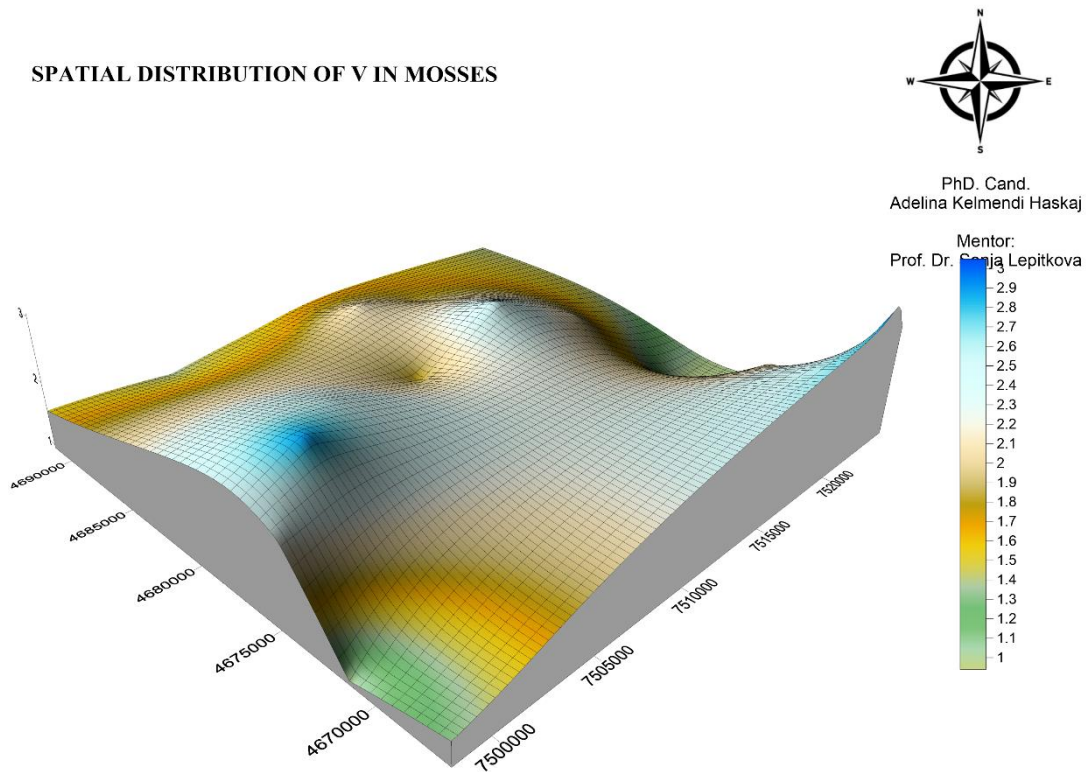


Слика. 36. Просторна дистрибуција на Sr Mosses

Figure. 36. Spatial distribution of Sr Mosses

Просторната дистрибуција на Sr во примероците од мов е прикажана на сликата 36, која покажува малку мазна шема со значителна варијабилност низ целата област на истражување. Додека на повеќето места доминираат умерени до пониски вредности (жолто-зелени тонови), повисоките концентрации (сини зони) се ограничени и изолирани. Оваа дистрибуција сугерира дека Sr е примарно под влијание на природните геолошки извори, особено карбонатните карпи, наместо силните антропогени влезови. Со оглед на сите работи, моделот сугерира првенствено геогенско потекло со мали географски варијации.

SPATIAL DISTRIBUTION OF V IN MOSSES

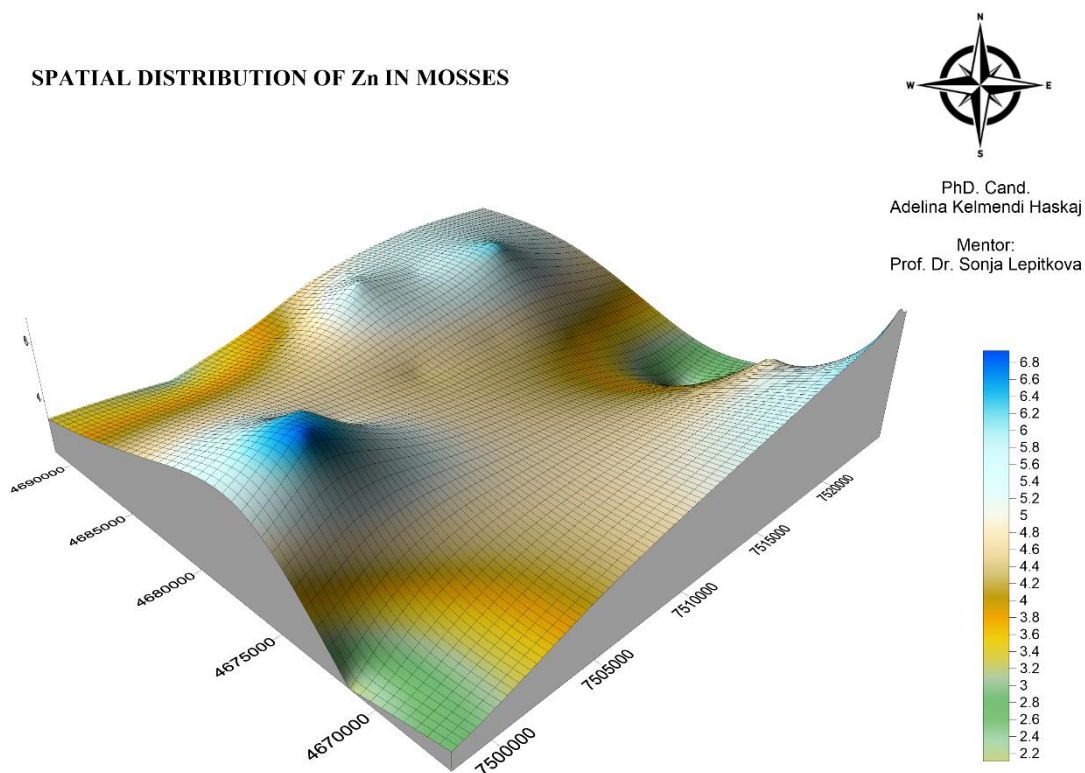


Слика. 37. Просторна дистрибуција на V во Мов

Figure. 37. Spatial distribution of V in Mosses

Просторната дистрибуција на V во примероците од мов е прикажана на сликата 37, која прикажува хетерогена шема со изолирани области со поголеми концентрации. Додека пониските вредности (зелено-жолти зони) се повеќе индикативни за нивоата на природна позадина, покачените вредности (сините области) укажуваат на можни придонеси од антропогени извори, како што се согорувањето на горивото или индустриските загадувачи. Прогресивната флукуација на површината го покажува комбинираното влијание на геолошкото и атмосферското таложење. Со оглед на сите нешта, V ја покажува вообичаена умерена просторна варијабилност на елементи во трагови под влијание и на природата и на човековата активност.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Zn IN MOSSES



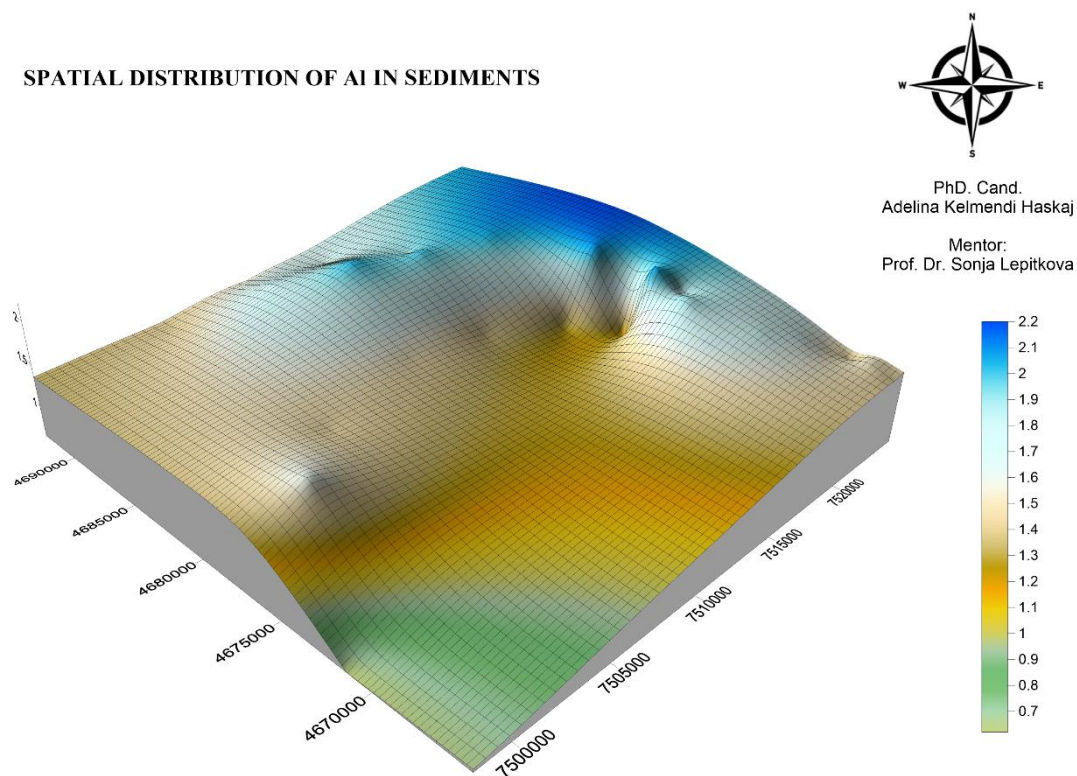
Слика. 38. Просторна дистрибуција на Zn во Мов

Figure. 38. Spatial distribution of Zn in Mosses

Слика 38 ја прикажува просторната дистрибуција на цинк (Zn) во примероците од мов, што прикажува хетерогена шема со локализирани зони со поголеми концентрации и пониски вредности на други локации. Додека помалите количини ги претставуваат условите во позадина, покачените нивоа на Zn во одредени зони укажуваат на влијанието на атмосферското таложење и потенцијалната човечка активност.

Мапите на просторна дистрибуција во три димензии (3D), исто така беа креирани за да се процени варијабилноста на специфичните состојки во примероците од седимент. Градиентите на концентрацијата на реката Лепенец и локализираните зони на збогатување може да се идентификуваат благодарение на овие претстави, кои фрлаат светлина и врз геогенските процеси и врз човечките влијанија. Тродимензионалната просторна дистрибуција на одредени состојки во примероците од седимент низ целата област на проучување е прикажана на следната графика.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Al IN SEDIMENTS

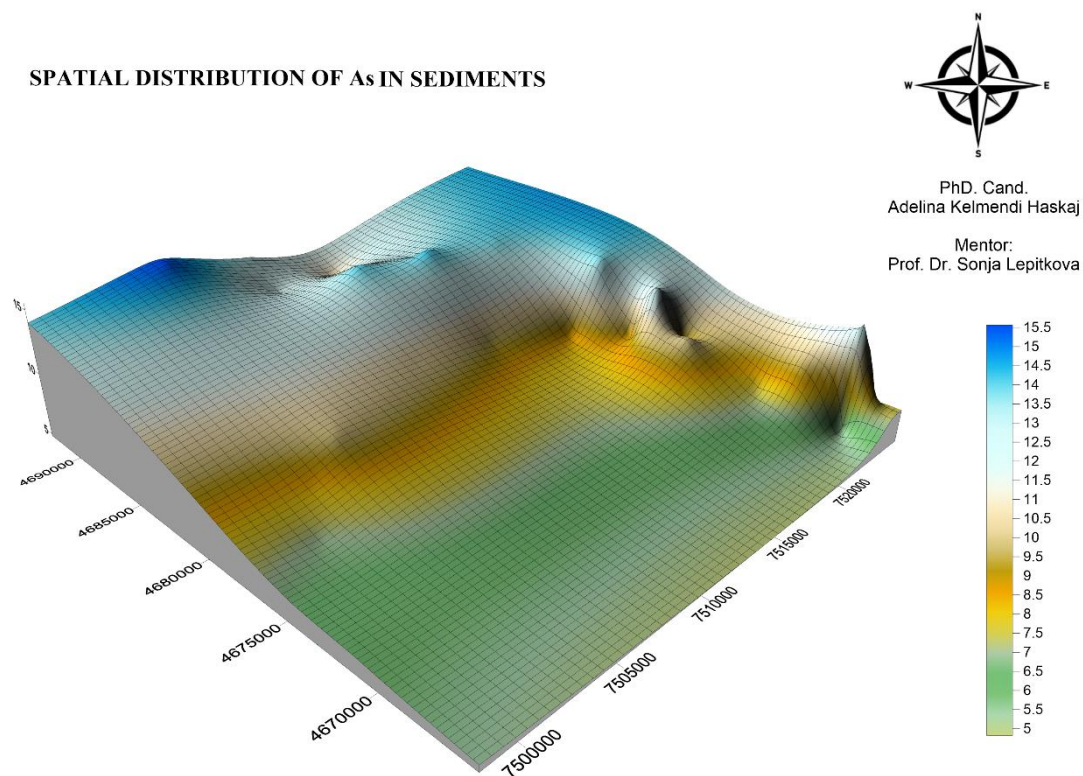


Слика. 39. Просторна дистрибуција на Ал седименти

Figure. 39. Spatial distribution of Al Sediments

Просторната дистрибуција на алуминиум (Al) во примероците од седимент е прикажана на Слика 39, што укажува на релативно високи концентрации со малку неправилна шема низ истражуваниот регион. Одредени зони имаат повисоки нивоа, додека други места имаат пониски концентрации. Оваа дистрибуција првенствено го илустрира влијанието на природната геолошка позадина, особено минералниот состав на седиментите.

SPATIAL DISTRIBUTION OF As IN SEDIMENTS

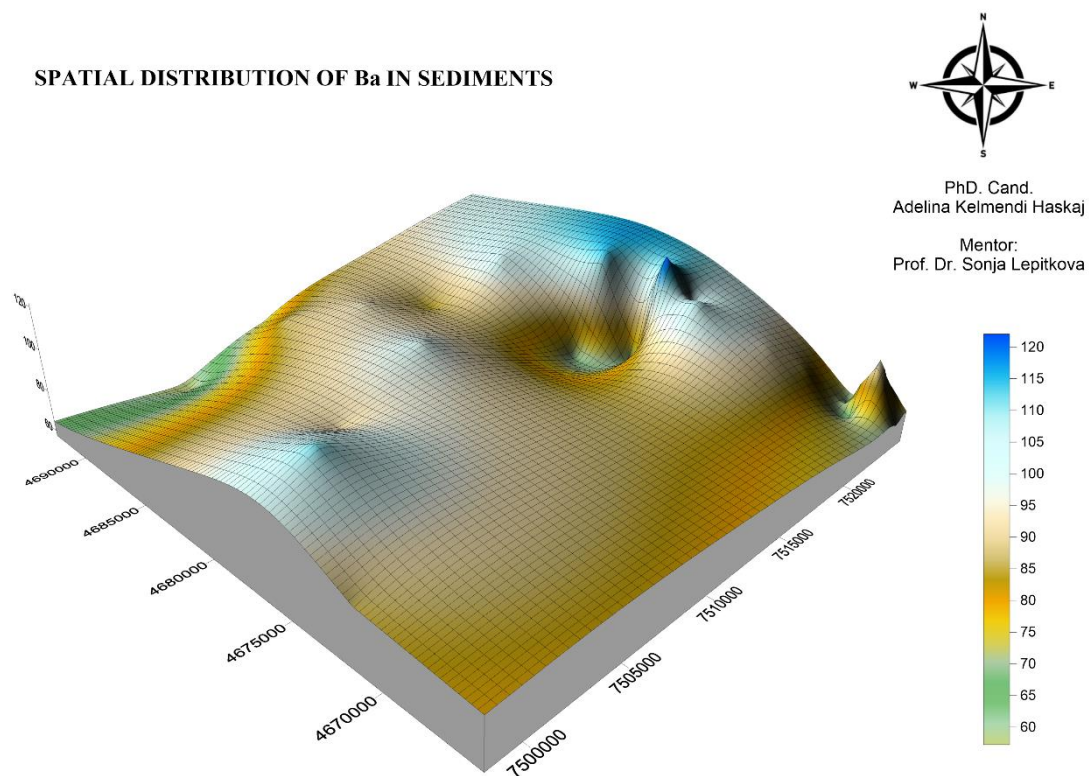


Слика. 40. Просторна дистрибуција на As in Sediments

Figure. 40. Spatial distribution of As in Sediments

Просторната дистрибуција на како во примероците од седимент е прикажана на сликата 40, која се одликува со посебен градиент и значителни варијации низ истражуваниот регион. Додека пониските вредности (зелено-жолти области) преовладуваат низводно, повисоките концентрации (сини зони) се концентрирани на одредени возводно или ограничени места, што веројатно укажува на геогени извори или зони на акумулација. Операциите за транспорт и таложење долж речниот систем се предложени од проширената шема на умерени вредности. Генерално, дистрибуцијата на As го покажува комбинираното влијание на хидродинамичките процеси и природната геолошка позадина, со потенцијални ограничени антропогени придонеси.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ba IN SEDIMENTS



Слика. 41. Просторна дистрибуција на Ва во седименти

Figure. 41. Spatial distribution of Ba in Sediments

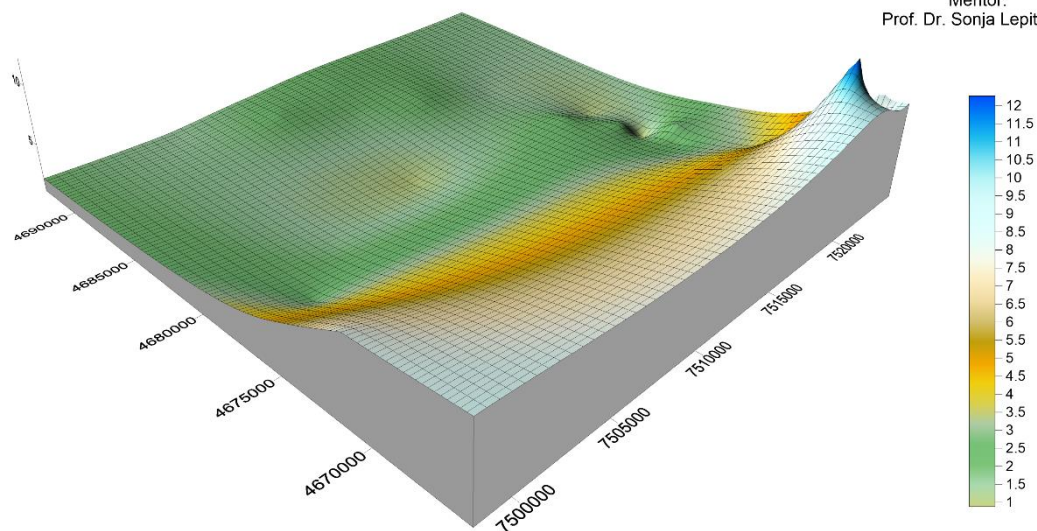
Просторната дистрибуција на бариум (Ba) во примероците од седимент е прикажана на Слика 41, која прикажува хетерогена шема со различни зони со повисоки концентрации и пониски вредности на други места. Зголемените нивоа на Ва во одредени зони укажуваат на локализирано збогатување кое е примарно под влијание на геолошката позадина, со потенцијални антропогени влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ca IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика 42. Просторна дистрибуција на Ca во седименти

Figure.42. Spatial distribution of Ca in Sediments

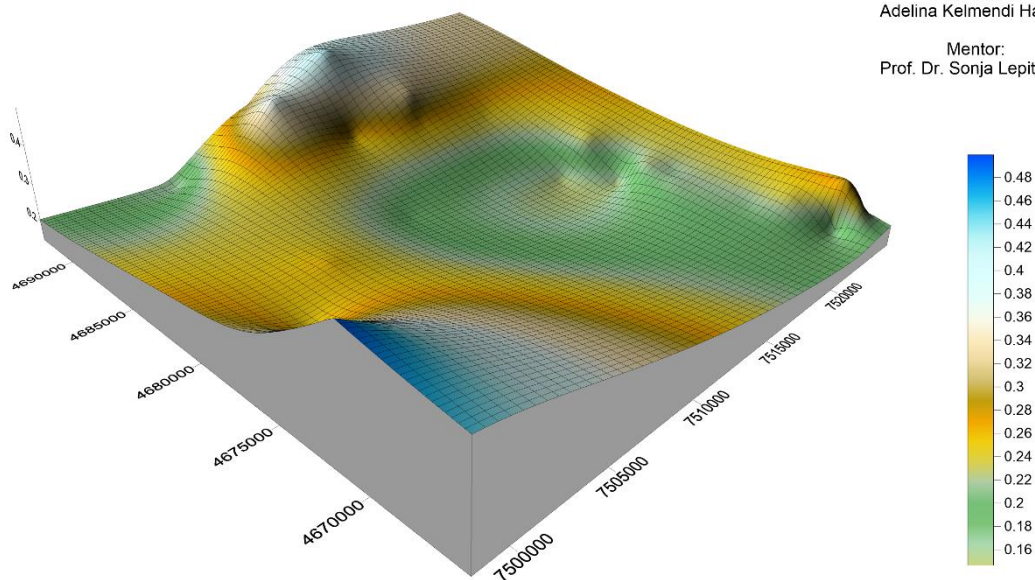
Слика 42 ја прикажува просторната дистрибуција на калциум (Ca) во примероците од седиментот, што покажува релативно високи и конзистентни вредности низ истражуваниот регион. Одредени зони покажуваат мали разлики, што укажува на доминантниот ефект на природните геолошки процеси, особено формациите богати со карбонати.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Cd IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 43. Просторна дистрибуција на Cd седименти

Figure. 43. Spatial distribution of Cd Sediments

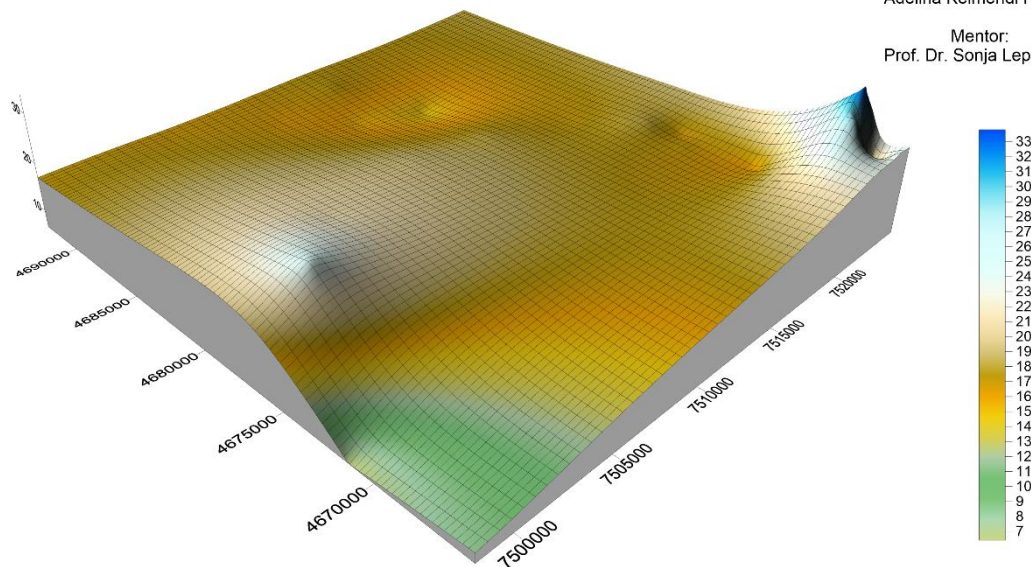
Просторната дистрибуција на кадмиум (Cd) во примероците од седимент е прикажана на Слика 43, прикажувајќи хетерогена шема со локализирани зони со поголеми концентрации и пониски вредности на други места. Додека пониските концентрации ги одразуваат позадинските услови на животната средина, покачените нивоа на Cd во одредени зони укажуваат на потенцијални антропогени влезови.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Co IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика.44. Просторна дистрибуција на Co седименти

Figure.44. Spatial distribution of Co Sediments

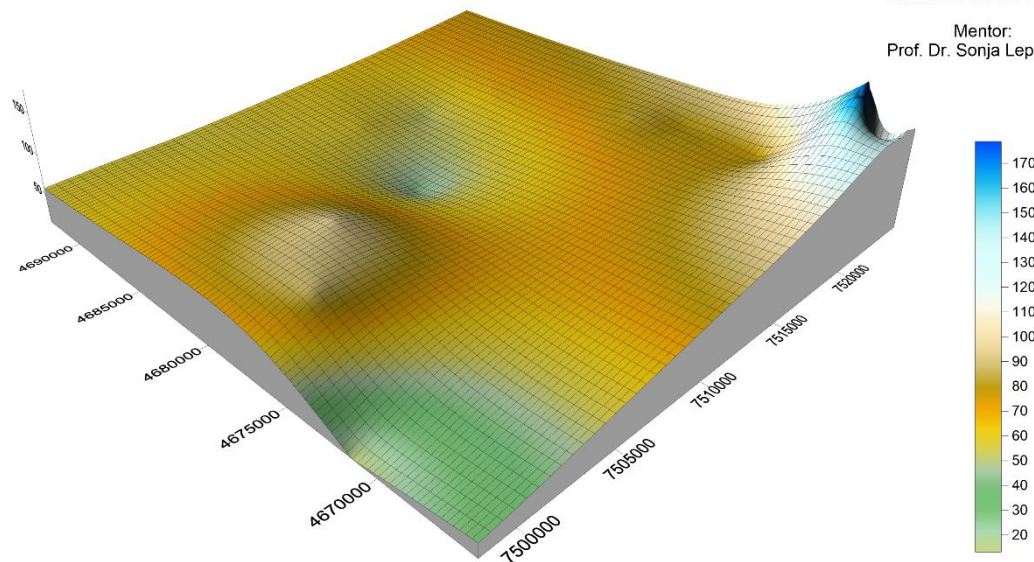
Слика 44. Регионалната дистрибуција на кобалт (Co) во примероците на седимент покажува малку разновидна и генерално умерена шема низ целата област на истражување. Додека пониските нивоа преовладуваат на други локации, повисоки концентрации се забележани во ограничени зони, првенствено поради природните геолошки процеси со потенцијален скроман антропоген придонес.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Cr IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova

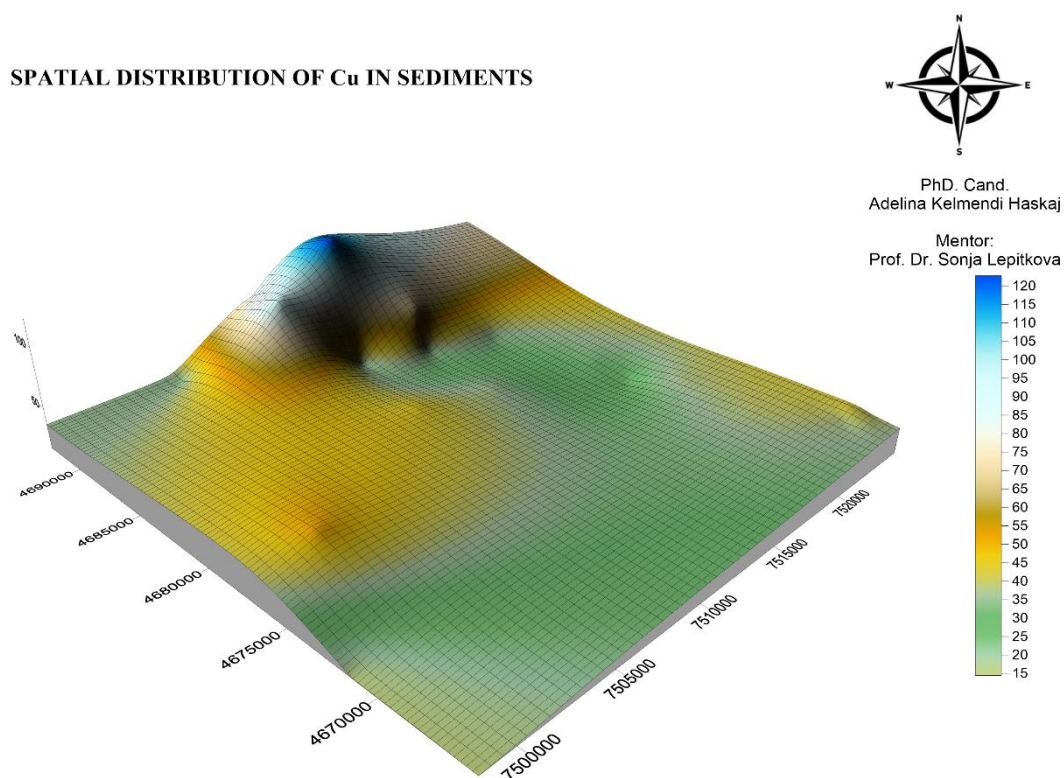


Слика. 45. Просторна дистрибуција на Cr во седименти

Figure. 45. Spatial distribution of Cr in Sediments

Слика 45 ја покажува просторната дистрибуција на хромот (Cr) во примероците од седимент, што покажува малку разновидна и генерално умерена шема низ целата област на истражување. Одредени зони покажуваат повисоки концентрации, додека пониските вредности доминираат на други места, првенствено поради природните геолошки фактори со минимално антропогено влијание.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Cu IN SEDIMENTS



Слика. 46. Просторна дистрибуција на Cu во седименти

Figure. 46. Spatial distribution of Cu in Sediments

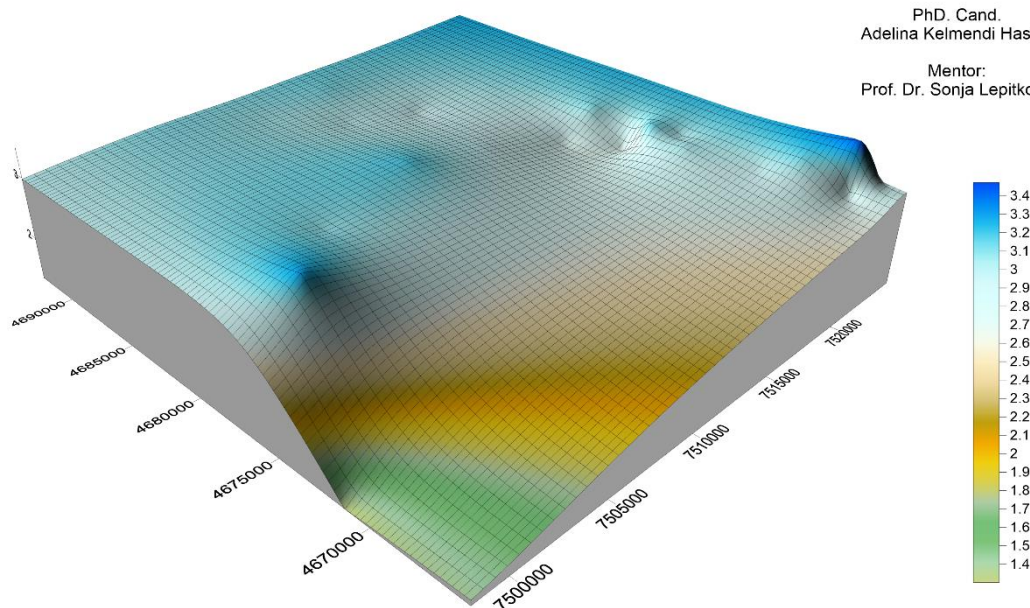
Просторната дистрибуција на бакар (Cu) во примероците од седимент е прикажана на Слика 46, која прикажува хетерогена шема со дискретни зони со повисоки концентрации и пониски вредности на други места. Додека пониските концентрации претставуваат природни околности во позадина, покачените нивоа на Cu во некои зони укажуваат на локализирано збогатување што може да биде под влијание на човековата активност.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Fe IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova

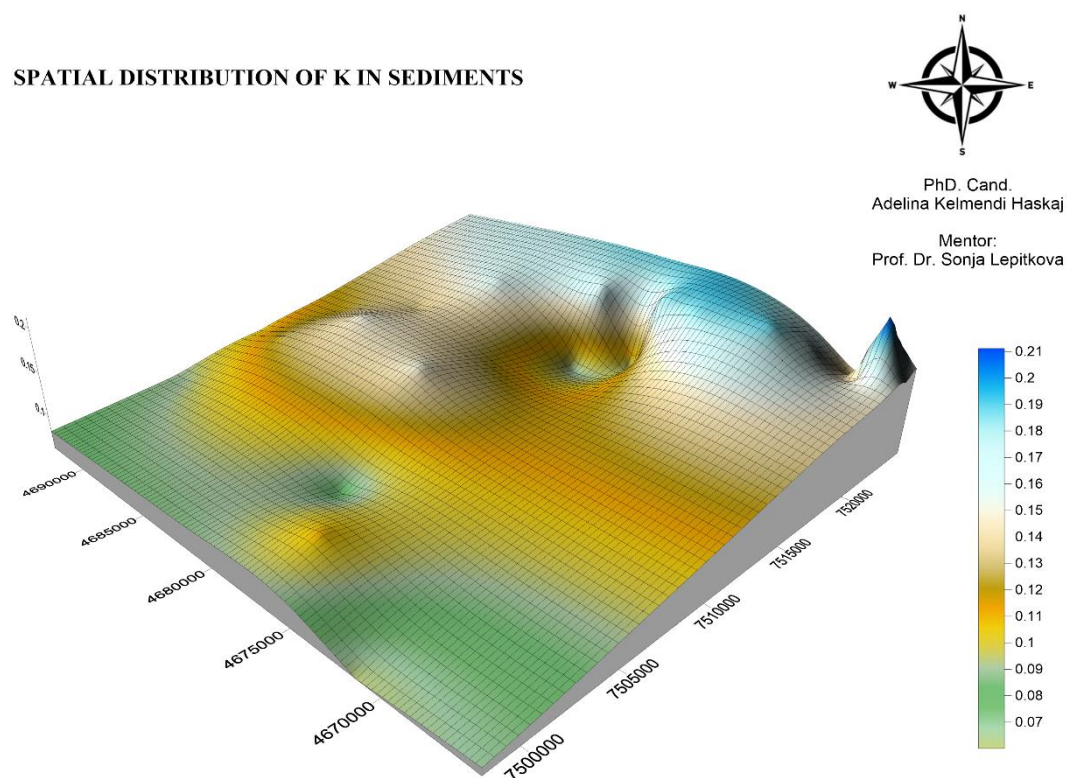


Слика. 47. Просторна дистрибуција на Fe во седименти

Figure. 47. Spatial distribution of Fe in Sediments

Слика 47 ја прикажува просторната дистрибуција на железо (Fe) во примероците на седимент, што укажува на релативно високи и прилично униформни концентрации низ областа на проучување, со мала просторна варијабилност. Доминантниот ефект на составот на седиментот и природните геолошки услови првенствено се рефлектира во оваа шема.

SPATIAL DISTRIBUTION OF K IN SEDIMENTS

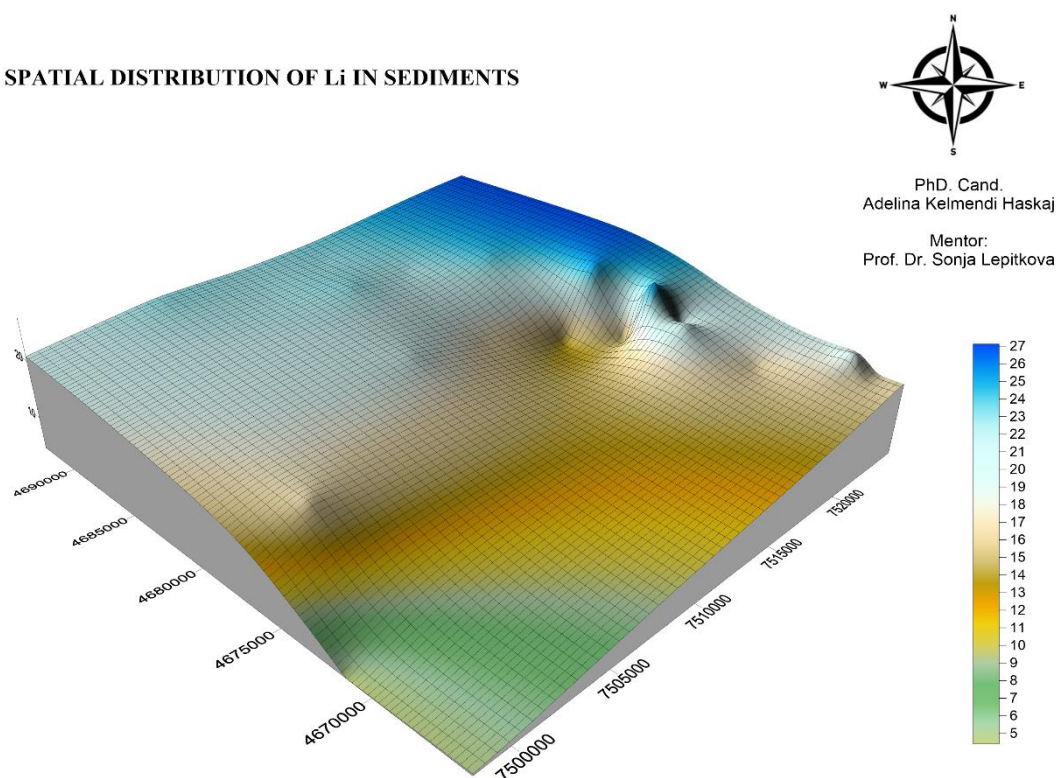


Слика 48. Просторна дистрибуција на К седименти

Figure 48. Spatial distribution of K Sediments

Просторната дистрибуција на К во примероците на седимент е прикажана на сликата 48, која прикажува релативно мазна и континуирана шема низ истражувачкиот регион. Додека поголемите нивоа (сини зони) се ограничени и може да укажуваат на разлики во изворите на седимент или минералниот состав, умерените концентрации (жолто-светлосни тонови) доминираат на повеќето места. Зелените региони или помалите концентрации се наоѓаат во периферните зони и се ретки. Свкупно, дистрибуцијата покажува дека антропогените активности имаат мал ефект врз К, кој главно е управуван од природни геолошки сили.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Li IN SEDIMENTS



Слика. 49. Просторна дистрибуција на Li во седименти

Figure. 49. Spatial distribution of Li in Sediments

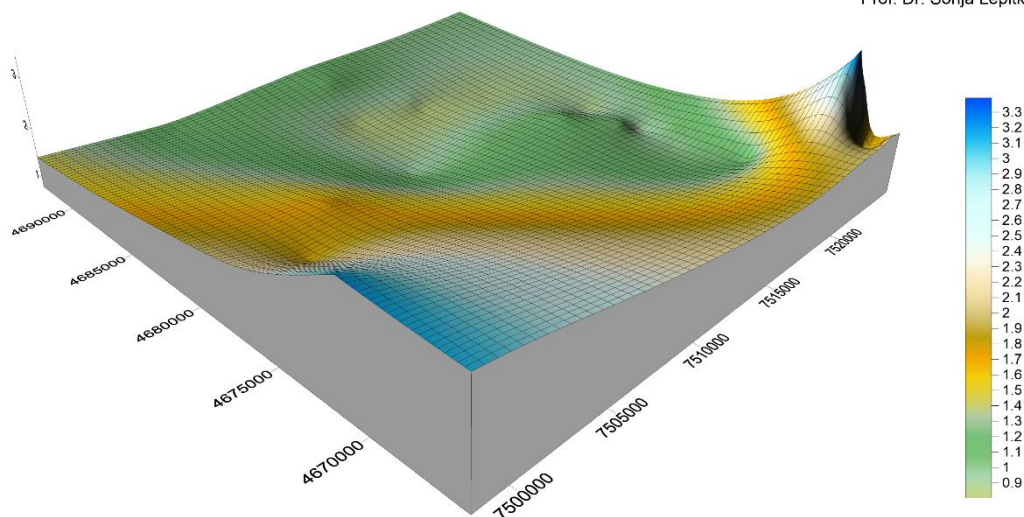
Просторната дистрибуција на Li во примероците од седимент е прикажана на сликата 49, која јасно покажува градиент со повисоки концентрации локализирани во горниот дел од истражуваната област. Додека пониските концентрации (зелено-жолти области) доминираат низводно, покачените нивоа (сини зони) веројатно ги рефлектираат геогенските извори поврзани со одредени литолошки формации. Транспортот на седиментот и редистрибуцијата долж системот се предложени од проширената шема на умерени вредности. Свкупно, динамиката на седиментот и геолошката позадина се чини дека се главните фактори кои влијаат на дистрибуцијата на Li, со мало влијание од човековата активност.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Mg IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 50. Просторна дистрибуција на Mg во седименти

Figure. 50. Spatial distribution of Mg in Sediments

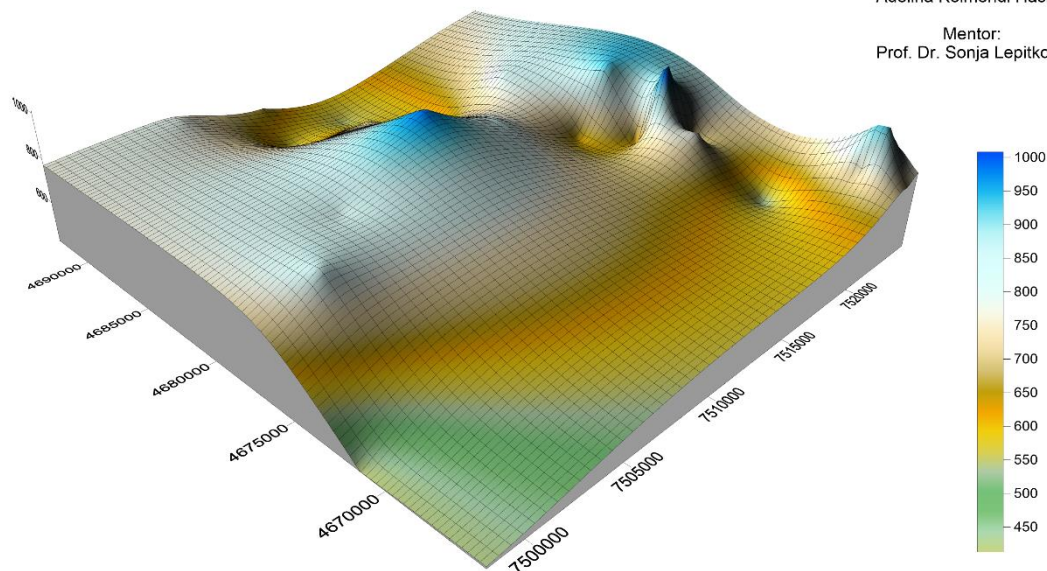
Просторната дистрибуција на магнезиумот во примероците од седимент е прикажана на сликата 50, која покажува многу мазна шема со изразити зонални варијации низ истражуваната област. Додека повеќето региони се карактеризираат со умерени до пониски вредности (зелено-жолти тонови), повисоките концентрации (сини зони) се концентрирани во одредени делови, веројатно одразувајќи ги разликите во литологијата или минералниот состав. Процесите на транспорт и таложење долж речниот систем се предложени од долгиот опсег на умерени концентрации. Генерално, се чини дека природните геолошки сили имаат поголемо влијание врз дистрибуцијата на магнезиум отколку човековата активност.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Mn IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 51. Просторна дистрибуција на Mn во седименти

Figure. 51. Spatial distribution of Mn in Sediments

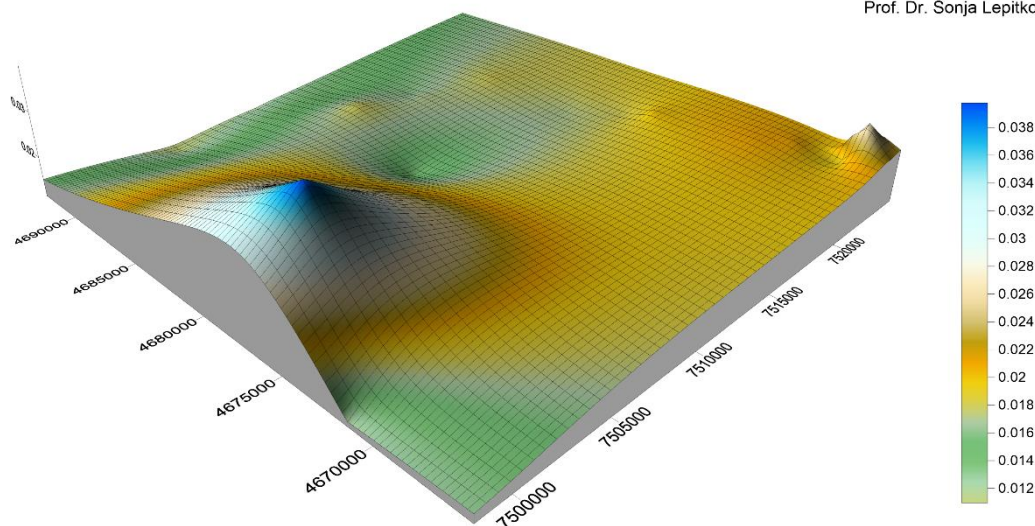
Просторната дистрибуција на манган (Mn) во примероците на седимент е прикажана на Слика 51, која прикажува хетерогена шема со дискретни зони со повисоки концентрации и пониски вредности на други места. Иако регионалната варијабилност може да сугерира и локализирани причини за животната средина, покачените нивоа на Mn во одредени зони се показател за природни геолошки влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Na IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика 52. Просторна дистрибуција на Na во седименти

Figure 52. Spatial distribution of Na in Sediments

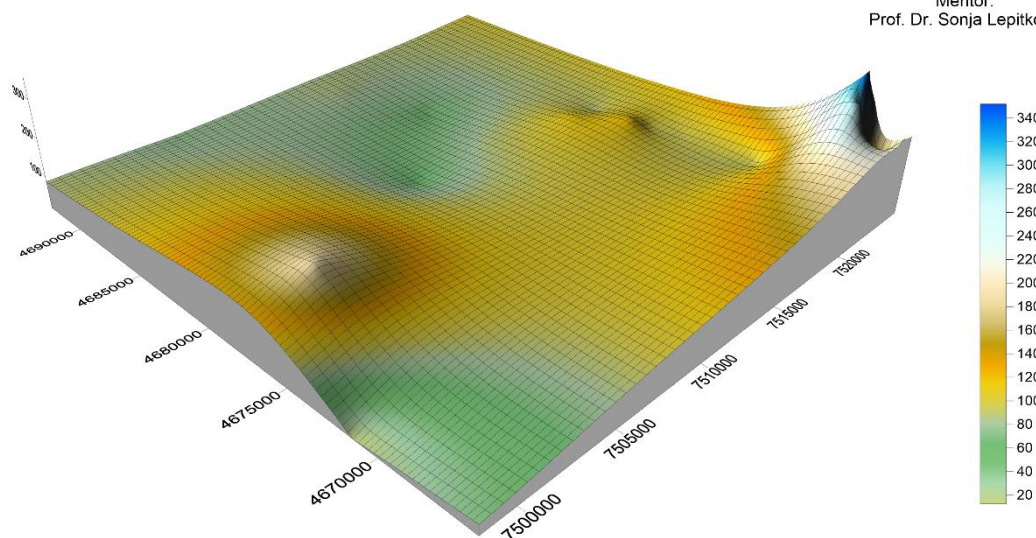
Слика 52. Просторната дистрибуција на натриум (Na) во примероците од седимент открива донекаде хетерогена шема со локализирани зони со поголеми концентрации и пониски вредности на други места. Со потенцијални мали еколошки придонеси, оваа варијабилност го покажува влијанието на природните геолошки услови.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ni IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика 53. Просторна дистрибуција на Ni во седименти

Figure 53. Spatial distribution of Ni in Sediments

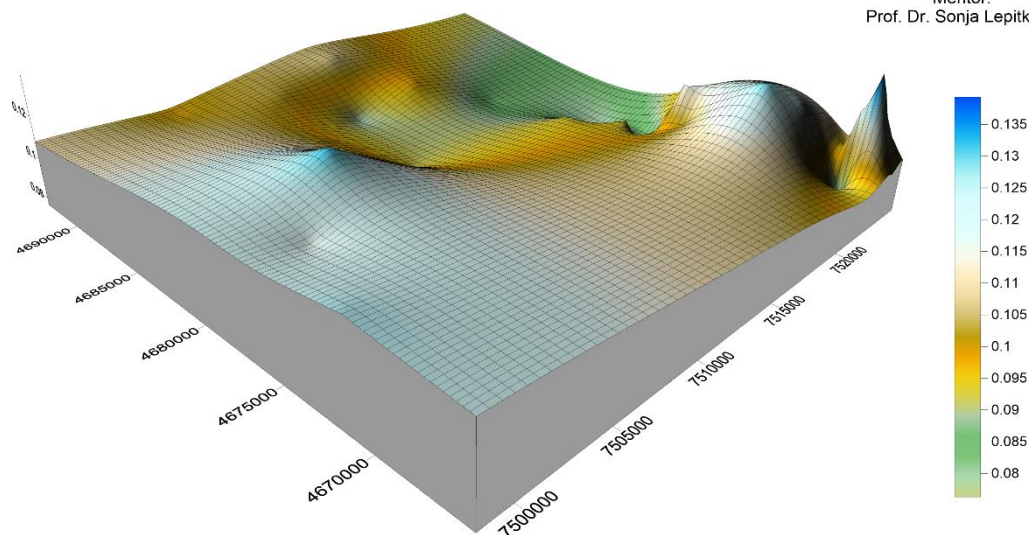
Слика 53 ја прикажува просторната дистрибуција на никел (Ni) во примероците од седимент, што укажува на хетерогена шема со повисоки концентрации во специфични зони и пониски вредности во други области. Оваа варијабилност го одразува комбинираното влијание на природните геолошки услови и можните антропогени придонеси.

SPATIAL DISTRIBUTION OF P IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 54. Просторна дистрибуција на Р во седименти

Figure. 54. Spatial distribution of P in Sediments

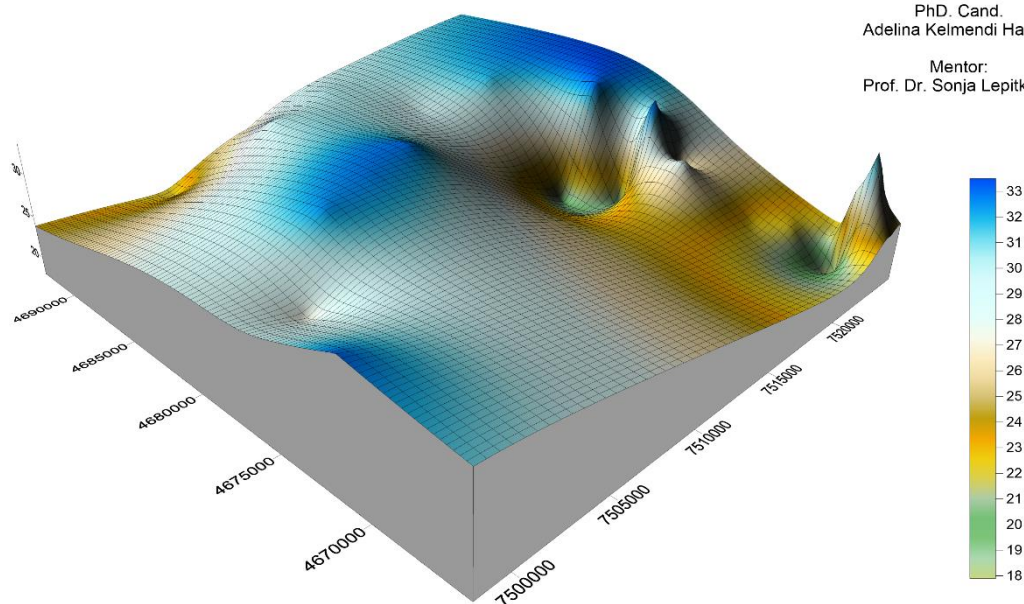
Просторната дистрибуција на Р во примероците од седимент е прикажана на сликата 54, која покажува нерамномерна шема и умерени флукуации низ целата област на истражување. Додека пониските вредности (зелено-жолти површини) ги претставуваат нивоата на позадина, повисоките концентрации (сините зони) се концентрирани и може да претставуваат влезови од антропогени извори, како што е земјоделскиот истек или акумулацијата на органска материја. Транспортот и прераспределбата по речниот систем се сугерирани од постоењето на проширени зони. Свкупно, се чини дека и локализираната човечка активност и природните седиментни процеси имаат влијание врз дисперзијата на Р.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Pb IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 55. Просторна дистрибуција на Pb во седименти

Figure. 55. Spatial distribution of Pb in Sediments

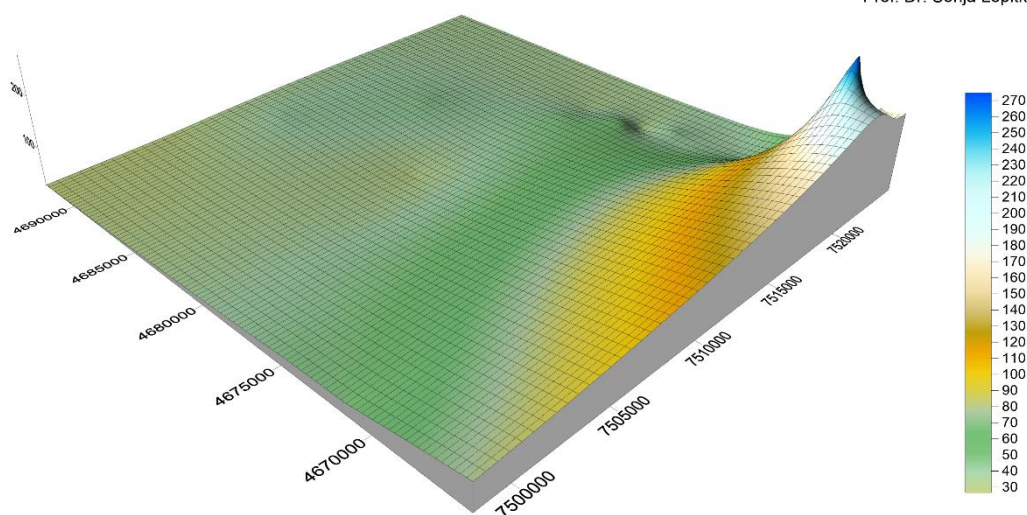
Слика 55. Просторната дистрибуција на олово (Pb) во примероците од седимент покажува хетерогена шема со различни зони на покачени концентрации и пониски нивоа на други места. Додека помалите количини укажуваат на природни позадински услови , повисоките нивоа на Pb во одредени зони укажуваат на ограничени антропогени влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Sr IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 56. Просторна дистрибуција на Sr во седименти

Figure. 56. Spatial distribution of Sr in Sediments

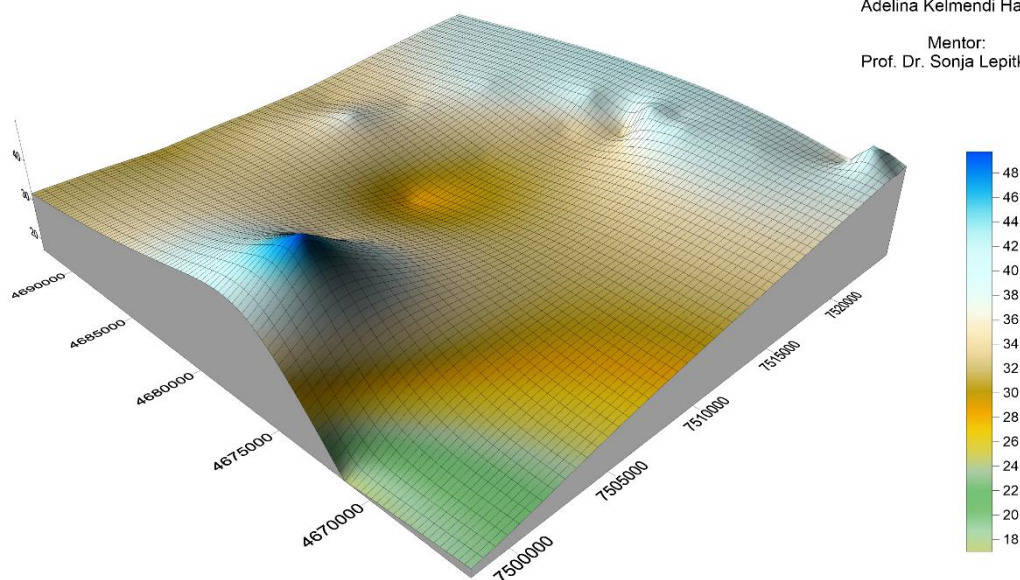
Просторната дистрибуција на стронциум (Sr) во примероците од седимент е прикажана на Слика 56, која открива генерално конзистентна шема со умерени флуктуации низ целата истражувана област. Одредени зони имаат повисоки концентрации, што укажува на влијанието на природните геолошки процеси, особено формациите богати со карбонати.

SPATIAL DISTRIBUTION OF V IN SEDIMENTS



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova

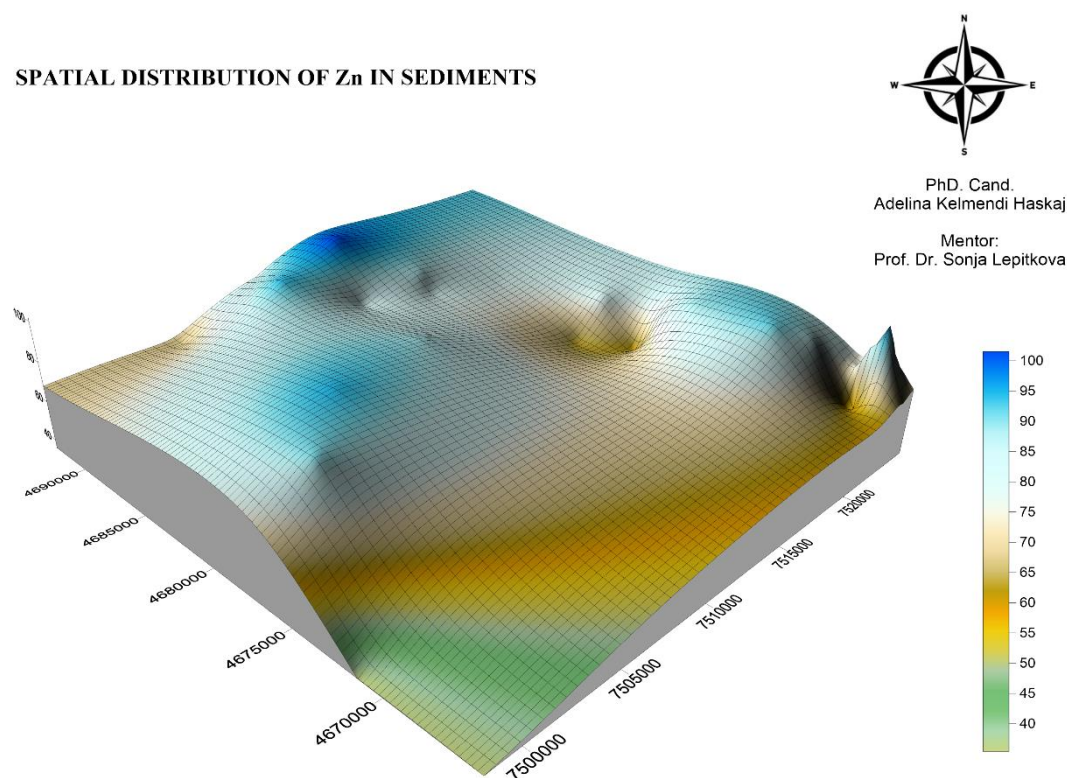


Слика. 57. Просторна дистрибуција на V во седименти

Figure. 57. Spatial distribution of V in Sediments

Слика 57. Просторната дистрибуција на ванадиум (V) во примероците од седимент покажува донекаде хетерогена шема со локализирани зони со поголеми концентрации и пониски вредности на други места. Со потенцијални мали антропогени влезови, оваа флукутација го претставува влијанието на природните геолошки околности.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Zn IN SEDIMENTS



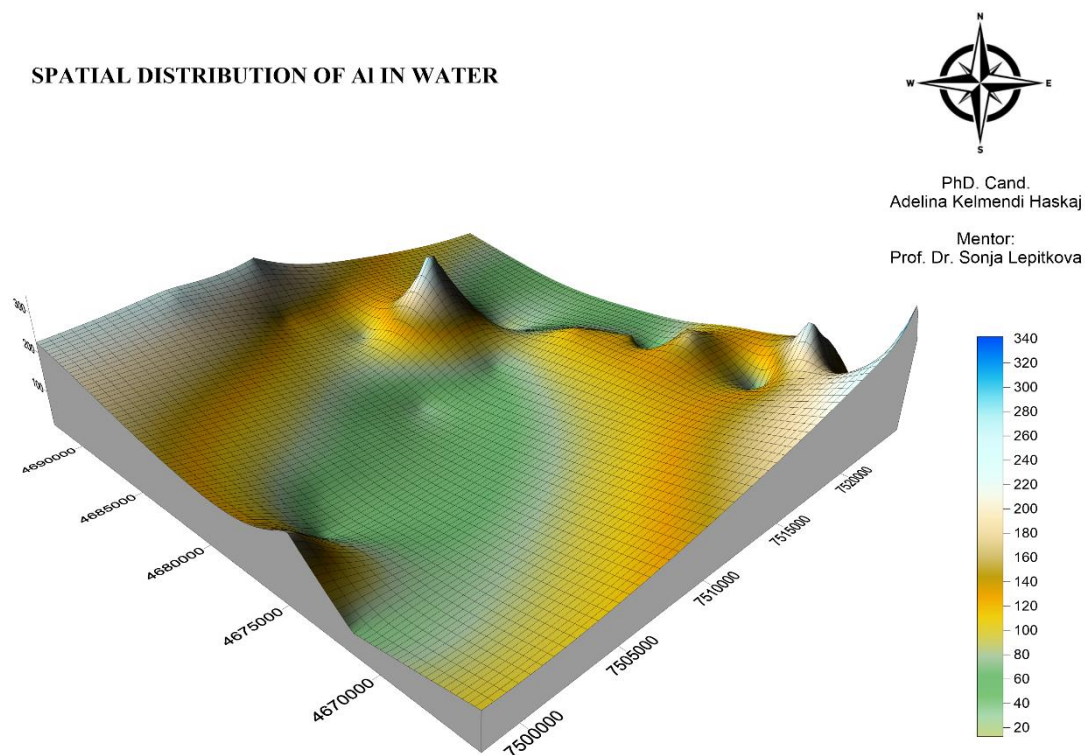
Слика. 58. Просторна дистрибуција на Zn во седименти

Figure. 58. Spatial distribution of Zn in Sediments

Слика 58 ја прикажува просторната дистрибуција на цинкот (Zn) во примероците од седимент, што прикажува хетерогена шема со дискретни зони со поголеми концентрации и пониски вредности низ целата област на истражување. Додека пониските концентрации претставуваат природни околности, покачените нивоа на Zn во некои региони може да укажуваат на локализирани антропогени влијанија.

За да се видат моделите на концентрации по должината на реката Лепенец, просторната распределба на специфичните елементи во примероците на вода се прикажува со помош на 3D интерполациони површини. 3D приказот се користи за прикажување на просторни обрасци и варијабилност низ станиците за земање примероци, дури и ако примероците на вода се земаат низ линеарен речен систем. И природната геохемиска позадина и влијанието на човековата активност долж речниот тек, особено во урбаните и индустриските региони, се рефлектираат во забележаните промени. Треба да се спомене дека овие

површини не го отсликуваат точно географскиот континуитет на хемијата на водата, туку интерполираните трендови. Просторната дистрибуција на специфични елементи во примероците на вода долж реката Лепенец е прикажана на следните слики, нагласувајќи ги разликите во концентрациите помеѓу различните места за земање проби.



Слика. 59. Просторна дистрибуција на Al во вода

Figure. 59. Spatial distribution of Al in Water

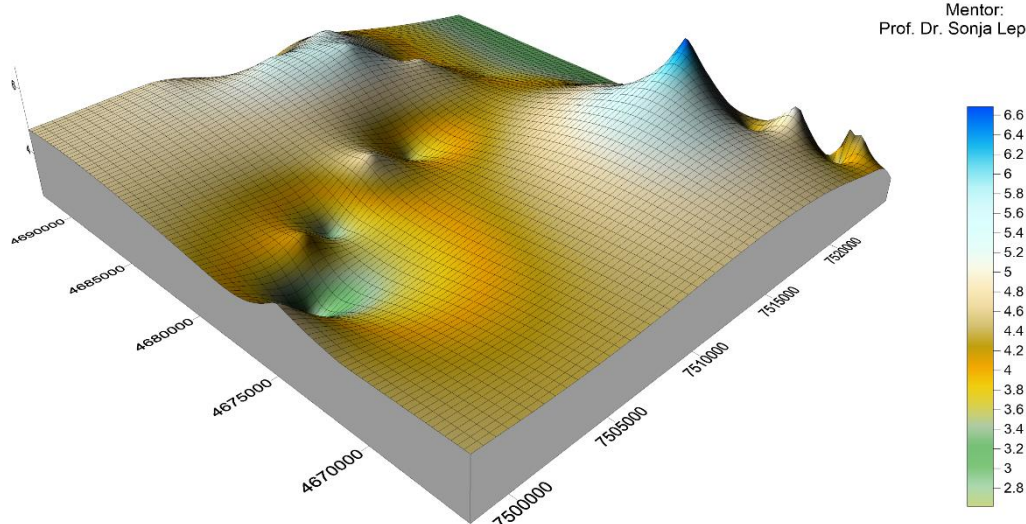
Слика 59. Просторната дистрибуција на алуминиум (Al) во примероците од вода е прикажана со хетерогена шема со локализирани области со помали и поголеми концентрации долж реката Лепенец. И ограничените антропогени влијанија и природните геолошки извори може да бидат одговорни за покачените нивоа на Al во некои региони.

SPATIAL DISTRIBUTION OF As IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 60. Просторна распределба на As во вода

Figure. 60. Spatial distribution of As in Water

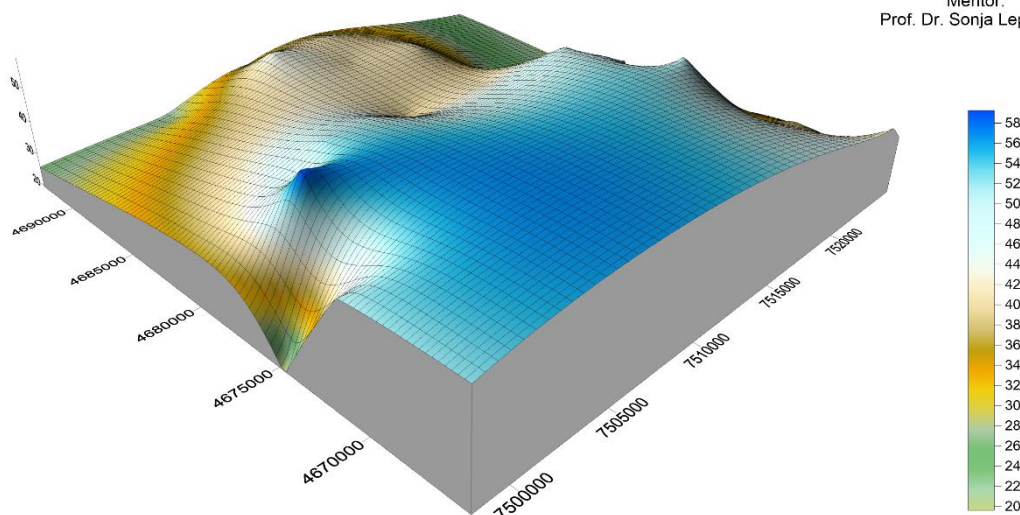
Слика 60 ја прикажува просторната дистрибуција на арсен (As) во примероците на вода, што укажува на хетерогена шема со локализирани зони со повисоки концентрации долж реката Лепенец. Додека пониските концентрации ги одразуваат природните позадински услови, овие покачени вредности може да укажуваат на влијанието на човековата активност.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ba IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 61. Просторна дистрибуција на Ба во вода

Figure. 61. Spatial distribution of Ba in Water

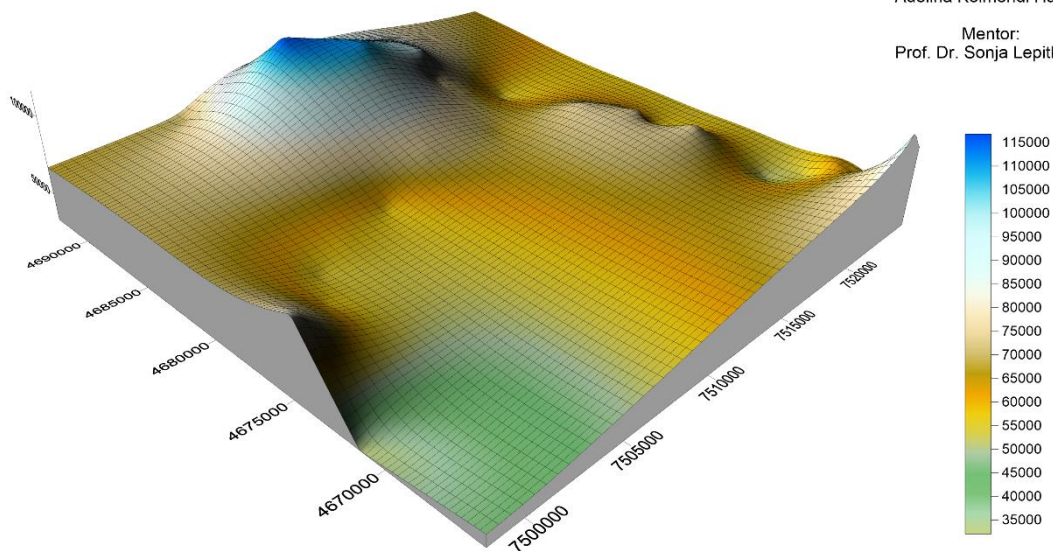
Слика 61. Просторната дистрибуција на бариум (Ba) во примероците на вода, укажува на релативно високи концентрации со забележливо зголемување во одредени зони долж реката Лепенец. Пониските вредности укажуваат на основните околности, додека овој модел укажува на влијанието и на потенцијалните антропогени влезови и на природните геолошки извори.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ca IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 62. Просторна дистрибуција на Ca во вода

Figure. 62. Spatial distribution of Ca in Water

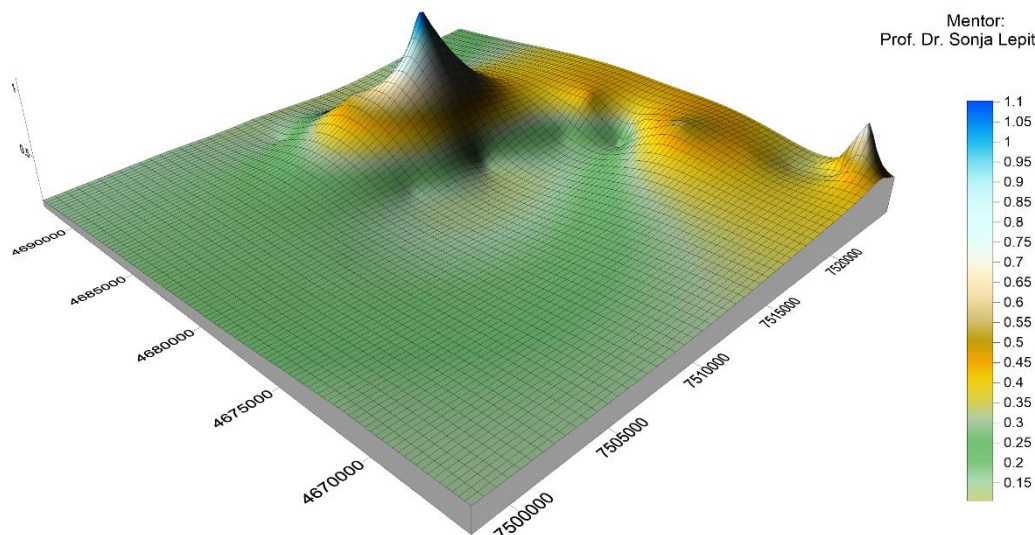
Слика 62 ја прикажува просторната дистрибуција на калциум (Ca) во примероците на вода, што покажува многу високи и конзистентни концентрации долж реката Лепенец. Мали просторни варијации се забележани во одредени зони, кои првенствено ги одразуваат природните геолошки услови, особено карбонатната литологија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Cd IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 63. Просторна дистрибуција на Cd во вода

Figure. 63. Spatial distribution of Cd in Water

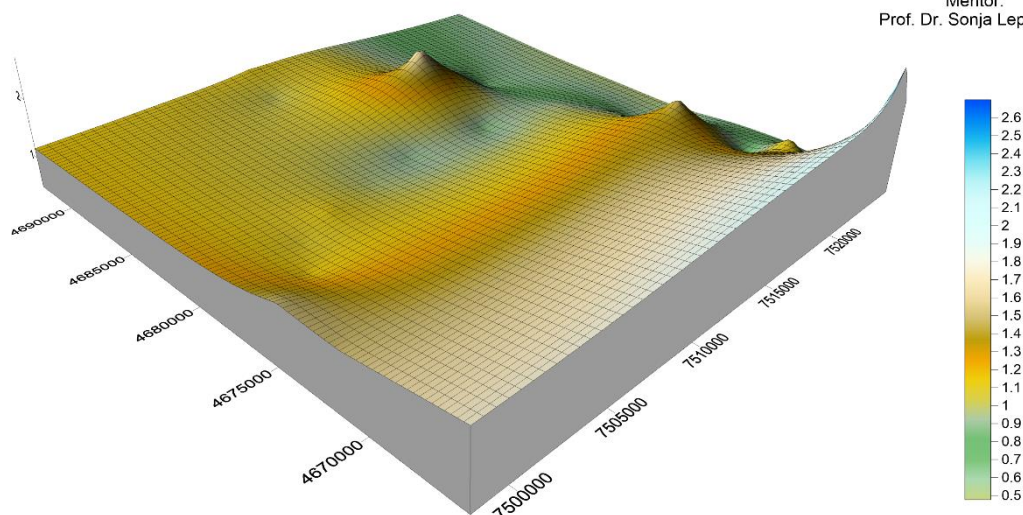
Слика 63. Просторната дистрибуција на кадмиум (Cd) во примероците на вода покажува хетерогена шема со јасни локализирани врвови со поголеми концентрации долж реката Лепенец. Додека пониските концентрации претставуваат позадински услови на животната средина, овие зголемени вредности укажуваат на можни антропогени влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Co IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 64. Просторна дистрибуција на Co Вода

Figure. 64. Spatial distribution of Co Water

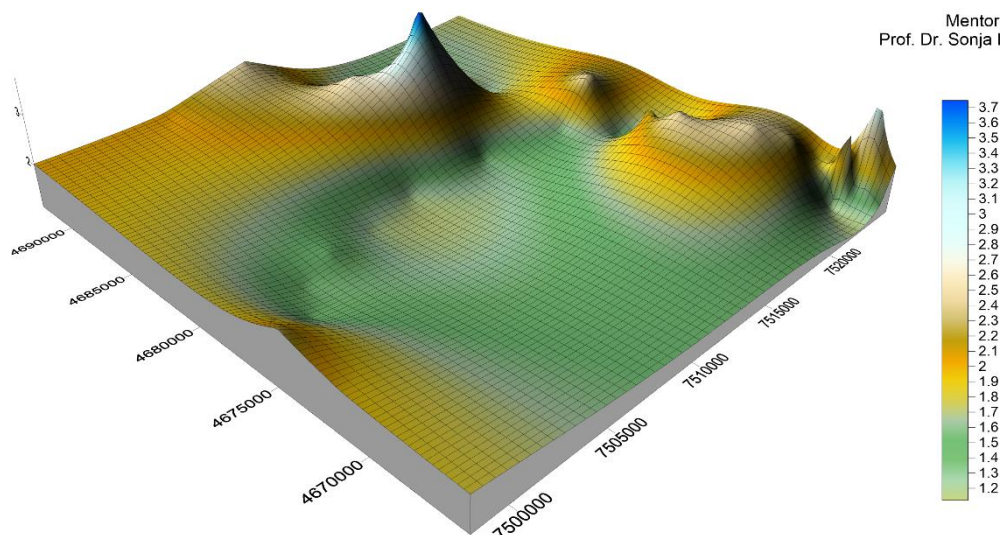
Просторната дистрибуција на Co во примероците на вода е прикажана на сликата, со релативно мала до умерена варијација низ истражуваниот регион. Поголемиот дел од регионите покажуваат умерени концентрации (жолто-светли тонови), иако локализираните области покажуваат значително повисоки вредности (сини зони), што може да укаже на локализирана акумулација или скромни антропогени влезови. Зелените дамки или пониските концентрации се ограничени и укажуваат на позадински околности. Генерално, шемата на дистрибуција покажува дека нема значителна широко распространета контаминација и дека Co во водата е под влијание и на природните процеси и на малите локализирани егзогени влезови.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Cr IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика.65. Просторна дистрибуција на Cr во вода

Figure.65. Spatial distribution of Cr Water

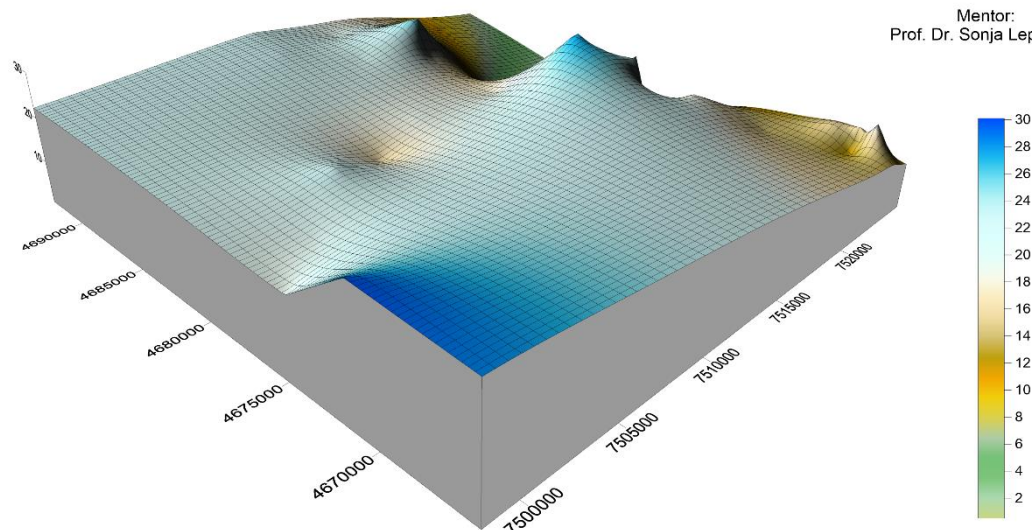
Просторната дистрибуција на хром (Cr) во примероците на вода е прикажана на Слика 65, која прикажува хетерогена шема со изолирани врвови со повисоки концентрации долж реката Лепенец. Додека пониските концентрации ги одразуваат природните позадински околности, овие покачени вредности може да бидат резултат на локализирани антропогени влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Cu IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 66. Просторна дистрибуција на Cu во вода

Figure. 66. Spatial distribution of Cu in Water

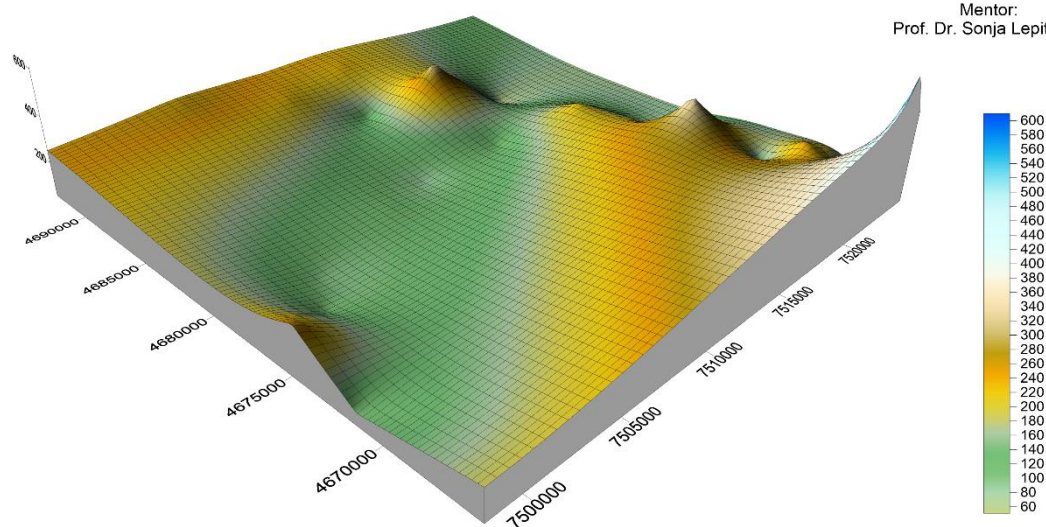
Регионалната дистрибуција на Cu во примероците на вода е прикажана на Слика 66, која генерално покажува ниски до умерени вредности низ истражуваниот регион. Со неколку локализирани зголемувања (сини зони) кои може да укажат на мали антропогени влезови или локализирана акумулација долж речниот канал, дистрибуцијата изгледа прилично мазна. На повеќето места преовладуваат умерени вредности (жолти тонови), што укажува на услови на позадина со мали флуктуации. Генерално, моделот сугерира дека природните процеси доминираат во регулирањето на нивоата на Cu во водата, со релативно мали локални влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Fe IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 67. Просторна дистрибуција на Fe во вода

Figure. 67. Spatial distribution of Fe in Water

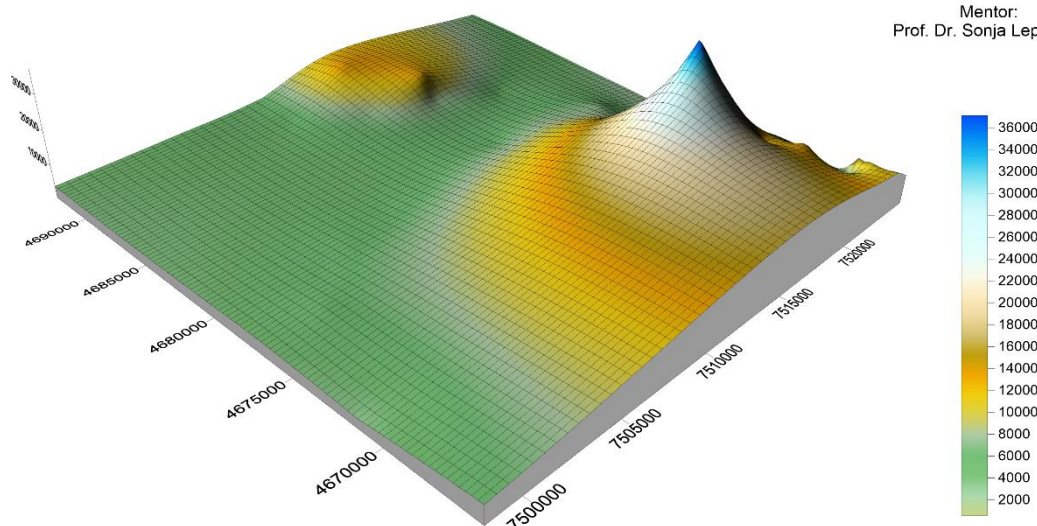
Слика 67. Просторната дистрибуција на железо (Fe) во примероците на вода покажува прилично нерамномерна шема долж реката Лепенец. Различни зони покажуваат варијации во концентрацијата, кои првенствено се должат на природните геолошки фактори со можни мали антропогени придонеси.

SPATIAL DISTRIBUTION OF K IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova

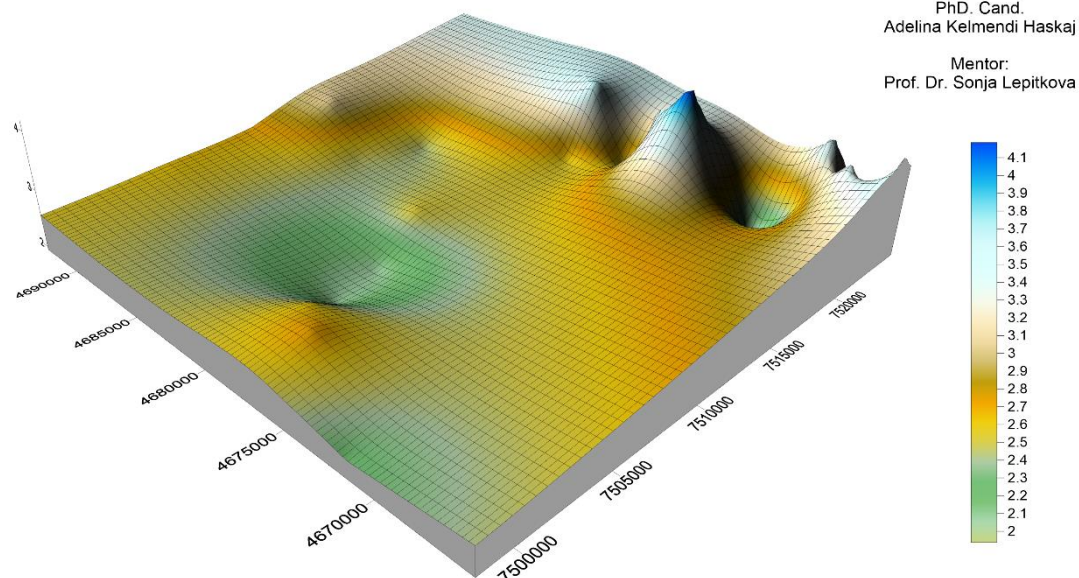


Слика. 68. Просторна дистрибуција на К во вода

Figure. 68. Spatial distribution of K in Water

Регионалната дистрибуција на К во примероците на вода е прикажана на сликата 68, која прикажува јасен градиент низ целиот истражуван регион. Поголемиот дел од областите покажуваат ниски до умерени концентрации (зелено-жолти тонови), но сепак има видливо жариште со екстремно високи вредности (сина зона), што укажува на локализирано збогатување. Точкасти извори како растворање на минерали, испуштање отпадна вода или земјоделски истек може да бидат поврзани со овој врв. Општата шема покажува дека локализираните антропогени влезови имаат големо влијание врз дистрибуцијата на К на некои места, дури и ако природните механизми се главно одговорни за неговата контрола.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Li IN WATER

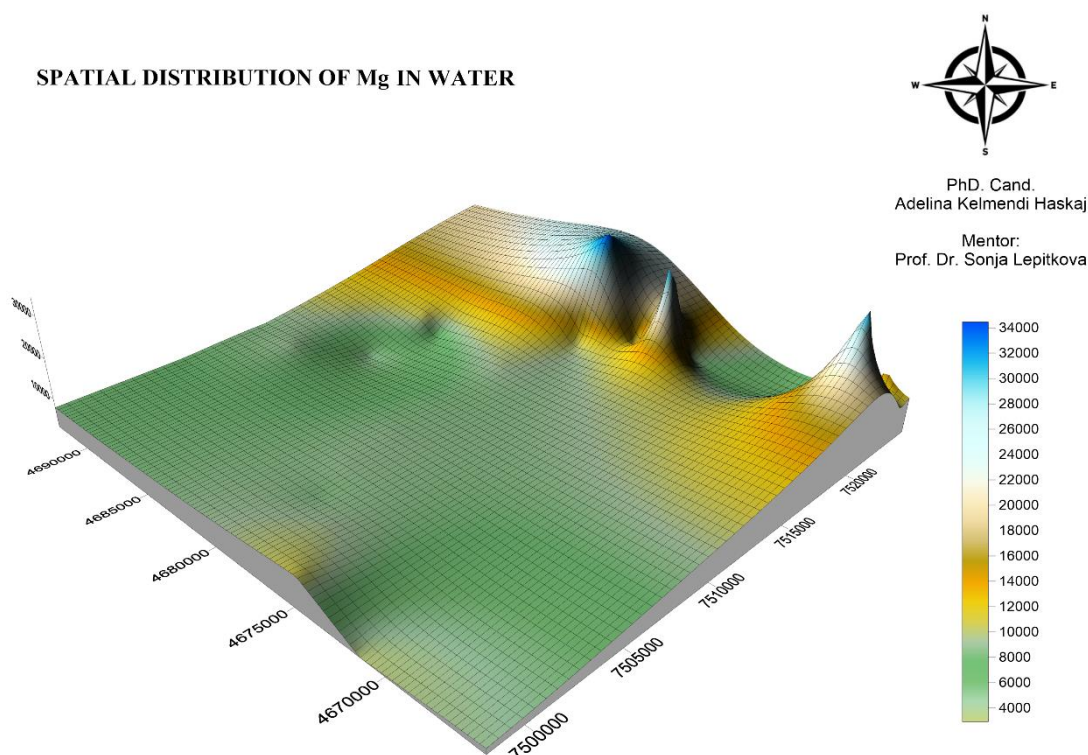


Слика. 69. Просторна дистрибуција на Li во вода

Figure. 69. Spatial distribution of Li in Water

Слика 69 ја покажува регионалната дистрибуција на литиум (Li) во примероците на вода, што укажува на значителен степен на просторна хетерогеност низ истражуваниот регион. Додека повеќето региони покажуваат релативно пониски вредности, повисоки концентрации се наоѓаат во изолирани зони, што укажува на комбинација на природната геохемика позадина и можните локализирани влијанија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Mg IN WATER



Слика. 70. Просторна дистрибуција на Mg во вода

Figure. 70. Spatial distribution of Mg in Water

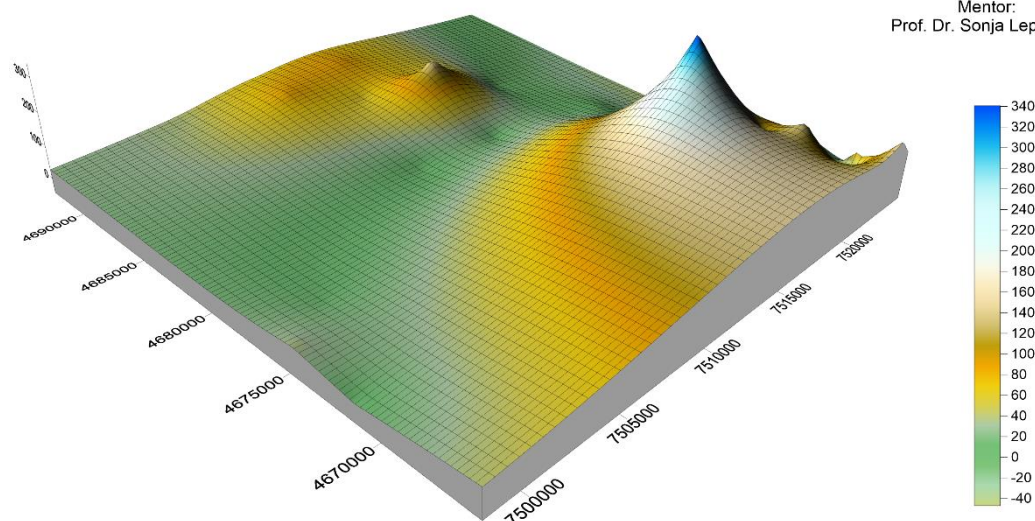
Просторната дистрибуција на магнезиум во примероците на вода е прикажана на сликата 70, која е обележана со различни локализирани врвови и очигледни флукуации. Поголемиот дел од регионот покажува скромни концентрации (зелено-жолти тонови), додека неколку области покажуваат значително повисоки вредности (сини зони), што укажува на локализирано збогатување. Овие високи концентрации може да бидат предизвикани од антропогени влезови или геолошки процеси како што е распаѓањето на карбонатите. Со забележливи локални флукуации долж речниот систем, целокупната шема покажува дека природните процеси се главно одговорни за контролата на дистрибуцијата на магнезиум во водата.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Mn IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 71. Просторна дистрибуција на Mn во вода

Figure. 71. Spatial distribution of Mn in Water

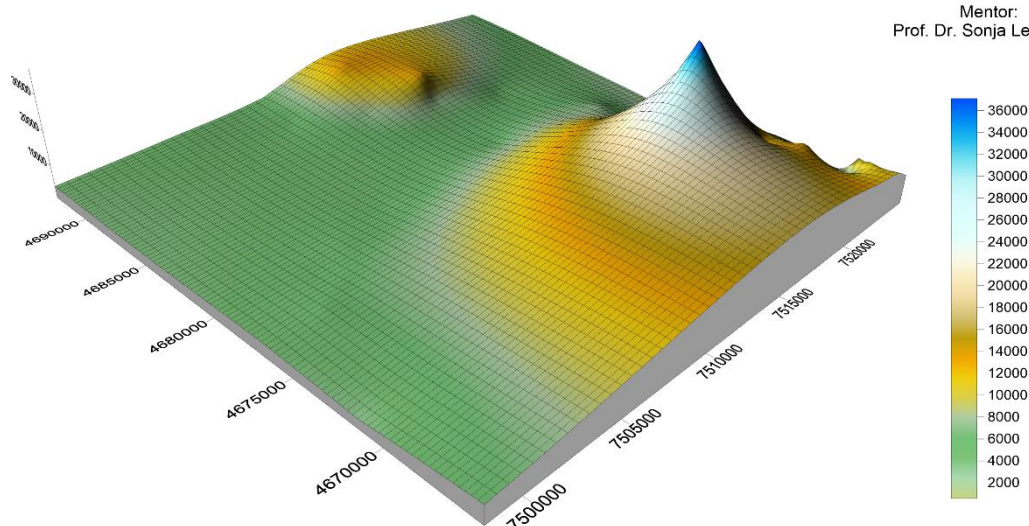
Слика 71. Регионалната дистрибуција на манган (Mn) во примероците на вода јасно укажува на просторна разновидност низ истражуваната област. Додека пониските вредности преовладуваат на други локации, повисоките концентрации се забележани во локализираните зони, што укажува на комбинираното влијание на потенцијалните локализирани антропогени влезови и природните геохемиски процеси.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Na IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 72. Просторна дистрибуција на Na во вода

Figure. 72. Spatial distribution of Na in Water

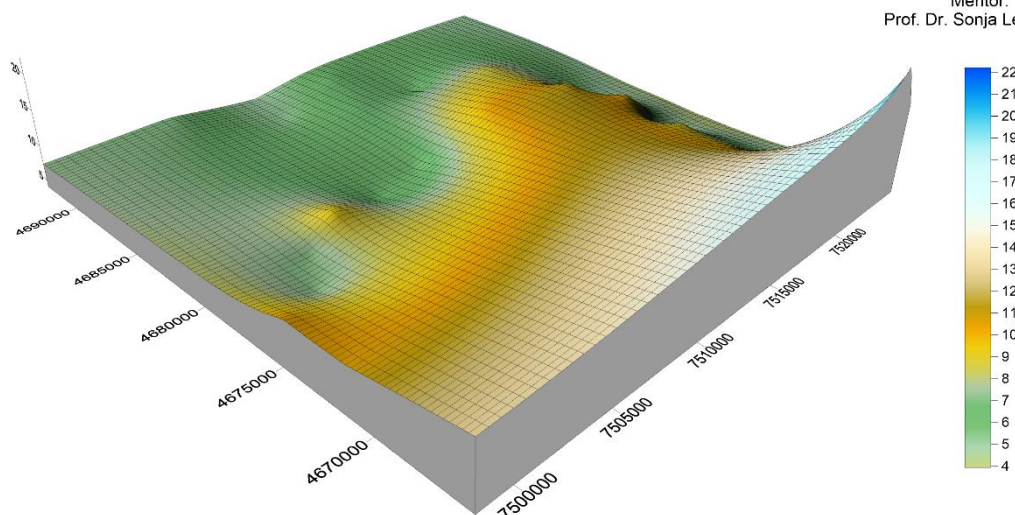
Слика 72 ја покажува просторната дистрибуција на натриум (Na) во примероците на вода, откривајќи изразена просторна варијабилност низ областа на проучување. Додека пониските нивоа преовладуваат на други локации, повисоките концентрации се концентрирани во одредени зони, што укажува на влијанието на хидролошките процеси и геолошката позадина, со потенцијални локализирани антропогени придонеси.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Ni IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 73. Просторна дистрибуција на Ni во вода

Figure. 73. Spatial distribution of Ni in Water

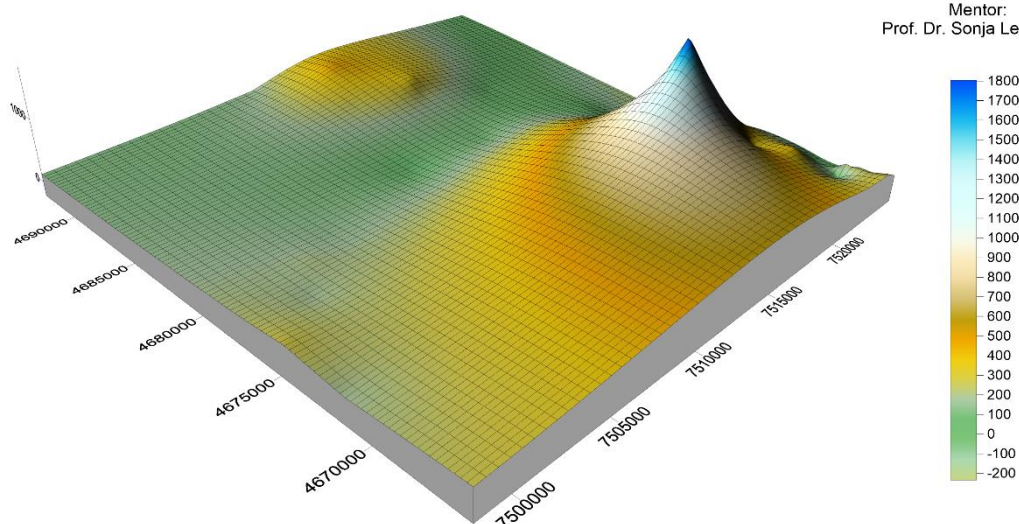
Регионалната дистрибуција на Ni во примероците на вода е прикажана на слика 73, која покажува прогресивен градиент низ истражуваниот регион. Ниските до умерени концентрации (зелено-жолти тонови) ги опишуваат повеќето локации, иако дискретните зони (светло сини дамки) имаат малку зголемени вредности, што укажува на потенцијални мали влезови од геолошки или антропогени извори. Наместо сериозно загадување од точка-извор, непречената транзиција помеѓу зоните укажува на дисперзија долж речниот систем. Генерално, дистрибуцијата на Ni е резултат и на ограничените локализирани влијанија и на природните позадински услови.

SPATIAL DISTRIBUTION OF P IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 74. Просторна дистрибуција на P во вода

Figure. 74. Spatial distribution of P in Water

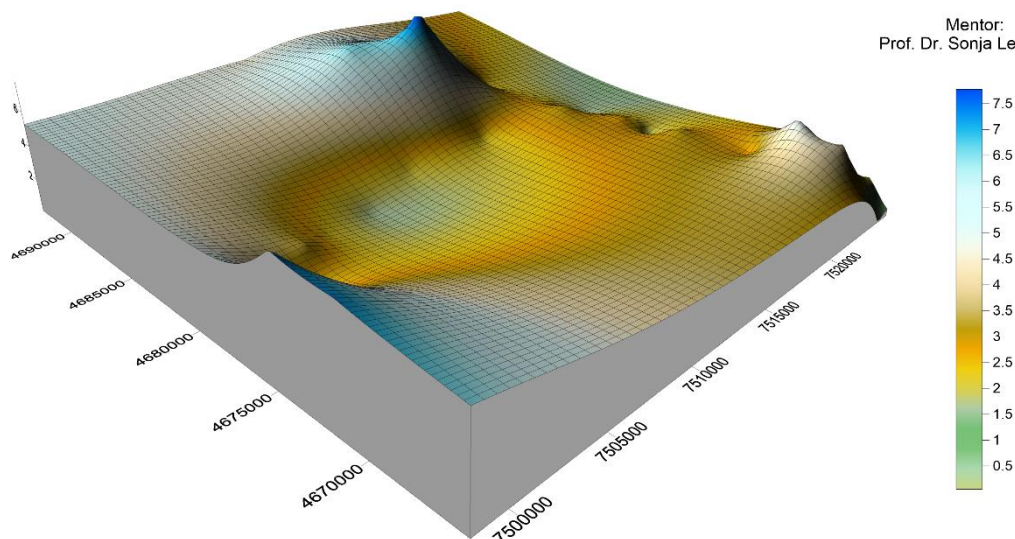
Слика 74. Регионалната дистрибуција на фосфор (P) во примероците на вода, покажувајќи јасна просторна разновидност низ истражуваниот регион. Додека пониските вредности доминираат на други места, повисоки концентрации се забележани во некои зони, што укажува на влијанието и на природните процеси и на можните човечки инпути, особено од површинското истекување и земјоделските активности.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Pb IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova

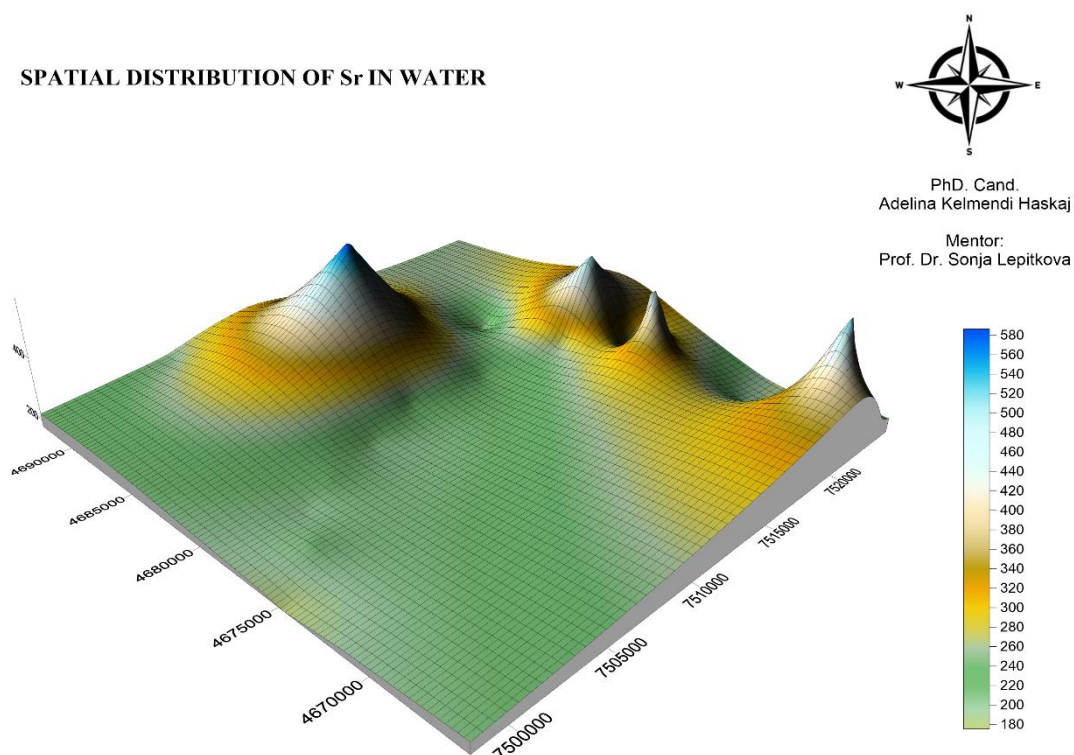


Слика. 75. Просторна дистрибуција на Pb во вода

Figure. 75. Spatial distribution of Pb in Water

Просторната дистрибуција на олово во примероците на вода е прикажана на Сликата 75, која прикажува хетерогена шема со јасни локализирани врвови. Повисоките концентрации (сини зони) се очигледно концентрирани во одредени региони, што укажува на можна точката контаминација од урбаните истекувања или индустриските испуштања. Позадинските услови се означени со умерени до пониски вредности (жолто-зелени тонови) во поголемиот дел од испитуваниот регион. Ограничената дисперзија и локализираната контаминација се нагласени со остриот контраст помеѓу високите и ниските зони. Генерално, дистрибуцијата на Pb во некои области на речниот систем е значително под влијание на човековата активност.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Sr IN WATER



Слика. 76. Просторна дистрибуција на Sr во вода

Figure. 76. Spatial distribution of Sr in Water

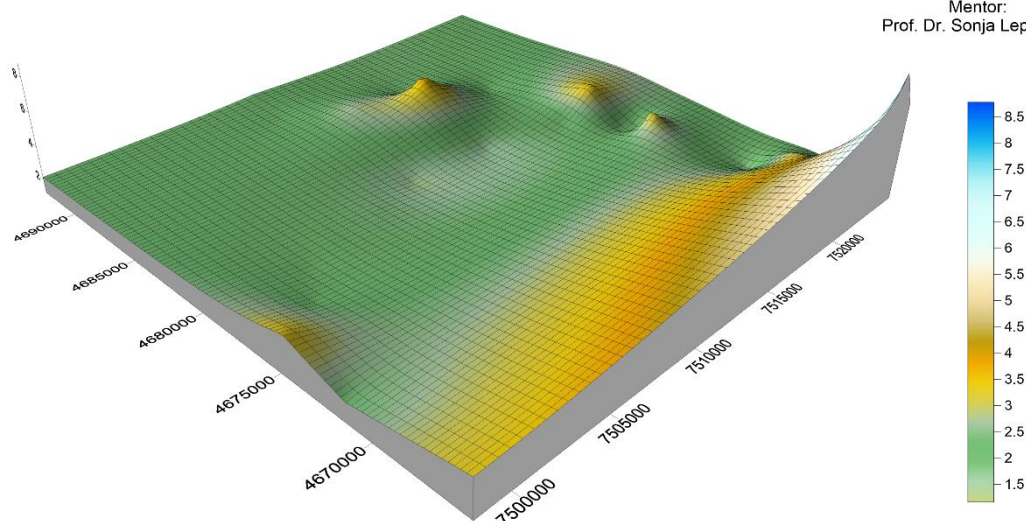
Слика 76 ја прикажува регионалната дистрибуција на стронциум (Sr) во примероците на вода, што јасно укажува на просторна разновидност низ истражуваната област. Одредени зони покажуваат повисоки концентрации, додека пониските вредности доминираат на други места. Ова е показател за влијанието на локалните хидрохемиски услови и геолошката позадина, особено карбонатната литологија.

SPATIAL DISTRIBUTION OF V IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 77. Просторна дистрибуција на V во Вода

Figure. 77. Spatial distribution of V in Water

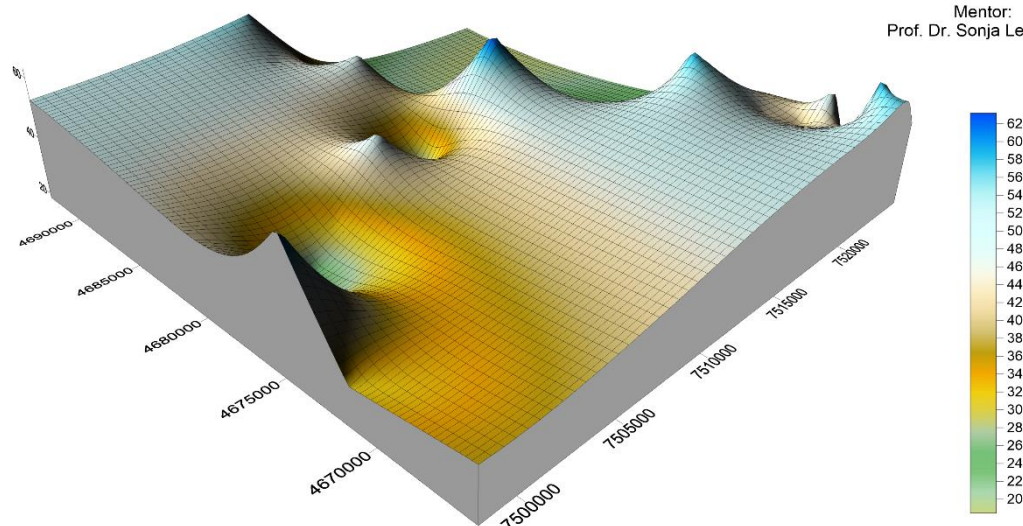
Просторната дистрибуција на ванадиум (V) во водата долж реката Лепенец е прикажана на сликата 77, која истакнува разновидна шема низ истражувачкиот регион. Нагорниот дел покажува помали концентрации, што укажува на доминантна геогенска контрола. Локализирани врвови се појавуваат во регионот на среден тек, што укажува на влијанието на земјоделската и урбаната активност. Има некои високи зони и умерени флуктуации во низводните делови. Овие жаришта покажуваат дека V е под влијание на локализирани влезови наместо да биде рамномерно распределен. Со оглед на сите нешта, моделот е резултат и на вештачки и на природни фактори на позадина долж реката.

SPATIAL DISTRIBUTION OF Zn IN WATER



PhD. Cand.
Adelina Kelmendi Haskaj

Mentor:
Prof. Dr. Sonja Lepitkova



Слика. 78. Просторна дистрибуција на Zn во вода

Figure. 78. Spatial distribution of Zn in Water

Слика 78 ја прикажува регионалната дистрибуција на цинк (Zn) во примероците на вода, што покажува забележлива просторна разновидност низ истражуваната област. Додека пониските вредности преовладуваат на други локации, зголемени концентрации се забележани во голем број изолирани зони, што укажува на ефектот и на природните процеси и на можните антропогени извори, вклучувајќи урбани и индустриски активности.

6.ДИСКУСИЈА

Врз основа на резултатите од надолжниот хидрохемиски профил на реката Лепенец, забележуваме постепен премин од главно литогенски контролирани возводни услови кон поголема варијабилност во низводните делови под влијание на урбаните и индустриските активности. Примероците од горниот тек (1-8), кои се наоѓаат во планинските предели кај Штерпце, покажуваат мала просторна хетерогеност и релативно ниски концентрации на метали во трагови. Нивоата на металите Fe и Mn се сè уште умерени (Mn обично е помало од 35 µg/L), а нивоата на Cd се помеѓу 0,14 и 0,29 µg/L. Процесите на карбонатна ерозија и интеракција вода-карпа кои се карактеристични за басените во кои доминира карбонатната литологија се рефлектираат во благо алкална pH вредност и умерена електрична спроводливост. Овие резултати имплицираат дека горниот слив е под задоволителна геогенска контрола со мало антропогено нарушување. Возводните примероци (1-8) покажуваат релативно пониски коефициенти на варијација (Табела 2) покрај релативно ниските концентрации на метали во трагови, што укажува на стабилни хидрохемиски услови и минимални надворешни нарушувања. Како што гледаме, во горниот слив доминираат природни литолошки процеси со малку антропогени промени. Во средното подрачје кај градот Урошевац има јасни покачувања на Fe, Mn и фосфор. Оттука, примерокот 13 има поголеми нивоа на фосфор (464,75 µg/L), додека примероците 14 и 15 имаат повисоки нивоа на Mn (87,97 и 67,37 µg/L, поточно). Концентрациите на Fe во примероците 11-15 достигнуваат до 272,05 µg/L. Кумулативните инпути од површинскиот истек, земјоделските површини и урбаното истекување се одговорни за овие високи количини. Во системите на балканските реки погодени од комбинација на антропогени и литогени влијанија, слични трендови на збогатување се документирани во урбаната средина (Dimitrova et al., 2015; Malsiu et al., 2020). Концентрациите сè уште се под здравствените упатства на СЗО (WHO, 2017).

Сепак, регионалното моделирање покажува дека антропогениот придонес се зголемува во споредба со основните услови. Показателите за поголема варијабилност (CV, искривување и куртоза) претставени во Табела 2 се во

корелација со високи концентрации на метали како Fe, Mn и P во примероците 11-15, што покажува дека локациите за земање примероци во средината придонесуваат непропорционално на севкупната варијабилност на сливот. Така, наместо постојано загадување низ речниот систем, оваа статистичка структура поддржува локализирано збогатување.

Понатаму низводно кон зоната Качаник, промените се позабележителни. Примерокот 16 покажува зголемени нивоа на Mn (145,86 µg/L), Fe (324,76 µg/L) и Cd (1,16 µg/L). Mn надминува 100 µg/L, а Fe ја надминува препорачаната граница од 300 µg/L (C3O, 2017), во примерокот 16. Ова надминување покажува колку се ранливи низводните области и на идни антропогени влезови и на мобилизација контролирана од редокс-процеси. Примероците 19 и 21 покажуваат зголемена содржина на Mg и Sr, додека примерокот 17 покажува зголемен Sr (594,47 µg/L). Процесите на мобилизација контролирани со редокс, особено во ситуации на нарушување на седиментот или променливо снабдување со кислород, може да придонесат за поголема содржина на Fe и Mn (Appelo & Postma, 2004).

Редуктивното растворање на оксидите на Fe-Mn под различни нивоа на кислород, особено на локациите за земање примероци со побавен низводен тек, исто така може да биде причина за високи концентрации на Fe и Mn. Близината на инфраструктурата и заедниците, сепак, ја зголемува можноста дека локализираните антропогени влезови се исто така одговорни за забележаната флукуација. Низводниот дел блиску до Хани и Елезит, регион обележан со индустриска активност, вклучително и производство на цемент и зголемен градски притисок, има најзабележителни просторни неправилности. Во Косово, особено во сливот на езерото Бадовци, истражувачите исто така документираа слични трендови на збогатување со метали во трагови во површинските води под влијание на урбаните и индустриските активности (Malsiu et al., 2020). Примерокот 22 има невообичаено високи нивоа на фосфор (1874,84 µg/L) и Mn (352,97 µg/L). Примерокот 32 имаше најголема концентрација на Ni (22,47 µg/L) и највисока концентрација на Fe (624,3 µg/L), што е повеќе од двојно над препорачаната вредност (C3O, 2017). Примероците 24 и 25 покажуваат вредности на Mn над 100 µg/L, додека Примерокот 29 покажува прекумерно Cd (0,83 µg/L). Локализираното збогатување е прикажано со овие вредности низводно, кои се значително поголеми од концентрациите нагоре.

Групирањето на зголемени концентрации на Mn, Fe и P блиску до индустриските и урбанизираните зони укажува на изразен антропоген притисок врз природната геогена позадина, дури и ако ниту еден од испитуваните метали не е над здравствените граници на СЗО за As, Cd, Pb, Ni и Cr (WHO, 2017). Речните системи под влијание на индустриската активност покажаа споредливи трендови на збогатување низводно (Dimitrova et al., 2015).

Мултиваријантната структура видена во PCA (слика 12), каде што примероците 22 и 32 се проектирани во насока на оптоварувањата на Fe и Ni, е конзистентна со групирањето на големи количини на Mn, Fe, Ni и P. Ова покажува дека жариштата низводно не се случајни аномалии, туку статистички поддржани области за збогатување. Додека PC2, кој се карактеризира со оптоварувања на Fe-Pb, може да укаже на редокс-контролирани процеси и растворање на минерали, PC1, во кој доминираат асоцијациите на Ni-Zn-Cu, веројатно укажува на мешани геогенско-антропогени влезови поврзани со урбаното истекување и активностите низводно. Овој приказ ја поддржува шемата за надолжно збогатување прикажана во примероците 16, 22 и 32 и е во согласност со структурата на корелација на Пирсон (Табела 3). Примерокот 33 покажува посебна хидрохемиска варијација, со најголема концентрација на Cd (1,51 µg/L) и екстремно ниски вредности на Ca, Na и Mg. Оваа шема укажува на ограничена хидрохемиска аномалија која може да биде предизвикана од изолиран антропоген извор, испуштање на подземни води или мала притока. Таа се разликува од општиот надолжен тренд на реката поради нејзиниот уникатен состав.

Целокупното загадување со тешки метали е ниско, како што е наведено од пресметаниот Индекс на загадување со тешки метали (HPI = 23), кој сè уште е значително под клучниот праг од 100 (Prasad & Bose, 2001).

Сепак, клучно е да се нагласи дека додека HPI се пресметува со помош на средни концентрации, може да ги прикрие локализираните врвни вредности пронајдени во одредени низводно примероци, како Fe во примерокот 32 и Mn во примерокот 22. Ова нагласува како интегрираните индекси и просторно решената анализа мора да се комбинираат.

Набљудуваните надолжни движења на елементите во трагови во реката Лепенец се дополнително поддржани со карти на просторна дистрибуција (3D модели на интерполација) покрај статистичката и индексирана евалуација. Хетерогената дистрибуција на концентрациите на елементите низ целата област на проучување е опширно докажана со овие визуелни помагала. Доминацијата на геогените процеси ја потврдуваат и 3D-површините, кои покажуваат дека деловите нагоре често се карактеризираат со пониски и подеднакви концентрации.

Од друга страна, антропогените инпути како што се урбаните истекувања, земјоделските практики и индустриските испуштања се евидентни во средното и низводните региони, кои покажуваат изолирани врвови и неправилни обрасци.

Слично на тоа, вредностите на металниот Индекс (MI) на сите испитани елементи под единството го потврдуваат фактот дека средните концентрации не ги надминале референтните граници. Додека As, Cd, Pb, Ni и Cr беа оценети во согласност со здравствените стандарди на СЗО, референтните вредности за елементи како Li, Sr и V беа земени од литературата затоа што не беа достапни официјалните вредности на упатствата засновани на здравствените критериуми на СЗО (WHO, 2017). Во сликот на реката Лепенец, природните литолошки процеси доминираат во хемијата на водата, особено во горните области, што се гледа од целокупната географска дистрибуција на елементи во трагови.

Сепак, локализираното збогатување пронајдено во примероците 16, 22 и 32 сугерира дека има забележливо човечко влијание во урбаните и индустриските области низводно. Дури и ако контаминацијата на скалата на сликот е сè уште минимална, варијабилноста специфична за локацијата го нагласува значењето на тековниот мониторинг, особено во близина на индустриските зони како Хани и Елезит. Темелна хидрохемиска рамка за реката Лепенец е произведена со комбинирање на надолжните трендови, описна статистика (Табела 2), корелациска структура (Табела 3), интерпретација на PCA (Слика 12) и индекси на загадување (Табели 4 и 5). Новите шеми на збогатување низводно покажуваат растечки антропоген притисок, што бара превентивно и тековно следење на животната средина, дури и додека природната литолошка позадина сè уште преовладува.

Низводниот дел на реката Лепенец е чувствителен на кумулативни антропогени влезови под инаку претежно геогени позадински услови, како што е прикажано со оваа надолжна геохемиска разлика.

За да се проценат меѓумедијалните геохемиски врски во рамките на реката Лепенец, набљудуваните надолжни обрасци на збогатување дополнително ќе се анализираат во врска со податоците за седиментот и мовот. Комбинираните ефекти од литолошката позадина, динамиката на транспорт на седимент и надредените човечки влијанија се рефлектираат во геохемискиот состав на седиментите од реката Лепенец. Бидејќи речните седименти ги интегрираат влезовите со текот на времето преку ерозија, транспорт, таложење и постседиментациски процеси, тие најчесто се сметаат за долгорочни резервоари на тешки метали (Förstner & Wittmann, 2012). Седиментите ефикасно ги апсорбираат и задржуваат елементите во трагови поради нивната висока површина, минералошки состав и интеракција со Fe-Mn оксихидроксидите и органската материја (Tessier & Campbell, 1987).

Како резултат на тоа, анализата на седиментот дава солидна основа за проценка на сегашното и историското загадување во речните сливови. Врз основа на описната статистичка студија, литогената контрола има главна улога во контролата врз составот на седиментот. Со средна вредност од 1,60% и релативно ниска варијабилност ($CV = 19,9\%$), концентрациите на алуминиум варираа од 0,62% до 2,1%, што укажува на постојан придонес од силикатни минерали.

Слично на тоа, конзервативната литогена природа на железото беше потврдена со неговата релативно ниска варијабилност ($CV = 12,4\%$) и опсегот од 1,3% до 3,48% (просечно 2,97%). Овие трендови се усогласуваат со претходните студии за седимент спроведени во Косово и блиските балкански области, каде што Al и Fe служат како доверливи маркери на природната минералошка позадина (Gashi et al., 2009; Zhang et al., 2011; Bačeva et al., 2014).

Од друга страна, со CV вредности од 79,6% и 85,9%, соодветно, калциумот и стронциумот покажуваат најголема регионална варијабилност меѓу главните елементи. Sr се движеше од 28,7 до 289 mg/kg, додека калциумот се движеше од 0,64% до 12,7%.

Како што може да се види, оваа значајна хетерогеност е резултат и од дискретните процеси на таложење и од разновидна карбонатна литологија на реката. Слични корелации на Sr-карбонат се пронајдени и во регионалните обрасци на седиментите на потокот (Halamić et al., 2001), што ѝ дава доверба на идејата дека геолошките процеси се главната причина за нивната варијабилност. Меѓу металите во трагови, никелот јасно се издвојува како доминантен загадувач. Концентрациите на никел се движеа од 12,3 до 355 mg/kg, со средна вредност од 129,7 mg/kg и висока варијабилност ($CV \approx 58,4\%$).

Резултатите за факторот на загадување (CF) за Ni се движеа од 1,27 до 16,90, при што некои низводно локации (S26-S31) го надминуваат прагот на сериозно загадување ($CF > 8$), според Carballeira, (2001). Во меѓувреме, индексот на деакумулација (Igeo) достигна максимални вредности од 3,36 во S27 и 3,10 во S31, што одговара на високо загадени седименти (Müller, 1969). Така, конзистентноста помеѓу резултатите од CF и Igeo го потврдува никелот како главен придонесувач за контаминација со седименти во реката Лепенец. Ултрабазичните и мафичните геолошки формации, кои се природно богати со никел и хром, се карактеризираат со високи нивоа на Ni (Bačeva et al., 2014). Сепак, пријавените концентрации можеби не се целосно објаснети само со литологија, со оглед на степенот на збогатување и просторното групирање во средниот и долниот дел. Слични обрасци на збогатување се забележани во реката погодена од рудниците во Косово (Kastrati et al., 2021; Malsiu et al., 2020), што сугерира дека антропогеното влијание на нивоата на природна позадина веројатно ќе се појави во некои области на реката Лепенец.

Во однос на варијацијата, концентрациите на хром се движеа од 13 до 180 mg/kg (просечно 84,8 mg/kg; $CV \approx 44,4\%$). Како што може да се види од резултатите, позитивните вредности до 0,91 на пониските локации укажуваат на умерено локализирано збогатување, иако повеќето од вредностите на Igeo за Cr лежат во класификациите со ниска контаминација.

Додека резултатите од PCA ја потврдуваат блиската врска помеѓу Ni и Cr, ова докажува дека овие елементи покажуваат висока акумулација, што укажува на заедничка литолошка контрола и евентуално заеднички транспортни механизми. Од статистичката табела забележуваме дека бакарот е присутен со средна

вредност од 43,7 mg/kg и значителен степен на варијабилност ($CV = 46,9\%$), а исто така и вредностите на бакар се движат од 14,7 до 124 mg/kg. Во примерокот 13, највисоката вредност на CF за Cu беше 7,29, што укажува на умерена до тешка локализирана контаминација.

Наместо рамномерна распределба, збогатувањето на типот на топлина се потврдува со позитивната искривност (2.545) и високата куртоза (7.56). Бакарот може да има мешано литогенско-антропогено потекло поради неговата значајна поврзаност со органската материја и оксидите на Fe-Mn (Förstner & Wittmann, 2012; Tessier & Campbell, 1987). Слични обрасци на збогатување на Cu се забележани и во седиментите на Југоисточна Европа погодени од рударството и урбанизацијата (Vidmar et al., 2017). Концентрациите на кадмиум беа 0,15 до 0,5 mg/kg (просечно 0,25 mg/kg; $CV = 31\%$); сепак, резултатите од Igeo беа главно негативни, што укажува на незагадени средини. Оловото покажа вредности на CF блиску до единството и се движеше од 17,3 до 34,2 mg/kg (просечно 27,7 mg/kg), што укажува на мало збогатување во споредба со позадината. Концентрациите на цинк (35,5-102 mg/kg; просечно 79,8 mg/kg) исто така останаа во опсегот на ниска контаминација. Овие резултати сугерираат дека Cd, Pb и Zn не претставуваат доминантни загадувачи низ сливот во седиментите на Лепенец, иако може да дојде до мало локализирано збогатување. Целокупната анализа на контаминација на ниво на локацијата е обезбедена со Индексот на оптоварување на загадувачи (PLI), кој го вклучува комбинираното влијание на металите во трагови. Резултатите од PLI се движеа од 0,75 (S1) до 2,87 (S27), со вредност на површината на PLI од 2,03 и средна вредност од приближно 1,77. Повеќето локации покажуваат кумулативна контаминација, особено во средните и долните делови, што е потврдено со распространетоста на $PLI > 1$. Мултипликативниот аспект на индексот се рефлектира во поголемата вредност на PLI во споредба со аритметичката средина, што ги истакнува жариштата со високи вредности на CF (Pejman et al., 2015). Извонредниот степен на усогласеност помеѓу резултатите од PLI и CF нагласува како никелот има значително влијание врз севкупните модели на контаминација.

Мултиваријантната анализа (PCA) ги прави односите со изворот уште појасни. $PC1 = 38,4\%$ и $PC2 = 22,3\%$, првите две главни компоненти учествуваат со 60,7% од вкупната варијација (Слика 14). На местото со ултрабазичната литологија,

значајното кластерирање и долгите Ni-Cr-Co вектори ја потврдуваат нивната истакната позиција во геохемијата на седиментот и сугерираат заедничка контролна причина. Шемите на просторно збогатување се потврдени со понатамошните низводни проекции кон овие вектори, што соодветствува со повисоки вредности на CF и Igeo. Од друга страна, Al, Fe, Mn и V се поврзани со литогената матрица и се акумулираат независно. Додека Pb и Cd имаат различни ориентации, што укажува на геохемиски промени и можни антропогени влезови. Процесите на кумулативниот транспорт на седимент се одговорни за интензивирање на вредностите на контаминација низводно. Во депонираните области со пониска енергија, каде што металите поврзани со глинените минерали и оксидите на Fe-Mn се преференцијално зачувани, обично се концентрираат фините честички транспортирани од горните региони (Tessier & Campbell, 1987). Така, ремобилизацијата на контаминирани седименти може привремено да ги зголеми концентрациите на метали во водната колона за време на настани со висок проток, создавајќи еколошки ризик (Förstner & Wittmann, 2012).

Севкупно, од интегрираната анализа на описна статистика, CF, PLI, Igeo и PCA, гледаме дека никелот постојано е идентификуван како главен загадувач во седиментите на реката Лепенец. Иако составот на најголемиот дел од седиментот главно се одредува со природна литологија, локализираните антропогени влијанија сепак го зголемуваат збогатувањето со метали во одредени сегменти на реката.

Затоа, за да се проценат долгорочните еколошки ефекти на тешките метали поврзани со седиментот во сливот, управувањето со жариштата и континуираното следење се од суштинско значење, како што се гледа од регионалната варијабилност забележана во сите индекси. Збогатувањето на никел, особено, носи значителни еколошки ризици. Високите концентрации на Ni (до 355 mg/kg) и високите вредности на CF (до 16,90) и Igeo (до 3,36) сугерираат дека нивоата на природна позадина се значително надминати во некои области, дури и ако се чини дека голема компонента на Ni е литогенски контролирана.

Високите нивоа на никел поврзан со седиментот може да станат достапни под променливи физичко-хемиски услови, како што се пад на pH или промени на

редокс, дури и кога потекнуваат од ултрабазни наслаги (Tessier & Campbell, 1987). За време на епизоди со висок проток, ситнозрнестите седиментни фракции побогати со Ni, Cr и Cu може да се ремобилизираат, зголемувајќи ја изложеноста на бентосни суштества и и да преминат во водниот синџир на исхрана (Förstner & Wittmann, 2012). Повисоките индекси на контаминација се просторно групирани во средниот и низводниот тек, што укажува на кумулативно оптоварување долж текот на реката што може да биде под влијание на транспортот, урбаното истекување и наследниот притисок на рударството во сливот. Дури и додека поголемиот дел од другите метали Cd, Pb и Zn остануваат во групи со мала до умерена контаминација, нивното комбинирано присуство може да има синергистички или кумулативни еколошки последици.

Како резултат на тоа, седиментите на реката Лепенец не можат да се сметаат за рамномерно чисти; Наместо тоа, тие одразуваат систем под умерен, но просторно хетероген метален притисок, каде специфичните жаришта бараат посебен мониторинг. За правилно квантифицирање на подвижноста на металите и долгорочната еколошка опасност во сливот, се советуваат студии за фракционирање, сезонски проценки и континуиран мониторинг на седиментот.

Студијата за седимент не ги опфаќа целосно атмосферските и неодамнешните површински влезови на тешки метали, дури и додека фрла светлина врз долгорочните процеси на акумулација и таложење во рамките на реката Лепенец. Комбинираните геохемики сигнали управувани од литологија и кумулативно антропогено оптоварување во текот на времето најмногу се рефлектираат во седименти.

Сепак, мора да се испитаат дополнителни еколошки прегради за да се добие подобро разбирање на моменталната динамика на таложење на метали и можните континуирани извори на емисија. Бидејќи мововите се екстремно подложни на атмосферско таложење и можат да претставуваат неодамнешни и дифузни метални влезови кои можеби сè уште не се целосно евидентирани во седиментите, биомониторирањето на мов обезбедува важна гледна точка во овој поглед. Како резултат на тоа, биомониторингот на мов е интензивно користен во екстензивни европски проекти за мониторинг за да се проценат временските и регионалните обрасци на атмосферското загадување со метали. Резултатите од

испитувањето на примероците од мов во сливот на реката Лепенец укажуваат дека акумулацијата и просторната дистрибуција на елементите што се испитуваат се значително под влијание и на природните влијанија на позадината и на потенцијалните антропогени влијанија кои влијаат на истражуваната област.

Податоците во Табела 9 покажуваат дека нивоата на главните и елементите во трагови во примероците од мов се сосема различни. Главните елементи како Са, К и Mg имаат многу повисоки просечни количини во споредба со металите во трагови. Овие главни елементи главно доаѓаат од честички на почвата и прашина од минерали. Главните елементи како Са, К и Mg покажуваат значително повисоки средни концентрации за разлика од металите во трагови. Вообичаено, литогените извори ги добиваат овие елементи првенствено од честичките на почвата и таложењето на минералната прашина. Нивната релативно хомогена дистрибуција низ истражуваниот регион е индицирана со нивните релативно умерени коефициенти на варијација. Слични трендови се забележани во некои европски истражувања за биомониторинг на мов, каде природното движење на воздушната прашина и геолошката позадина примарно ги регулираат макроелементите (Harmens et al., 2015a; Lazo et al., 2019).

Од друга страна, некои од елементите во трагови покажуваат значително поголема регионална варијабилност. Исклучително високи коефициенти на варијација беа прикажани за Ni (CV = 90,2%), Fe (CV = 75,6%), Ba (CV = 66,8%), Na (CV = 62,8%) и Sr (CV = 56,9%). Така, оваа висока варијабилност обично сугерира постоење на различни механизми за таложење на атмосферата или локализирани извори на емисија.

Според Balabanova et al. (2014) and Barandovski et al. (2013), Елементите со високи коефициенти на варијација во студиите за биомониторинг на мов често укажуваат на антропогено влијание или специфични локални извори на емисија, како што се индустриски активности, сообраќајни емисии или повторно суспендирање на контаминирана прашина. Помеѓу сите истражувани елементи, никелот покажува најголема просторна варијабилност, што покажува дека локалните извори на емисија влијаат на неговото таложење во атмосферата.

Високите концентрации на никел често се поврзуваат со индустриските процеси, активностите за обработка на метали и согорувањето на горивото (Demková et al., 2017; Urošević et al., 2023).

Според тоа, хетерогената дистрибуција на Ni, забележана во оваа студија, укажува дека локалните антропогени влезови може да придонесат за неговото атмосферско таложење во рамките на реката Лепенец. Статистичката дистрибуција на многу елементи дополнително ја поддржува оваа интерпретација. За Ni, Na и Sr, позитивните вредности на искривување покажуваат дека некои места за земање примероци имаат концентрации значително повисоки од општата регионална позадина. Податоците за животната средина под влијание на локалните извори на загадување често покажуваат таква искривена распределба (Reimann & Garrett, 2005). Постоенето на екстремни вредности е индицирано со невообичаено високите вредности на искривување и куртоза за Na, што може да ги одрази епизодните настани на таложење или специфичните фактори на околината на локацијата кои промовираат акумулација на натриум.

Спротивно на тоа, елементите како As, Cd, Co, V и Zn покажуваат вредности на искривување близу до нула, негативна куртоза и средни вредности кои се доста блиску до нивните средни концентрации. Овие статистички карактеристики укажуваат на релативно симетрична дистрибуција без очигледни оддалечени. Овие обрасци може да укажуваат на регионални извори на позадина, наместо на специфични жаришта на емисии и имплицираат релативно стабилно атмосферско таложење над истражуваниот регион. Дополнително разбирање на врските помеѓу елементите што се предмет на истражување и нивните можни извори може да се добие преку корелациона анализа. Силните позитивни корелации помеѓу голем број елементи во трагови, особено Cd–Zn, Cd–Co, Co–Cr, Cr–Zn, As–Zn и Cr–Pb, се прикажани со коефициентите на корелација на Пирсон прикажани во Табела 10. Силните позитивни корелации помеѓу елементите обично укажуваат на заеднички патишта за воздушен транспорт или слични извори на емисија (Harmens et al., 2015; Zechmeister et al., 2004).

Блиска геохемиска врска помеѓу Cd и Zn се сугерира со нивната исклучително висока корелација ($r = 0,998$). Овие компоненти често се поврзани со процесите

на согорување, сообраќајот и индустриските загадувачи (Harmens et al., 2015). Слично на тоа, значајната корелација помеѓу Cd, Co и Cr сугерира дека овие метали може да потекнуваат од слични извори на емисија.

Во меѓувреме, арсенот има значителни асоцијации со речиси секој микроелемент кој бил анализиран, вклучувајќи ги и Cd, Co, Cr, Mn, Pb, Sr, V и Zn. Ова сугерира дека наместо да делува како посебен загадувач, арсенот се однесува како компонента на полиметален однос. Студиите за биомониторинг на мов во други европски региони открија слични полиметални асоцијации, особено на места погодени од металогени формации или минати рударски активности (Pačarizi et al., 2023; Sopaj et al., 2022).

Понатаму, металите како што се олово и цинк покажуваат високи корелации, што е во согласност со многу студии за загадувањето на воздухот. Според Harmens et al. (2015) и Zechmeister et al. (2004), и двете соединенија често се поврзуваат со согорувањето на фосилните горива, индустриските процеси и сообраќајот

Анализата на главни компоненти (PCA) беше користена за да се утврдат примарните фактори кои влијаат на дистрибуцијата на елементите во примероците од мов и да се направи разлика помеѓу можните антропогени и природни извори. Просторната дистрибуција на примероците од мов и корелациите помеѓу елементите во трагови се јасно визуелизирани со PCA биплотот (Слика 15). Значајната доминација на PC1 (80,4%) над PC2 (13,6%) сугерира дека варијабилноста на металите во трагови во областа на истражување е во голема мера контролирана од еден главен фактор, при што втората компонента претставува секундарни влијанија. Pb, As, Cd и Cr покажуваат споредливи векторски ориентации, што укажува на заеднички извор, а постои и различен кластер на елементи долж PC1. Антропогени атмосферски влезови, вклучувајќи ги емисиите во сообраќајот и активностите поврзани со урбаните средини долж коридорот на реката Лепенец, обично се поврзани со оваа врска (Harmens et al., 2010; Šajin et al., 2024). Порамнувањето на овие елементи сугерира дека таложењето на воздухот значително придонесува за нивната акумулација во примероците од мов. Некои елементи како што се Ni, V и Zn се групирани по споредливи векторски насоки, што покажува дека овие

метали може да потекнуваат од слични извори и имаат слични модели на акумулација.

Од друга страна, елементите како Ni, Mn и V имаат различно геохемиско однесување бидејќи се ориентирани кон негативната насока на PC2 и позитивниот PC1. Оваа шема, која е поврзана со геолошката позадина на истражувачкото подрачје и природната минерална прашина, укажува на литогено потекло. Природните процеси како атмосферските влијанија и ресуспензијата на почвата имаат влијание врз нивната дисперзија. Дополнително, Fe и Cu покажуваат јасна ориентација по PC2, што укажува на делумно одвојување од литогени и антропогени групи. Ова може да укаже на мешано потекло, во кое влијание имаат локалните фактори на животната средина и природните минерални честички.

Генерално, резултатите од PCA покажуваат дека и природните геогени влезови и антропогеното атмосферско загадување влијаат на дистрибуцијата на метали во трагови во примероците од мов. Додека PC2 претставува заднински геолошки придонес, големата доминација на PC1 го нагласува значењето на човековата активност. Веродостојноста на мововите како корисни биомонитори за проценка на атмосферското загадување со метали во истражуваното подрачје на реката Лепенец се потврдува со овие резултати.

Дополнителни детали за нивото на збогатување на специфични елементи во однос на концентрациите во позадина може да се добијат преку анализа на факторот на загадување (CF). Норвешките позадински вредности беа користени за да се утврдат вредностите на CF, кои често се користат како референтни вредности во биомониторинг студиите на европскиот мов, бидејќи тие претставуваат релативно незагадени атмосферски услови (Harmens et al., 2015). Резултатите покажуваат дека литогените елементи како Ca, Mg, K и Na обично имаат вредности на CF под 1, што покажува дека таложението на минерална прашина и природната геолошка позадина главно ги регулираат нивните концентрации (Табела 11). Овие резултати се во согласност со геолошките својства на реката Лепенец, каде честичките од почвата и карбонатните наслаги се важни природни извори на атмосферски материјал. Од друга страна, вредностите на CF за некои елементи во трагови се значително

повисоки. Утврдено е дека Cd и Pb имаат многу високи фактори на контаминација, при што вредностите на CF често го надминуваат прагот за екстремно висока контаминација според класификацијата на (Hakanson, 1980). Овие високи нивоа на збогатување јасно укажуваат на човечко мешање. Оловото често се поврзува со сообраќајните емисии и индустриската активност, но кадмиумот обично се поврзува со индустриските емисии, преработката на метали и согорувањето на фосилните горива. Постојано високи вредности на CF за овие елементи беа забележани на неколку места за земање примероци, што укажува на значително атмосферско збогатување од антропогени извори. Покрај тоа, никелот покажува покачени вредности на CF на голем број места за земање примероци, што укажува на антропогено збогатување.

Сепак, Ni може да дојде и од природни геолошки извори и од индустриски процеси. Така, мешаното потекло кое вклучува придонеси во природната позадина и антропогени емисии е предложено од средните нивоа на контаминација пронајдени во ова истражување.

Целокупното ниво на загаденост на воздухот во истражуваната област беше оценето со користење на Индексот на оптоварување со загадување (PLI). Вредностите на PLI се движеа од 0,38 до 1,14 со просек од приближно 0,80 кога беа земени предвид сите испитани компоненти. Овие бројки покажуваат дека целокупното загадување на животната средина е често ниско до умерено. Сепак, резултатите покажуваат многу повисоки вредности, кои се движат од 1,50 до 8,34, со просек од приближно 4,90, кога PLI се пресметува користејќи само потенцијално штетни елементи во трагови. Во овој случај, вредностите на PLI поголеми од 1 се присутни на секое место за следење, што укажува на широко распространета атмосферска контаминација со метали во трагови (Fernández et al., 2007; Harmens et al., 2015; Zechmeister et al., 2004).

Така, примероците 19 и 20 имаа највисоки вредности на PLI, проследени со примероците 3 и 13, што укажува на локализирани жаришта на таложење на атмосферски метали. Блиските антропогени активности, како што се сообраќајното загадување, урбаниот развој или индустриските извори, може да имаат влијание на овие локации. Регионалните студии за мониторинг на мов во балканскиот регион и другите региони на Европа, исто така, покажаа слични

просторни обрасци на збогатување на метали (Balabanova et al., 2014; Sopaj et al., 2022; Urošević et al., 2023). Контрастот помеѓу двете вредности на PLI нагласува колку е важно да се прави разлика помеѓу опасните метали во трагови и литогените елементи при проценка на контаминација на животната средина. Истражувањата кои се фокусираат на опасните метали јасно укажуваат на поголемо антропогено влијание, иако вклучувањето на главните елементи предвидува релативно умерена целосна контаминација. Неколку испитувања за биомониторинг користеле слични методолошки техники за да се направи разлика помеѓу антропогени метални влезови и природната геохемиска позадина (Demková et al., 2017; Lazo et al., 2022; Šajn et al., 2024).

Севкупно, сеопфатно разбирање на атмосферското таложење на метали на реката Лепенец е обезбедено со комбинираните резултати од описна статистика, корелација анализа, PCA и индекси на контаминација. Резултатите покажуваат дека додека некои метали во трагови, вклучувајќи ги Cd, Pb, Zn и Ni, покажуваат различни обрасци на збогатување поврзани со човековата активност, главните елементи се главно регулирани од природната геолошка позадина.

Разбирањето на изворите на загадување дополнително се зајакнува со усогласеноста помеѓу индексите на контаминација и мултиваријантните статистички техники. Така, PCA анализата го потврдува главниот придонес на елементите со најголеми вредности на CF за збогатување на атмосферските метали со покажување силни корелации и значителни оптоварувања. Овие наоди сугерираат дека биомониторирањето на мов е сигурен и ефикасен метод за проценка на таложење на метали во атмосферата и лоцирање на географски шеми на загадување во областа на истражувањето.

Корисноста на мововите како биоиндикатори за контаминација на атмосферски метали е докажана со слични резултати објавени во обемни европски програми за мониторинг (Fernández et al., 2007; Harmens et al., 2015; Zechmeister et al., 2004).

6.1. ИНТЕГРИРАНА АНАЛИЗА НА ПОДАТОЦИТЕ ЗА ВОДА, СЕДИМЕНТ И МОВ ОД СЛИВОТ НА РЕКАТА ЛЕПЕНЕЦ

Комбинираната студија на примероци од вода, седимент и мов дава целосна слика за тоа од каде доаѓаат металите во трагови, како се дистрибуираат и како се движат низ реката Лепенец. Секој еколошки систем одразува различни аспекти на процесите на транспорт на метал во екосистемот. Така, површинските води ја претставуваат најдинамичната компонента на речниот систем и ги рефлектираат моменталните хидрохемиски услови. Речните седименти функционираат како долгорочни акумулации кои ги интегрираат металните влезови со текот на времето, додека мововите претставуваат ефективни биомонитори на атмосферското таложење. Комбинацијата на овие три еколошки медиуми овозможува посеопфатна интерпретација на циклусите на металите и шемите на загадување во сливот. Мапата прикажана на сликата 3 покажува каде се земени примероци по течението на реката Лепенец, истакнувајќи ги планинските области кај Штерпца, градската област околу Урошевац и индустриските делови кај Качаник и Хани и Елезит. Овој распоред ни овозможува да ги процениме промените во геохемиските својства по должината на реката и да ги споредиме ефектите од загадувањето на воздухот, квалитетот на водата и насобирањето на седимент низ реката.

Хидрохемиското истражување на површинските води покажува дека природните литолошки процеси, особено во возводните региони на сливот, се првенствено одговорни за севкупниот квалитет на водата на реката Лепенец. Малку алкалните нивоа на рН и умерената електрична спроводливост покажуваат дека хемијата на водата е под влијание на карбонатните карпи и интеракцијата вода–карпа, што е вообичаено во реките.

Геолошката позадина примарно влијае на сличните хидрохемиски услови пријавени во другите балкански речни системи (Dimitrova et al., 2015; Malsiu et al., 2020). Иако повеќето концентрации на метали во трагови остануваат под граничните вредности утврдени од Светската здравствена организација (WHO, 2017), локализирано збогатување на Fe, Mn и P е забележано во неколку места за земање примероци во средината и низводно. Овие промени укажуваат на тоа

дека човечките активности како градскиот истек, земјоделството и индустриското загадување може да додадат дополнителни метали во одредени области на реката.

Врските помеѓу елементите во трагови во примероците на вода се дополнително објаснети со мултиваријантната статистичка анализа. Слика 12 ја прикажува Анализата на главни компоненти, која ги прикажува главните геохемиски градиенти кои ја контролираат распределбата на металите во речниот систем. Врската помеѓу Ni, Zn и Cu покажува дека и природните извори и човечките активности, веројатно од градскиот истек и активностите низводно, влијаат на нивните нивоа. Fe и Pb, од друга страна, се чини дека се потесно поврзани со процесите на мобилизација и растворање на минерали контролирани од редокс во водната средина, што сугерира дека природните геолошки фактори наместо вештачките извори се главните детерминанти на нивните концентрации.

Овие наоди потврдуваат дека хемијата на водата долж реката Лепенец е под влијание и на локализираната човечка активност и на природната геолошка позадина. Бидејќи е познато дека речните седименти интегрираат геохемиски влезови во текот на долги временски периоди, тие обезбедуваат важен увид во долгорочните процеси на акумулација на метали во водните живеалишта (Förstner & Wittmann, 2012). Преку процесите на таложење, металите во трагови што ги носи речната вода на крајот може да се концентрираат во седиментите откако ќе се врзат за суспендираните честички. Според индексите на загадување пресметани за примероците од седимент, никелот е најзастапен загадувач во седиментите на реката Лепенец.

Високите вредности на факторот на загадување и индексот на геоакумулација, заедно со високите нивоа на Ni кои можат да надминат 355 mg/kg во некои области, укажуваат дека има големо загадување со никел, особено во средните и долните делови на речниот слив. Резултатите од PCA за примероците на седимент прикажани на Слика 14 го потврдуваат доминантното влијание на геолошката позадина во контролирањето на составот на седиментот.

Блиското групирање на векторите Ni, Cr и Co покажува дека тие најверојатно доаѓаат од истиот природен извор поврзан со ултрабазичните геолошки формации во областа (Balabanova et al., 2014).

Сепак, начинот на кој овие елементи се дистрибуираат, исто така, навестува можни влијанија од човекот во низводните области погодени од урбаниот раст и индустријата, особено од работи како што се испуштањата на отпадните води, истекувањето на фабриките и атмосферските води од урбаните области. Процесите за транспорт на седимент, исто така, играат важна улога во контролирањето на дистрибуцијата на металите во сливот на реката, бидејќи тие можат да ги редистрибуираат и природните метали од геолошките формации и антропогените метали од урбаниот развој и индустриските активности. Малите честички транспортирани низводно обично се депонираат во мирни области каде што металите врзани за глинените минерали и оксидите Fe-Mn се со поголема веројатност да останат. (Tessier & Campbell, 1987). Под променливи физичко-хемиски услови, како што се флукуациите на редокс, овие метали може повторно да се мобилизираат во водната колона и потенцијално да влијаат на водните екосистеми со менување на достапноста на хранливи материи и нивоата на токсичност за водните организми. Биомониторингот на мов нуди витални информации за атмосферските патишта на таложее на метали, додека тестовите за вода и седимент откриваат детали за водените процеси и долгорочната акумулација.

Мововите се добри маркери за загадувањето на воздухот бидејќи тие директно апсорбираат елементи во трагови и од од влажното и сувото атмосферско таложее (Harmens et al., 2015; Zechmeister et al., 2004). Главните елементи како Ca, K и Mg се главно добиени од таложее на природна минерална прашина и ја рефлектираат геолошката позадина на реката Лепенец, според статистичката анализа на примероците од мов. Споредливи трендови се забележани во европските студии за биомониторинг на мов, што укажува дека макроелементите се доминантно регулирани од литогени извори (Harmens et al., 2015; Lazo et al., 2019).

Сепак, некои метали во трагови покажуваат многу повеќе варијации во различни области, што покажува дека постојат локални извори на загадување од човечки активности како што се фабриките, емисиите од возила и нарушена контаминирана прашина (Balabanova et al., 2014; Barandovski et al., 2012). PCA анализата на примероците од мов претставена на Слика 15 ја нагласува просторната варијабилност во таложее на атмосферските метали преку

реката Лепенец. Елементите како Ni, V и Zn се групирани по слични векторски насоки, што укажува на заеднички атмосферски извори поврзани со транспортот и индустриските активности, додека Fe и Cu се чини дека се под влијание на таложење на минерална прашина и мешани природно-антропогени извори.

Споредувањето на податоците за вода, седимент и мов открива и сличности и контрасти низ еколошките оддели на сливот на реката Лепенец. Примероците од вода ги покажуваат тековните хидрохемиски услови, седиментите покажуваат долгорочно наталожување на метали пренесени низ речниот систем, а примероците од мов главно го одразуваат неодамнешното таложење на атмосферата. Присуството на елементи како Ni, Zn и Cd во примероците од мов и седимент ја зголемува можноста дека таложењето на воздухот има улога во нивниот транспорт во реката преку површинско истекување, врнежи и ерозија на почвата. Не сите метали, сепак, покажуваат јасна корелација помеѓу атмосферското таложење, речната вода и седиментите; другите елементи, како Fe и Mn, се посилно регулирани со геохемиски процеси во водната средина.

Индексот на оптоварување со загадување, кој беше пресметан за примероци од мов и е прикажан на Слика 16, нуди повеќе детали за атмосферското загадување. Читањата на PLI обично покажуваат ниски до умерени нивоа на контаминација на животната средина кога се земаат предвид сите испитани фактори. Сепак, многу поголеми вредности на PLI се наоѓаат кога индексот се пресметува само со користење на опасни метали во трагови, што сугерира дека овие елементи се широко депонирани во атмосферата. Одредени локации за земање примероци кои се под влијание на антропогени активности, како што се загадувањето од сообраќајот, урбаниот развој и индустриските процеси, имаат највисоки вредности на PLI. Европските системи за биомониторинг на мов пријавиле слични регионални шеми на збогатување на атмосферските метали (Fernández et al., 2007; Harmens et al., 2015b; Zechmeister et al., 2004).

Концептуална патека на пренос на метал во реката Лепенец е предложена со интегрирана анализа на податоци за вода, седимент и мов. Важен извор на метали во трагови како што се Cd, Pb и Zn е атмосферското таложење. Овие метали се апсорбираат од мов и се таложат во почвите и вегетацијата. Овие соединенија потоа може да се транспортираат во речниот систем со механизми

за врнежи и површинско истекување. Металите може да се адсорбираат на суспендираните честички или да останат растворени во површинските води по влегувањето во водната средина. Овие честички на крајот се таложат и се акумулираат во речните седименти, кои служат како долгорочни складишта на метално загадување во сливот.

Севкупно, сливот на реката Лепенец е главно управуван од природната геолошка позадина, особено во возводните региони, според интегрираната анализа на хемијата на водата, геохемијата на седиментот и биомониторингот на мов. Меѓутоа, збогатувањето со метал се случува во голем број низводно делови поради ограничените антропогени влијанија поврзани со урбаната активност, транспортот и индустрискиот раст. Постојењето на локализираните жаришта го нагласува значењето на тековниот мониторинг на животната средина и одржливото управување со речен слив, иако пресметаните индекси на контаминација покажуваат генерално ниски нивоа на загадување.

Овој интегриран пристап покажува дека природната геохемииска подлога и локализираните антропогени влијанија во реката Лепенец може да се идентификуваат со користење на доверлива рамка која ги комбинира хемијата на водата, геохемијата на седиментот и биомониторингот на мов.

7. ЗАКЛУЧОК И ПРЕПОРАКИ

Интегрираните анализи на примероците од вода, седимент и мов од сливот на реката Лепенец обезбедуваат сеопфатно разбирање за дистрибуцијата на метали, изворите и еколошките патеки во областа на проучување. Така, со комбинирање на хидрохемиска анализа и геохемија на седимент и биомониторинг на воздухот користејќи видови мов, оваа студија обезбедува сеопфатна проценка на металната динамика и квалитетот на животната средина во сливот на реката.

Резултатите од примероците на водата покажуваат дека природните геолошки услови, особено во планинските предели на горниот слив, главно се одговорни за севкупниот хидрохемиски состав на реката Лепенец.

Доминантниот ефект на карбонатната литологија и механизмите на интеракција вода-карпа типични за речните системи во карбонатните формации се рефлектира во благо алкалните рН вредности и умерената електрична спроводливост. Поголемиот дел од металите во трагови во водата сè уште се под препораките на Светската здравствена организација, што укажува дека севкупниот квалитет на водата на реката Лепенец е генерално задоволителен.

Сепак, локализирано збогатување на некои елементи, како што се фосфор, железо и манган, беше откриено во некои области на средниот и долниот тек на водотекот, што укажува на влијанието на индустриските емисии, земјоделските активности и урбаното истекување. Поради оваа причина, просторната варијабилност на хидрохемиските услови во сливот е нагласена со овие локализирани зголемувања. Мултиваријантната статистичка анализа (PCA) на примероците на вода дополнително го потврди постоењето на повеќе геохемиски механизми кои влијаат на дистрибуцијата на метали во трагови.

Елементите како Ni, Zn и Cu можат да бидат под влијание на комбинација на антропогени и геогени извори, особено во регионите погодени од површинското истекување и урбаната активност, според анализата на главната компонента. Fe и Pb, од друга страна, се чини дека се потесно поврзани со редокс-контролирани процеси на мобилизација и растворањето на минералите што се случуваат во

водната средина. Овие резултати сугерираат дека хемијата на водата на реката Лепенец е под влијание и на локализираната човечка активност и на природните геолошки процеси

Студиите за седимент обезбедија важни информации за долгорочните процеси на акумулација на метал во сливот. Бидејќи речните седименти ги интегрираат геохемиските влезови во долги временски периоди преку процесите на ерозија, транспорт и таложење, тие служат како природни резервоари за метали во трагови. Геохемискиот состав на седиментите од реката Лепенец укажува дека литогените извори поврзани со геолошката структура на регионот главно ја регулираат вкупната матрица на седименти. Многу малата варијабилност на главните елементи како што се железото и алуминиумот покажува дека тие потекнуваат од природната минералозна позадина.

Најистакнат загадувач пронајден во примероците од седимент од сите метали во трагови беше никелот. Високите вредности на факторот на загадување и индексот на геоакумулација, заедно со високата содржина на никел, укажуваат на локализирано збогатување, особено во средните и долните делови на речниот слив. Додека Од РСА-анализата и корелацијата на никел, хром и кобалт забележуваме значително литогенско влијание поврзано со ултрабазичните геолошки формации на областа. Меѓутоа, просторната дистрибуција на овие компоненти сугерира и можни човечки придонеси во регионите погодени од индустриската и урбаната експанзија. Овие резултати покажуваат дека и локализираните човечки активности и природните геолошки извори придонесуваат за контаминација со седименти во реката Лепенец. Атмосферското таложење на метали во трагови беше откриено преку употреба на биомониторинг на мов. Мововите се корисни биоиндикатори за загадувањето на воздухот бидејќи директно ги апсорбираат елементите од атмосферското таложење. Главните елементи како Са, К и Mg се главно добиени од природното таложење на минерална прашина и ја рефлектираат геолошката позадина на сливот, според статистичката анализа на примероците од мов.

Сепак, многу метали во трагови, како Ni, Cd, Pb и Zn, покажуваат значително поголема географска варијабилност, што укажува на постоење на регионални извори на емисија поврзани со транспортот, индустријата и урбаниот раст. Од

резултатите од корелациската анализа на примероците од мов, беа пронајдени силни корелации помеѓу неколку метали во трагови, што укажува на слични патишта за воздушен транспорт и заеднички извори на емисија. Така, силните корелации помеѓу Cd-Zn, Cd-Co и Cr-Zn укажуваат на присуство на полиметални соединенија типични за областите погодени од антропогени емисии. РСА анализата на примероците од мов забележа неколку места за земање примероци со значителна акумулација на метали во трагови, што дополнително укажа на просторната варијабилност во таложењето на металите во атмосферата.

Индексот на оптоварување со загадување за примероците од мов обезбеди дополнителни информации за нивоата на атмосферска контаминација во сливот. Земајќи ги предвид сите испитувани состојки, наодите од PLI открија генерално ниски до умерени нивоа на контаминација на животната средина. Меѓутоа, кога индексот беше пресметан исклучиво користејќи токсични метали во трагови, забележавме значително поголеми вредности, што укажува на широко распространето атмосферско таложење на потенцијално опасни метали. Неколку локации за земање примероци блиску до урбани и индустриски области имаа највисоки вредности на PLI, што укажува на локализирани жаришта на загадување на воздухот

Според интегрираното толкување на податоците за вода, седимент и мов, преносот на метали во сливот на реката Лепенец следи различни еколошки патеки. Металите во трагови често потекнуваат од атмосферско таложење. По акумулацијата на овие метали, мововите ги депонираат на растенијата и почвите. Овие компоненти потоа може да влезат во речниот систем со површинско истекување, врнежи и ерозија на почвата. Металите може или да останат растворени во површинските води откако ќе се внесат во водната средина или да се закачат на суспендираните честички кои на крајот се наталожуваат во речните седименти. Така, седиментите служат како долгорочни складишта на метално загадување во сливот.

Генерално, наодите од студијата покажуваат дека природните геолошки услови, особено во возводните региони, имаат значително влијание врз реката Лепенец.

Меѓутоа, во некои делови од низводното река, ограничените антропогени активности поврзани со индустриските операции, транспортната инфраструктура и урбаниот развој придонесуваат за збогатување со метали. Постооењето на географски изолирани жаришта ја нагласува важноста од континуиран мониторинг на животната средина и одржливо управување со реката Лепенец, иако пресметаните индекси на загадување укажуваат на типично ниско ниво на загадување на животната средина.

Така, комбинираната употреба на хидрохемиска анализа, геохемија на седимент и биомониторинг на мов обезбедува сигурна и сеопфатна рамка за проценка на квалитетот на животната средина и пронаоѓање на потенцијални извори на загадување со метал во рамките на реката Лепенец. Може да се дадат неколку предлози за подобрување на мониторингот и управувањето со животната средина на реката Лепенец врз основа на наодите од студијата. За да се идентификуваат можните промени во квалитетот на животната средина со текот на времето, прво е неопходно да се воспостави тековен мониторинг на металите во трагови во речните води и седиментите. Редовните процедури за мониторинг ќе помогнат во спречувањето на долгорочните еколошки ефекти врз речната средина и ќе овозможат рано откривање на изворите на загадување. Биомониторингот со видовите мов треба да се зголеми како дополнителна техника за проценка на таложење на метали во атмосферата.

За проценка на загаденоста на воздухот и лоцирање на просторните модели на атмосферска контаминација, биомониторирањето на мов е прифатлива и доверлива метода, особено во областите погодени од урбани и индустриски емисии. Во низводните делови на реката, особено оние блиску до индустриските зони и урбаните области како Качаник и Хани и Елезит, треба да се воспостави поголема контрола на животната средина. Треба да се земат предвид подобрите закони за животната средина и стратегиите за контрола на загадувањето бидејќи сообраќајот, урбаните истекувања и индустриските емисии може да придонесат за локализирано збогатување на металите. Сезонските промени во концентрациите на метали во водата, седиментите и примероците за биомониторинг треба да бидат предмет на идни студии. Разбирањето на влијанието на хидролошките услови, моделите на врнежи и динамиката на

протокот на реката врз транспортот и дистрибуцијата на метали во реката може да биде помогнато со сезонски мониторинг.

За да се добие подобро разбирање за мобилноста, биорасположивоста и можните еколошки последици од металите во трагови депонирани во речниот систем, идните истражувања би можеле да вклучат метална специјација и анализа на фракционирање во седиментите.

Конечно, идните еколошки евалуации треба да промовираат интеграција на методите за биомониторинг, анализа на седименти и хидрохемиски мониторинг. Ваквите интегрирани пристапи овозможуваат попрецизно идентификување на изворите на загадување во реката и нудат посеопфатно разбирање на еколошките процеси.

8. РЕФЕРЕНЦИ

- Allan, J. D., & Castillo, M. M. (2007). *Stream Ecology*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5583-6>
- Alloway, B. J. (Ed.). (2013a). *Heavy Metals in Soils* (Vol. 22). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Alloway, B. J. (Ed.). (2013b). *Heavy Metals in Soils* (Vol. 22). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- American Public Health Association. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). American Public Health Association .
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.). CRC Press.
- Bačeva, K., Stafilov, T., Šajn, R., Tănăselia, C., & Makreski, P. (2014a). 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>
- Bačeva, K., Stafilov, T., Šajn, R., Tănăselia, C., & Makreski, P. (2014b). 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, N., Kastrati, G., Morina, I., & Bajraktari, Y. (2019). Exploration of Physico-Chemical Parameters in Environmental Matrices of the River Cerica and a Segment of the River Drini I Bardhë. *Journal of Ecological Engineering*, 20(4), 127–135. <https://doi.org/10.12911/22998993/102797>
- Balabanova, B., Stafilov, T., Bačeva, K., & Šajn, R. (2010a). 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., Stafilev, T., Bačeva, K., & Šajn, R. (2010b). 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., Stafilev, T., Šajn, R., & Bačeva, K. (2014). VARIABILITY ASSESSMENT OF METALS DISTRIBUTIONS DUE TO ANTHROPOGENIC AND GEOGENIC IMPACT IN THE LEAD-ZINC MINE AND FLOTATION “ZLETOVO” ENVIRONS (MOSS BIOMONITORING). In *Geologica Macedonica* (Vol. 28, Number 2).
- Barandovski, L., Frontasyeva, M. V., Stafilev, T., Šajn, R., Pavlov, S., & Enimiteva, V. (2012). Trends of atmospheric deposition of trace elements in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(13), 2000–2015. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.695267>
- Barandovski, L., Stafilev, T., Šajn, R., Frontasyeva, M., & Bačeva, K. (2013). Air pollution study in Macedonia using a moss biomonitoring technique, ICP-AES and AAS. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32(1), 89. <https://doi.org/10.20450/mjcce.2013.137>
- Batley, G. E., & Gardner, D. (1977). Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. *Water Research*, 11(9), 745–756. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(77\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(77)90042-2)
- Bennett, K. (2024). *Sampling and Storage Techniques for Trace Metal Analysis in Natural Waters*. <https://doi.org/10.37421/2380-2391.2024.11.368>
- Birk, S., Bonne, W., Borja, A., Brucet, S., Courrat, A., Poikane, S., Solimini, A., van de Bund, W., Zampoukas, N., & Hering, D. (2012). Three hundred ways to assess Europe’s surface waters: An almost complete overview of biological methods to implement the Water Framework Directive. *Ecological Indicators*, 18, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.10.009>
- Boev, B., Lepitkova, S., & Petrov, G. (2002). *GRANITOID FORMATIONS IN THE REPUBLIC OF MACEDONIA*.

- 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>
- Boev, B., Zivanovic, J., & Lepitkova, S. (n.d.). *Selium and Other Trace Elements in the Soils of the Tikves Region*. Retrieved <https://www.researchgate.net/publication/268153327>
- Bytyçi, P., Fetoshi, O., Durmishi, B. H., Etemi, F. Z., çadraku, H., Ismaili, M., & Abazi, A. S. (2018). Status assessment of heavy metals in water of the Lepenci River Basin, Kosova. *Journal of Ecological Engineering*, 19(5), 19–32. <https://doi.org/10.12911/22998993/91273>
- Bytyçi, P., Fetoshi, O., Durmishi, B., Zhushi-Etemi, F., Cadraku, H., Ismaili, M., & Shala-Abazi, A. (2018). Status Assessment of Heavy Metals in Water of the Lepenci River Basin, Kosova. *Journal of Ecological Engineering*, 19(5), 19–32. <https://doi.org/10.12911/22998993/91273>
- Bytyçi, P., Zhushi, F., Fetoshi, O., & Aliriza Ismaili, M. (2017). *The concentration of heavy metals in water of river Lepenci in Kosovo*. <https://www.researchgate.net/publication/322064676>
- Bytyqi, P., Czikkely, M., Shala-Abazi, A., Fetoshi, O., Ismaili, M., Hyseni-Spahiu, M., Ymeri, P., Kabashi-Kastrati, E., & Millaku, F. (2020). Macrophytes as biological indicators of organic pollution in the Lepenci River Basin in Kosovo. *Journal of Freshwater Ecology*, 35(1), 105–121. <https://doi.org/10.1080/02705060.2020.1745913>
- Bytyqi, V., & Agaj, T. (2024a). Spatio-temporal distribution of renewable freshwater resources and their availability in Kosovo—an analysis from the Eastern Region. *Journal of the Bulgarian Geographical Society*, 50, 35–52. <https://doi.org/10.3897/jbgs.e115814>
- Bytyqi, V., & Agaj, T. (2024b). Spatio-temporal distribution of renewable freshwater resources and their availability in Kosovo—an analysis from the Eastern Region. *Journal of the Bulgarian Geographical Society*, 50, 35–52. <https://doi.org/10.3897/jbgs.e115814>

- Bytyqi, V., Ramadani, I., & Agaj, T. (2019). Challenges of Soil Resource Protection: A Case Study from Sitnica River Basin (Kosovo). *Journal of Ecological Engineering*, 20(6), 215–224. <https://doi.org/10.12911/22998993/109457>
- Carballeira, J. A. F. A. (2001a). Evaluation of Contamination, by Different Elements, in Terrestrial Mosses. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40(4), 461–468. <https://doi.org/10.1007/s002440010198>
- Carballeira, J. A. F. A. (2001b). Evaluation of Contamination, by Different Elements, in Terrestrial Mosses. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40(4), 461–468. <https://doi.org/10.1007/s002440010198>
- Chapman, P. M. (1996). Sediment quality triad approach. *Marine Pollution Bulletin*, 32(8–9), 589–599.
- Chedadi, M., Amakdouf, H., Barnossi, A. El, Moussaoui, A. El, Kara, M., Asmi, H. El, Merzouki, M., & Bari, A. (2023). Impact of anthropogenic activities on the physicochemical and bacteriological quality of water along Oued Fez River (Morocco). *Scientific African*, 19, e01549. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01549>
- Collins, A. L., & Walling, D. E. (2007). The storage and provenance of fine sediment on the channel bed of two contrasting lowland permeable catchments, UK. *River Research and Applications*, 23(4), 429–450. <https://doi.org/10.1002/rra.992>
- COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000/60/EC) *Integrated sediment management Guidelines and good practices in the context of the Water Framework Directive*. (n.d.).
- Ćulumoska-Gjorgjievska, A., Stafilov, T., & Šajn, R. (2015). SPATIAL DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN SOILS IN THE POLOG REGION, REPUBLIC OF MACEDONIA. In *Geologica Macedonica* (Vol. 29, Number 2).
- Demková, L., Bobul'ská, L., Árvay, J., Jezný, T., & Ducsay, L. (2017). Biomonitoring of heavy metals contamination by mosses and lichens around Slovinky tailing pond (Slovakia). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(1), 30–36. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1221220>

- Dimitrova, D., Boev, I., & Panova, V. Z. (2015). HEAVY AND TOXIC METALS IN WATER AND SEDIMENTS OF THE VARDAR RIVER IN SKOPJE. In *Geologica Macedonica* (Vol. 29, Number 1).
- 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>
- European Commission. (2000). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*.
- European Environment Agency. (2021). *Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought*. (Water resources across Europe — confronting water stress: An updated assessment), 12/2021. <https://www.eea.europa.eu/publications/water-resources-across-europe-confronting/water-resources-across-europe>
- European Parliament and Council. (2000). *Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy*.
- European Parliament and Council. (2011). *Directive 2011/92/EU on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment*.
- Faiku, F., Haziri, A., Gashi, F., & Troni, N. (n.d.). *Quality assessment of river's water of Lumbardhi Peja (Kosovo)*. Retrieved <https://www.researchgate.net/publication/284901520>
- Ferati, F., Kerolli-Mustafa, M., & Kraja-Ylli, A. (2015a). Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(6), 338. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4524-4>
- Ferati, F., Kerolli-Mustafa, M., & Kraja-Ylli, A. (2015b). Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(6), 338. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4524-4>
- Fernández, J. Á., Aboal, J. R., Real, C., & Carballeira, A. (2007a). A new moss biomonitoring method for detecting sources of small scale pollution. *Atmospheric*

- Environment*, 41(10), 2098–2110.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.072>
- Fernández, J. Á., Aboal, J. R., Real, C., & Carballeira, A. (2007b). A new moss biomonitoring method for detecting sources of small scale pollution. *Atmospheric Environment*, 41(10), 2098–2110.
<https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2006.10.072>
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. W. (1981). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69385-4>
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. W. (2012). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer.
- Gashi, F. (n.d.). *Analysis of sediments of the four main rivers (drini i bardhë, Morava e binçës, Lepenc and sitnica) in Kosovo* Stanislav Franciskovic-Bilinski Ruđer Bošković Institute. Retrieved <https://www.researchgate.net/publication/259214975>
- Gashi, F. (2010). *Establishing of Monitoring Network on Kosovo Rivers (Drini I Bardhë, Morava E Binçës, Lepenc and Sitnica)*. <https://www.researchgate.net/publication/242527089>
- Gashi, F., Frančičković-Bilinski, S., Bilinski, H. (2009). *ANALYSIS OF SEDIMENTS OF THE FOUR MAIN RIVERS (DRINI I BARDHË, MORAVA E BINÇËS, LEPENC AND SITNICA) IN KOSOVO*.
- Gashi, F., Frančičković-Bilinski, S., Bilinski, H., & Kika, L. (2016). Assessment of the effects of urban and industrial development on water and sediment quality of the Drenica River in Kosovo. *Environmental Earth Sciences*, 75(9), 801.
<https://doi.org/10.1007/s12665-016-5612-7>
- Gashi, F., Frančičković-Bilinski, S., Bilinski, H., Troni, N., Bacaj, M., & Jusufi, F. (2011). Establishing of monitoring network on Kosovo Rivers: Preliminary measurements on the four main rivers (Drini i Bardhë, Morava e Binçës, Lepenc and Sitnica). *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1–4), 279–289.
<https://doi.org/10.1007/s10661-010-1511-7>

- Gavrilov, M. B., Marković, S. B., Janc, N., Nikolić, M., Valjarević, A., Komac, B., Zorn, M., Punišić, M., & Bačević, N. (2018). Assessing average annual air temperature trends using the Mann–Kendall test in Kosovo. *Acta Geographica Slovenica*, 58(1). <https://doi.org/10.3986/AGS.1309>
- Georgievski, M., Lepitkova, S., Boev, I., Dimov, G., Rogozareva Stavreva, D., & Doneva, B. (2025). GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN WATERS AND SEDIMENTS OF THE PLESENSKA RIVER WITH A SPECIAL FOCUS ON THE PRESENCE OF HEAVY METALS. *Природни Ресурси и Технологии*, 19(1), 4–16. <https://doi.org/10.46763/NRT2519104g>
- Gerdol, R., Bragazza, L., Marchesini, R., Alber, R., Bonetti, L., Lorenzoni, G., Achilli, M., Buffoni, A., De Marco, N., Franchi, M., Pison, S., Giaquinta, S., Palmieri, F., & Spezzano, P. (2000). Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. *Environmental Pollution*, 108(2), 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00189-X)
- Gjendja e Ujërave në Kosovë The State of Water in Kosovo*. (n.d.).
- Hajra, A., Roidt, M., Lobensteiner, S. I., & Rausch, R. (2022). Delineation of Well Head Protection Areas for the Public Wells in the Ferizaj Region (Kosovo) with Limited Data Availability. *Journal of Environmental Protection*, 13(02), 204–219. <https://doi.org/10.4236/jep.2022.132013>
- Hakanson, L. (1980a). 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)
- Hakanson, L. (1980b). 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)
- Halamić, J., Peh, Z., Bukovec, D., Miko, S., & Galović, L. (2001). A factor model of the relationship between stream sediment geochemistry and adjacent drainage basin lithology, Medvednica Mt., Croatia. *Geologia Croatica*, 54(1), 37–51. <https://doi.org/10.4154/GC.2001.04>

- 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. (2015a). 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>
- 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. (2015b). 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>
- Harmens, H., Norris, D. A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J. A., Frolova, M., Frontasyeva, M., González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., ... Zechmeister, H. G. (2010). Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution*, 158(10), 3144–3156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.039>
- Huang, Y., Zhang, D., Xu, Z., Yuan, S., Li, Y., & Wang, L. (2017). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen and temperature on heavy metal release from river sediments under laboratory conditions. *Archives of Environmental Protection*, 43(2), 28–36. <https://doi.org/10.1515/aep-2017-0014>
- International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops (ICP Vegetation). (2020). *Monitoring Manual of the International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops*.
- International Organization for Standardization. (2012). *ISO 5667-1: Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*.

International Organization for Standardization. (2017). *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*.

Javid, M., Mulligan, C. N., Lefranc, M., & Rosabal Rodriguez, M. (2025). Metal Exposure, Bioaccumulation, and Toxicity Assessment in Sediments from the St. Lawrence River Before and After Remediation Using a Resuspension Technique. *Toxics*, 13(6), 432. <https://doi.org/10.3390/toxics13060432>

Kankılıç, G. B., Tüzün, İ., & Kadioğlu, Y. K. (2013). Assessment of heavy metal levels in sediment samples of Kapulukaya Dam Lake (Kirikkale) and lower catchment area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(8), 6739–6750. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3061-2>

Kashtanjeva, A., Vehapi, I., Kurteshi, K., & Paçarizi, M. (2022a). Determining the Physico-Chemical and Microbiological Parameters of the Water Quality in the Batllava Lake, Kosovo. *Journal of Ecological Engineering*, 23(9), 231–240. <https://doi.org/10.12911/22998993/151906>

Kashtanjeva, A., Vehapi, I., Kurteshi, K., & Paçarizi, M. (2022b). Determining the Physico-Chemical and Microbiological Parameters of the Water Quality in the Batllava Lake, Kosovo. *Journal of Ecological Engineering*, 23(9), 231–240. <https://doi.org/10.12911/22998993/151906>

Kastrati, G., Paçarizi, M., Sopaj, F., Tašev, K., Stafilov, T., & Mustafa, M. K. (2021a). Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(5), 2269. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052269>

Kastrati, G., Paçarizi, M., Sopaj, F., Tašev, K., Stafilov, T., & Mustafa, M. K. (2021b). Investigation of Concentration and Distribution of Elements in Three Environmental Compartments in the Region of Mitrovica, Kosovo: Soil, Honey and Bee Pollen. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(5), 2269. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052269>

Kastrati, G., Paçarizi, M., Sopaj, F., Tashev, K., Tašev, K., Stafilov, T., Mustafa, M. K., & Eu, U. (n.d.). *Determination and Statistical Analysis of the Presence of Elements*

in Soil, Honey, and Pollen in the Region of Mitrovica, Kosovo. Retrieved www.ukim.edu.mk

- Kastrati, G., Sopaj, F., Tašev, K., Stafilov, T., Šajn, R., & Paçarizi, M. (2023). Analysis of chemical elements in honey samples in the territory of Kosovo. *Journal of Food Composition and Analysis*, 124, 105505. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105505>
- Laha, F., Gashi, F., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., & Çadraku, H. (2022). Geospatial distribution of heavy metals in sediments of water sources in the Drini i Bardhë river basin (Kosovo) using XRF technique. *Sustainable Water Resources Management*, 8(1), 31. <https://doi.org/10.1007/s40899-022-00602-7>
- Lanzerstorfer, C. (2018). Heavy metals in the finest size fractions of road-deposited sediments. *Environmental Pollution*, 239, 522–531. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.063>
- Lazo, P., Kika, A., Qarri, F., Bektashi, L., Allajbeu, S., & Stafilov, T. (2022). Air Quality Assessment by Moss Biomonitoring and Trace Metals Atmospheric Deposition. *Aerosol and Air Quality Research*, 22(5), 220008. <https://doi.org/10.4209/aaqr.220008>
- Lazo, P., Stafilov, T., Qarri, F., Allajbeu, S., Bektashi, L., Frontasyeva, M., & Harmens, H. (2019). Spatial distribution and temporal trend of airborne trace metal deposition in Albania studied by moss biomonitoring. *Ecological Indicators*, 101, 1007–1017. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.11.053>
- Le, S.-T., Gao, Y., Kibbey, T. C. G., Glamore, W. C., & O'Carroll, D. M. (2022). Predicting the impact of salt mixtures on the air-water interfacial behavior of PFAS. *Science of The Total Environment*, 819, 151987. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151987>
- Lecaj, E. D., Haskaj, A., & Paçarizi, M. (2024). POLLUTION INDICATORS OF HEAVY METALS IN THE SEDIMENTS OF THE LEPENC RIVER IN KOSOVO. *Environment Protection Engineering*, 50(3), 77–87. <https://doi.org/10.37190/epe240305>

- Lu, R., He, H., Xie, A., He, X., Peng, C., Li, Z., & Zheng, H. (2025). Seasonal Variations in Riverine Sediment Transport Timescales in the Pearl River Estuary. *Water*, 17(19), 2805. <https://doi.org/10.3390/w17192805>
- Macedo-Miranda, G., Avila-Pérez, P., Gil-Vargas, P., Zarazúa, G., Sánchez-Meza, J. C., Zepeda-Gómez, C., & Tejeda, S. (2016). Accumulation of heavy metals in mosses: a biomonitoring study. *SpringerPlus*, 5(1), 715. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2524-7>
- Malsiu, A., Shehu, I., Stafilov, T., & Faiku, F. (2020a). Assessment of Heavy Metal Concentrations with Fractionation Method in Sediments and Waters of the Badovci Lake (Kosovo). *Journal of Environmental and Public Health*, 2020, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2020/3098594>
- Malsiu, A., Shehu, I., Stafilov, T., & Faiku, F. (2020b). Assessment of Heavy Metal Concentrations with Fractionation Method in Sediments and Waters of the Badovci Lake (Kosovo). *Journal of Environmental and Public Health*, 2020, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2020/3098594>
- Maulana, A., Harianti, M., Prasetyo, T. B., & Herviyanti, H. (2023). Index of contamination/pollution factor, geo-accumulation and ecological risk in ex-gold mining soil contaminated with mercury. *Journal of Degraded and Mining Lands Management*, 10(4), 4791. <https://doi.org/10.15243/jdmlm.2023.104.4791>
- Maxhuni, A., Lazo, P., Kane, S., Qarri, F., Marku, E., & Harmens, H. (2016). First survey of atmospheric heavy metal deposition in Kosovo using moss biomonitoring. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 744–755. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5257-1>
- Meybeck, M. (2003). Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 358(1440), 1935–1955. <https://doi.org/10.1098/rstb.2003.1379>
- Milovanovic, B., Ducic, V., Radovanovic, M., & Milivojevic, M. (2017). Climate regionalization of Serbia according to Köppen climate classification. *Journal of the Geographical Institute Jovan Cvijic, SASA*, 67(2), 103–114. <https://doi.org/10.2298/IJGI1702103M>

- Mohan, S. V., Nithila, P., & Reddy, S. J. (1996). Estimation of heavy metals in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(2), 283–289. <https://doi.org/10.1080/10934529609376357>
- Moussaoui, T., Derdour, A., Hosni, A., Ballesta-de los Santos, M., Legua, P., & Pardo-Picazo, M. Á. (2023). Assessing the Quality of Treated Wastewater for Irrigation: A Case Study of Ain Sefra Wastewater Treatment Plant. *Sustainability*, 15(14), 11133. <https://doi.org/10.3390/su151411133>
- Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2(3), 108–118.
- Null, S. E., Mouzon, N. R., & Elmore, L. R. (2017). Dissolved oxygen, stream temperature, and fish habitat response to environmental water purchases. *Journal of Environmental Management*, 197, 559–570. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.016>
- Okrikata, E., Nwosu, L. C., Okrikata, E., & Nwosu, L. C. (2023). Heavy Metals and Pesticides as Hazardous Wastes and Strategies for Minimizing their Hazards. In *International Journal of Research Publication and Reviews Journal homepage: www.ijrpr.com* (Vol. 4). www.ijrpr.com
- Paçarizi, M., Berisha, A., & Halili, J. (n.d.). *Electrochemical assessment of the presence of some heavy metals in honey samples in the industrial region of Mitrovica (Kosovo)*. Retrieved <https://www.researchgate.net/publication/332410851>
- Paçarizi, M., Stafilov, T., Šajn, R., Tašev, K., & Sopaj, F. (2021a). Estimation of Elements' Concentration in Air in Kosovo through Mosses as Biomonitors. *Atmosphere*, 12(4), 415. <https://doi.org/10.3390/atmos12040415>
- Paçarizi, M., Stafilov, T., Šajn, R., Tašev, K., & Sopaj, F. (2021b). Estimation of Elements' Concentration in Air in Kosovo through Mosses as Biomonitors. *Atmosphere*, 12(4), 415. <https://doi.org/10.3390/atmos12040415>

- Paçarizi, M., Stafilov, T., Šajn, R., Tašev, K., & Sopaj, F. (2021c). Estimation of Elements' Concentration in Air in Kosovo through Mosses as Biomonitors. *Atmosphere*, 12(4), 415. <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>
- Pejman, A., Nabi Bidhendi, G., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2015). A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. *Ecological Indicators*, 58, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012>
- Popov, S. I., Stafilov, T., Šajn, R., & Tănăselia, C. (2016). Distribution of trace elements in sediment and soil from river Vardar Basin, Macedonia/Greece. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51(1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1079097>
- Prasad, B., & Bose, J. (2001). Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower Himalayas. *Environmental Geology*, 41(1–2), 183–188. <https://doi.org/10.1007/s002540100380>
- Reimann, C., & Garrett, R. G. (2005). Geochemical background—concept and reality. *Science of The Total Environment*, 350(1–3), 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>
- Republic of Kosovo. (2009). *Law No. 03/L-025 on Environmental Protection*.
- Republic of Kosovo. (2010). *Law No. 03/L-214 on Environmental Impact Assessment*.
- Republic of Kosovo. (2013). *Law No. 04/L-147 on Waters of Kosovo*.
- 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>
- Rizani, S., Feka, F., Fetoshi, O., Durmishi, B., Shala, S., Çadraku, H., & Bytyçi, P. (2022). Application of Water Quality Index for the Assessment the Water Quality in River Lepenci. *Ecological Engineering and Environmental Technology*, 23(4), 189–201. <https://doi.org/10.12912/27197050/150297>

- 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>
- Rosen, M. R., Binda, G., Archer, C., Pozzi, A., Michetti, A. M., & Noble, P. J. (2018). Mechanisms of Earthquake-Induced Chemical and Fluid Transport to Carbonate Groundwater Springs After Earthquakes. *Water Resources Research*, 54(8), 5225–5244. <https://doi.org/10.1029/2017WR022097>
- Rühling, Å., Tyler, G., & Rühling, A. (1970). Sorption and Retention of Heavy Metals in the Woodland Moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. et Sch. *Oikos*, 21(1), 92. <https://doi.org/10.2307/3543844>
- Rühling, Å., & Tyler, G. (1973). Heavy metal deposition in Scandinavia. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2(4), 445–455. <https://doi.org/10.1007/BF00585089>
- Šajn, R., Bačeva Andonovska, K., Stafilov, T., & Barandovski, L. (2024). Moss as a Biomonitor to Identify Atmospheric Deposition of Minor and Trace Elements in Macedonia. *Atmosphere*, 15(3), 297. <https://doi.org/10.3390/atmos15030297>
- Šajn, R., Halamić, J., Peh, Z., Galović, L., & Alijagić, J. (2011). Assessment of the natural and anthropogenic sources of chemical elements in alluvial soils from the Drava River using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 110(3), 278–289. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.06.009>
- Salminen et al. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland.
- Samardzioska, T., Jovanovski, M., & Lepitkova, S. (2017). *ZEOLITES-SUSTAINABLE BUILDING MATERIAL*.
- Sanchez, D., Krasniqi, V., & Rapuca, A. (2023). AGRO-TOURISM IMPACT ANALYSIS OF CLIMATE CHANGE USING GOOGLE EARTH ENGINE IN THE RAHOVEC WINE REGION OF KOSOVO. *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, XLVIII-4/W7-2023, 185–192. <https://doi.org/10.5194/isprs-archives-XLVIII-4-W7-2023-185-2023>

- Schmid, S. M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., & Ustaszewski, K. (2008). The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences*, 101(1), 139–183. <https://doi.org/10.1007/s00015-008-1247-3>
- Shala Abazi, A., Gashi, B., Hyseni Spahiu, M., Bytyci, P., & Dreshaj, A. (2022). Analysis of the Impact of Ferronikel Industrial Activity on Drenica River Quality. *Journal of Ecological Engineering*, 23(7), 312–322. <https://doi.org/10.12911/22998993/150184>
- Simm, D. (2008). Book review: Charlton, R. 2008: Fundamentals of fluvial geomorphology. London: Routledge. 234 pp. £80 cloth, £22.99 paper. ISBN: 978 0 415 33453 2 (cloth), 978 0 415 33454 9 (paper). Also available in e-book. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment*, 32(3), 347–349. <https://doi.org/10.1177/0309133308091952>
- Sopaj, F., Paçarizi, M., Stafilov, T., Tašev, K., & Šajn, R. (2022). Statistical analysis of atmospheric deposition of heavy metals in Kosovo using the terrestrial mosses method. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 57(5), 335–346. <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2063607>
- 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., Boev, B., Cvetković, J., Mukaetov, D., Andreevski, M., & Lepitkova, S. (2010). Distribution of some elements in surface soil over the Kavadarci region, Republic of Macedonia. *Environmental Earth Sciences*, 61(7), 1515–1530. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0467-9>
- Tamasi, G., & Cini, R. (2004). Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena. *Science of The Total Environment*, 327(1–3), 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.011>

- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). *Heavy Metal Toxicity and the Environment* (pp. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tessier, A., & Campbell, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149(1), 43–52. <https://doi.org/10.1007/BF00048645>
- The State of Food and Agriculture 2020*. (2020). FAO. <https://doi.org/10.4060/cb1447en>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). 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>
- TYLER, G. (1990). Bryophytes and heavy metals: a literature review. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 104(1–3), 231–253. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.1990.tb02220.x>
- Urošević, M. A., Lazo, P., Stafilov, T., Nečemer, M., Andonovska, K. B., Balabanova, B., Hristozova, G., Papagiannis, S., Stihl, C., Suljkanović, M., Špirić, Z., Vassilatou, V., & Vogel-Mikuš, K. (2023). Active biomonitoring of potentially toxic elements in urban air by two distinct moss species and two analytical techniques: a pan-Southeastern European study. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 16(3), 595–612. <https://doi.org/10.1007/s11869-022-01291-z>
- Vidmar, J., Zuliani, T., Novak, P., Drinčić, A., Ščančar, J., & Milačič, R. (2017). Elements in water, suspended particulate matter and sediments of the Sava River. *Journal of Soils and Sediments*, 17(7), 1917–1927. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1512-4>
- Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S. E., Sullivan, C. A., Liermann, C. R., & Davies, P. M. (2010). Erratum: Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 468(7321), 334–334. <https://doi.org/10.1038/nature09549>

- Walling, D. E. (2006). Human impact on land–ocean sediment transfer by the world’s rivers. *Geomorphology*, 79(3–4), 192–216. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.019>
- WINDLEY, B. (2006). R.C. Selley, L.R.M. Cocks, I.R. Plimer (Eds.), *Encyclopedia of Geology*, Elsevier, Amsterdam, 5 volume set, December 2004 (2750 pp., Hardbound, Price US\$ 1318, ISBN 0-12-636380-3. Also available online on ScienceDirect). *Precambrian Research*, 145(3–4), 289–290. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.06.004>
- World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality (4th ed.)*.
- World Health Organization. (2022). *Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda (4th edition)*. World Health Organization.
- Yoshida, M. (n.d.). *Mobility of Contaminated Heavy Metals and Metalloids in Sediments Caused by Recent Industrial Activities*. <https://doi.org/10.1051/C>
- Zechmeister, H. G., Riss, A., & Hanus-Ilmar, A. (2004). Biomonitoring of Atmospheric Heavy Metal Deposition by Mosses in the Vicinity of Industrial Sites. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49(1–3), 461–477. <https://doi.org/10.1007/s10874-004-1260-5>
- Zhang, C., Qiao, Q., Piper, J. D. A., & Huang, B. (2011). Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. *Environmental Pollution*, 159(10), 3057–3070. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.006>
- Zhao, G., Ye, S., Yuan, H., Ding, X., & Wang, J. (2017). Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(3), 2966–2979. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8003-4>