

# ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СОДРЖИНА НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ПОЧВИ ОД ЗЛЕТОВО

В. З. Панева, Б. Крстев, Б. Боев

Универзитет “Гоце Делчев” Штип, Факултет за природни и технички науки

А. Крстев

Универзитет “Гоце Делчев” Штип, Факултет за информатика

## АБСТРАКТ

Во овој труд е определена содржината на 10 тежки метали во 679 примероци од 400m x 400m мрежа од Злетово, со методата на атомско емисиона спектрометрија (As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn и Mn) и атомско апсорпциона спектрометрија со ладни пари. За идентификување на загадените делови од испитуваната област, е искористена едноелементна статистичка анализа на добиените вредности (exploration data analyses). Најдени се зголемени концентрации за тешките метали во испитуваната област, посебни за Cd, Pb, Zn и Mn, јасно го одицртуваат излевањето на јаловиштето. Исто така високи концентрации на овие метали се најдени и в осеверниот дел од испитуваната област, последица на рударските активности во рудниците Злетово. Се забележуваат и подрачја со високи концентрации за испитуваните тешки метали, за кои причината за зголемени концентрации е од природно потекло, како за Pb, Zn, As во најсеверните подрачја од испитуваната област, или високите концентрации за As во мерните точки јужно и југоисточно од Пробиштип, како и Ni во мерните точки северозападно и југоисточно од испитуваната област.

**Клучни зборови:** загадување со тешки метали, Злетово

## 1. ВОВЕД

Загадувањето на почвите од јаловинските депонии може да биде директно и индиректно. Директното влијание се манифестира како физичко завземање на теренот на кој се формира самото јаловиште, а индиректното преку загадување на околното земјиште си испиштање на контаминирани води и дисперзија на сувите јаловински честички при воздушните струења. Ваков пример се јаловиштата на

рудниците Злетово лоцирани во непосредна близина на населбата Пробиштип [1].

Индиректното загадување на почвите е посебно значаен проблем од повеќе причини, поради долготрајното емитирање на тешките метали преку водата и воздухот, нивната концентрација глобално ја деградира почвата во поголем регион. Ваквата појава е посебни изразена по должината на водните текови во кои се испуштаат контаминирани води од

јаловиштето, што е потврдено со повеќе истражувања [2], кои јасно укажуваат на зголемени концентрации на тешките метали во почвата во зоните во кои поминуваат контаминирани води, а кои може да се прошират со ползување на водите за наводнување на околните обработливи површини.

Високата содржина на тешките метали негативно влијае на квалитетот на почвата, што се манифестира преку блокирање на реакционите способности на хуминските киселини и аномалии во процесот на формирањето на хумосен материјал, што доведува до деструкција на почвената структура и делумно губење на хумусот и до намалување на антиерозивната способност на почвата.

Во Република Македонија се изработени повеќе студии за контаминираноста на почвите:

1999- Присуство на олово во човековата околина во град Скопје;

2002- Велес, мониторинг контаминација на почви (проф. Д-р Трајче Стафилов.); Злетовица, детална студија на три профили на Злетовска река (РГФ, проф. д-р Благо Боев);

2003- Саса после хаваријата на загадување со излевање на јаловина во Каменичка река (РГФ Крстев, Мониторинг на влијанието на јаловината од каменичка река врз квалитетот на површинските води и загаденоста на воздухот во Македонска Каменица), но сеуште се скромни искуствата со управување со контаминирани почви, посебно во доменот на развивање на законската регулатива и нејзината имплементација. Изработени и се неколку помали студии за загадувањето на почвите

во околината на Скопје, Битола и Тиквешката (Т. Стафилов и Б.Боев).

Со цел да се даде прилог кон развивањето на националниот Мастер План за управување со контаминирани почви, е изведена студија за развој и управување со загадувањето на почвите поврзано со рударството, која опфати мониторинг на почвените контаминации во Пробиштип и околината на површина приближно од  $\text{km}^2$ .

Пилот проектот е изведен од јуни 2006 до јули 2007, а во овој труд се презентирани резултатите од испитувањата на мрежи од  $400\text{m} \times 400\text{m}$ , за следниве тешки метали: As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Zn и Mn, во координација со студискиот тим на ЈСА и релевантни истражувачки и научно-наставни институции.

## 2. СТУДИРАНА ОБЛАСТ

Злетовската област е топографски класифицирана како планинско (во северниот дел од регионот опфатен со Пилот проектот до ридеста област (во јужните делови). Областа опфатена од Пилот проектот геолошки припаѓа на Кратовско-Злетовската вулканска област. Злетовската рудничка област е лоцирана во Кратовско-Злетовската вулканска област со Pb, Zn, Cu и Ag минерализација. Реките (Коритница, Киселица и Белочица) од областа опфатени со Пилот проектот припаѓаат на Злетовскиот сливен систем, кој започнува во близината на границата со Бугарија, протекува воглавно во источниот дел од областа опфатена со Пилот проектот и завршува на југ со влевање во Брегалница. Злетовското поле е лоцирано во горниот тек на реката Коритница, додека јаловиштетото е лоцирано вдоль реката реката Киселица.



Слика 1. Студирана област

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

#### 3.1. Земање на примероци

Примероците од површинските почви во рамките на П/П во фаза -1 се земани од мрежа 400m x 400m, прикажани на слика 1.

За добивање на репрезентативен примерок, кој ќе ја одразува хемиската природа на целата област опфатена со една мрежа, почвените примероци за секоја мрежа се земаат од 5 точки, на длабочина од 0-30cm, со приближно од околу 1kg од секоја точка. Земените примероци од 5-те точки во една мрежа, се мешаат, со цел да се добие еден примерок за секоја мрежа, а кои понатаму ќе послужат за определување на вкупната содржина на тешките метали- аналити.

Земените примероци се сушат на воздух, и двапати просејуваат низ 5mm и 2mm сито. Од добиеното количество сушена и просеана почва, аналитички примерок се добива со кватирање.

Мрежата од 400m x 400m опфаќа вкупна површина од 107 km<sup>2</sup>, а вкупниот број на 400m мрежи е 679.

Неопходните информации за специфицирање на полутантите во областа која е предмет на студијата во Пилот проектот (П/П) и кои ќе се испитуваат, се добиени од претходните испитувања [1,2]. Резултатите од спроведените анализи на земените примероци од дефинираните мерни места, треба да послужат да се добијат информации за степенот на контаминации во испитуваната област, и тие се доведат во корелација со рудничките активности, за да понатаму послужат во изготвувањето на провизиони стандарди за почвите, важни за изработка на студии за ремедијација на контаминирани почви.

#### 3.2. Хемиски анализи

Како полутанти- аналити, чии содржини се одредувани, се селектирани:

- елементи со висок потенцијал за контаминирање, како што се As, Cd, Cu, Pb, Zn, Mn и Hg(вкупна)кои ги

има во високи концентрации во јаловините и,

- други контаминанти- Cr(вкупен), Co и Ni, кои се сметаат за контаминанти со пониски концентрации во областа опфатена со пилот проектот, но кои се селектирани, затоа што се вклучени во Европските Стандарди.

Концентрациите на девет елементи од интерес, аналити во 679 примероци од мрежа 400m x 400m, се одредувани со атомско емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (АЕС-ИСП). Поради лошите граници на детекција за живата, концентрацијата на Hg(вкупна) е одредувана со методата на атомско апсорпциона спектроскопија со ладни пари. Во почвените примероци (0,5g) во тефлонски здели најпрво се разложуваат органските материи присутни во почвите, со 5mL концентрирана азотна и 5mL концентрирана перхлорна киселина, на 120<sup>0</sup>C, 2-3 часа, за да потоа се продолжува со загревањето на 180<sup>0</sup>C во одкриени здели, до влажни соли. Во примерокот ослободен од органските материи, се додаваат 5mL концентрирана перхлорна и 15mL концентрирана флуорводородна киселина, и се загрева до влажни соли. Солите после разложувањето на почвените примероци се раствараат на топло со 3mL концентрирана азотна киселина и се разредуваат до 50mL во одмерна колба.

#### Контрола на квалитетот (QC)

Аналитичката процедура за почвите не е стандардизирана, затоа што во Република Македонија нема официјални аналитички методи за почви, па аналитичката процедура се стандардизираше во текот на изработката на Пилот проектот.

За таа цел се превзедоа мерки за:

- Проверка на лабораториска слепа проба (на секој 20-ети примерок);
- Верификација на калибрационите криви (на почеток и проверка во две точки после секој 10-ти примерок);

- Проверка на точноста на аналитичките резултати и калибрационите криви со референтен материјал . Како референтен материјал се користени 4 референти примероци од почви: PS1, PS2, PS3 и JSAS 0401 .
- Границите на детекција за испитуваните полутанти и дадената аналитичка процедура и примероци, е одредена како  $3s$  од стандардната девијација при мерењата на слепата проба.
- Проверка на прецизноста, е направена со одредувања на концентрациите на селектираните аналити , во паралелни примероци од почви, кои во вкупен број представуваат 10% (67) од вкупниот број на анализирани примероци, 679.

#### 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Вкупната содржина на десет елементи , As, Cd, Cr, Cu, Co, Pb, Zn, Mn и Hg се одредени во примероци од почви од 679 мрежи од 400m x 400m.

Аналитичките резултати за девет елементи од примероците почви од 400m x 400m мрежа, се подложени на статистички третман. Статистичките вредности кои се релевантни за извлекување на потребните информации вклучуваат: максимална вредност, минимална вредност, средна вредност, стандардна девијација, заедно со

вредности како што се, медијана, геометриска средна вредност, upper whisker и upper fence (пресметани со статистички пакет Exploration Data Analyses- EDA), се прикажани во табела 1.

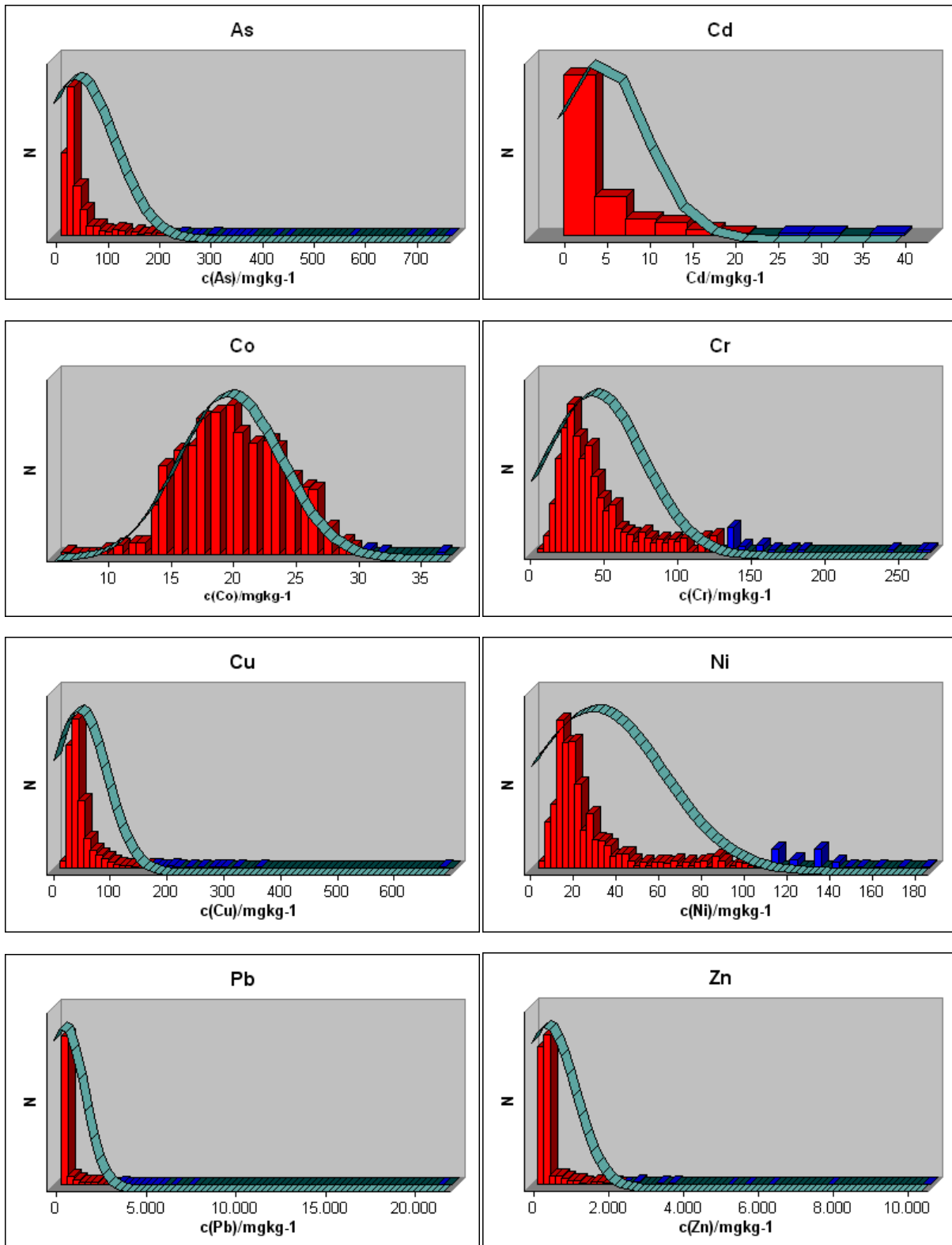
Живата е исклучена од овој третман, затоа што за сите примероци, освен за два ( ), се добиени резултати помали од границата на детекција,  $<0,01\text{mg/kg}$ .

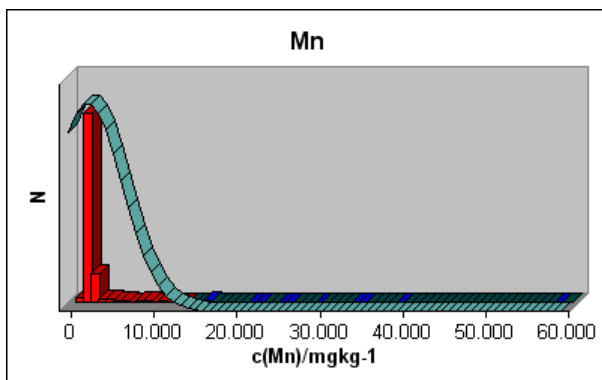
Exploration Data Analyses- EDA е метода која конвенционално се ползува за едноелементна статистичка анализа на геохемиски податоци, поради предноста во однос на конвенционалното наоѓање и интерпретирање на т.н. threshold вредности (вредности за аномалија во распределбата на главната популација од резултати) дури и од мала популација на податоци, извадени од главното множество на податоци. Threshold вредностите ги дефинираат аномалиите во распределбата на податоците, и за такви се земаат вредностите пресметани како upper fence со EDA статистичкиот пакет. Доколку upper fence се повисоки од максималните вредности, како threshold- вредности на отстапување од распределбата се земаат вредностите пресметани како upper whisker. Доколку и во тој случај не се добијат јасни threshold вредности по EDA метода, како вредности со кои се дефинираат аномалиите во распределбата се земаат вредностите пресметани како:  $b+2s$  ( $b$  е геометриска средна вредност, и истовремено вредност на фонот- бакгрундот).

Табела 1. Статистички вредности за примероци од 400m x 400m мрежа

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Број валидни мерења	на 674	137	679	679	679	679	679	679	679
Процент податоци валидни за статистички третман	на 99,26	20,2	100	100	100	100	100	100	100
Минимум	1	1	6	3	6	1	16	11	92
Максимум	744	46	36	261	674	180	21236	10205	58000
Аритметичка средна вредност	35,2	4,0	19,4	41,5	40,3	29,2	267,2	267,5	19447
Медиана	14	1	19	31	27	16	57	95	1100
Геометриска средна вредност (b) (back ground)	16	2	19	33	31	20	82	128	1279
Стандардна девијација (s)	71,6	6	4	33	47	32	1068	736	4126
Коефициент на варијанца	203	161	21	81	117	109	400	275	212
b+2*s	159,7	15,0	27,2	99,6	124,7	83,3	2217,8	1601,1	9532,2
Upper whisker	31	4,0	22	48	40	29	32	132	1400
Upper fence	202,1	19	29,0	119,5	149,8	103,4	277,58	1983,6	11559,2
Threshold вредност	202,1	19	29,0	119,5	149,8	103,4	277,58	1983,6	11559,2
Број податоци над threshold вредност	на 18	5	7	36	25	41	15	16	15

Хистограмите и кривите на распределба се представени на слика 2.





Слика 2. Хистограми за испитувани елементи во примероци од 400m x 400m мрежа

Во табела 2 се представени бекгроунд вредностите на примероците од 400m x 400m наспроти средните вредности за одредуваните елементи во почви според Bowen [3] и холандските национални бекгроунд вредности.

Табела 2 Бекгроунд вредности

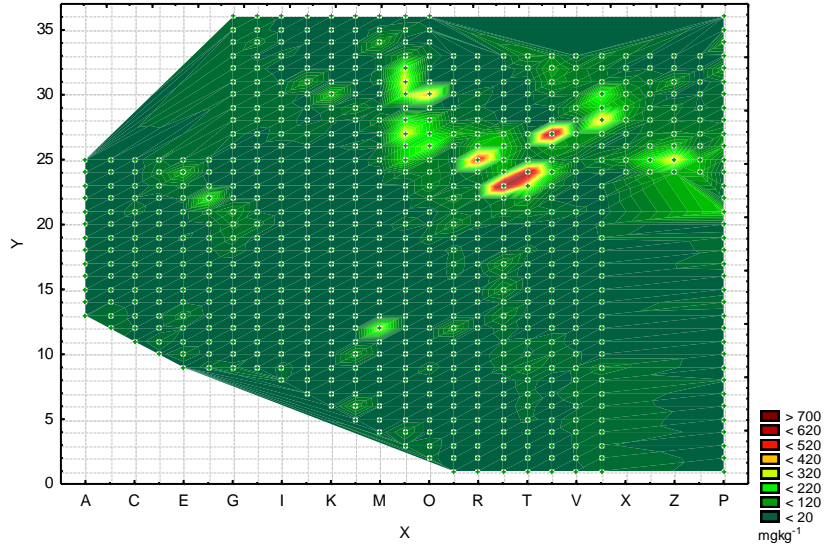
	As/ mgkg <sup>-1</sup>	Cd/ mgkg <sup>-1</sup>	Co/ mgkg <sup>-1</sup>	Cr/ mgkg <sup>-1</sup>	Cu/ mgkg <sup>-1</sup>	Ni/ mgkg <sup>-1</sup>	Pb/ mgkg <sup>-1</sup>	Zn/ mgkg <sup>-1</sup>	Mn/ mgkg <sup>-1</sup>	Hg/ mgkg <sup>-1</sup>
Бекгроунд вредности	16	2	19	33	31	20	82	128	1279	-
Средни вредности за почви[3]	6	0,35	8	70	30	50	35	90	1300	0,06
V.G Con. Of Holand*2	29	0,8	9	100	36	35	85	140	-	0,3

\*2 National background concentration of Holand

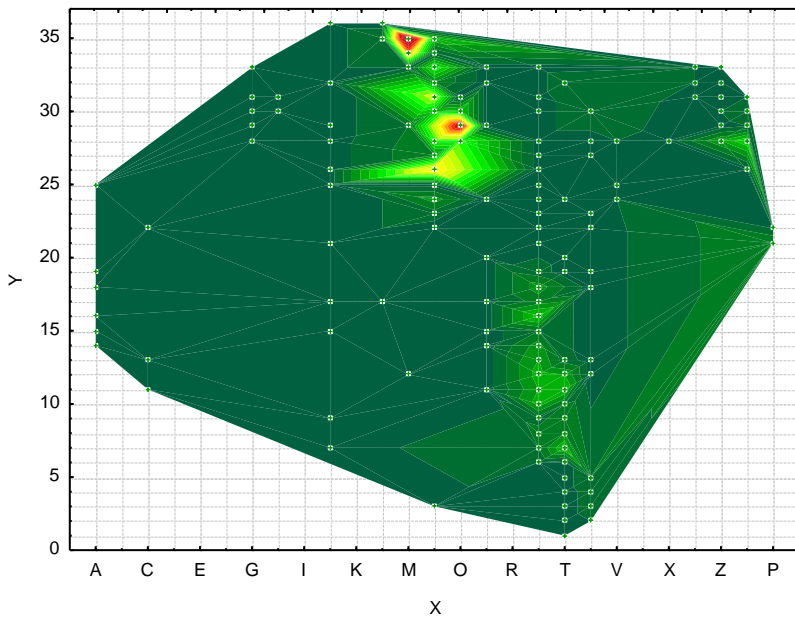
Дистрибуцијата на испитуваните тешки метали по мерните места од каде се земени примероците, е представена со графици на слика 3.



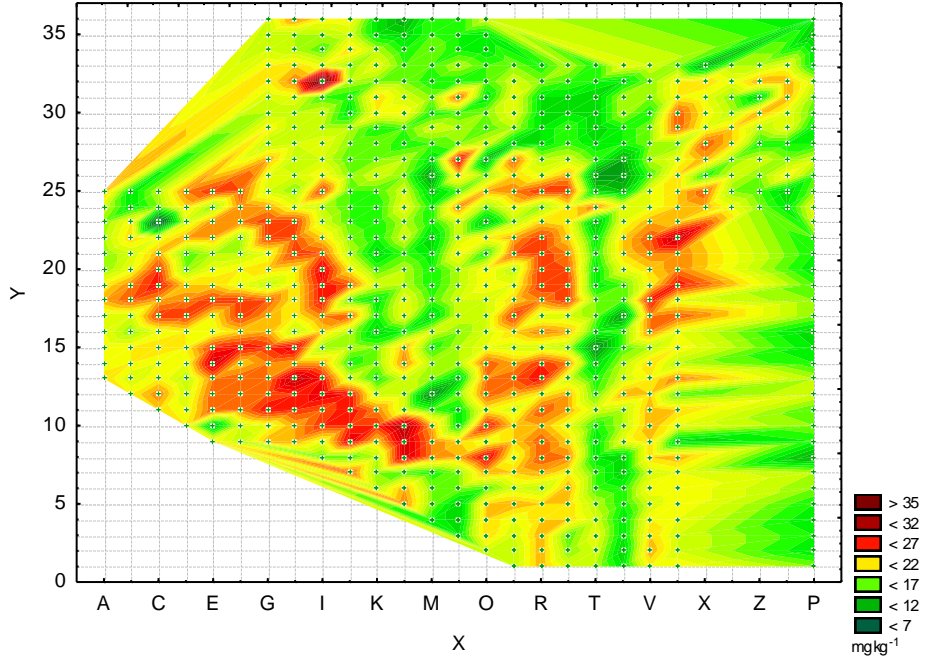
Просторна дистрибуција на определените концентрации (mg/kg) на As



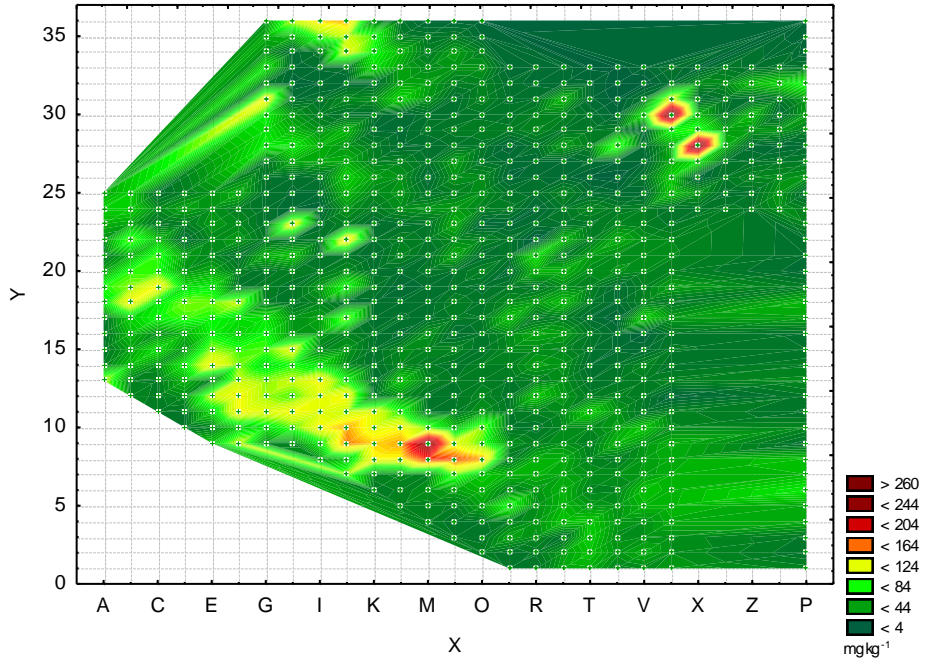
Просторна дистрибуција на определените концентрации (mg/kg) на Cd



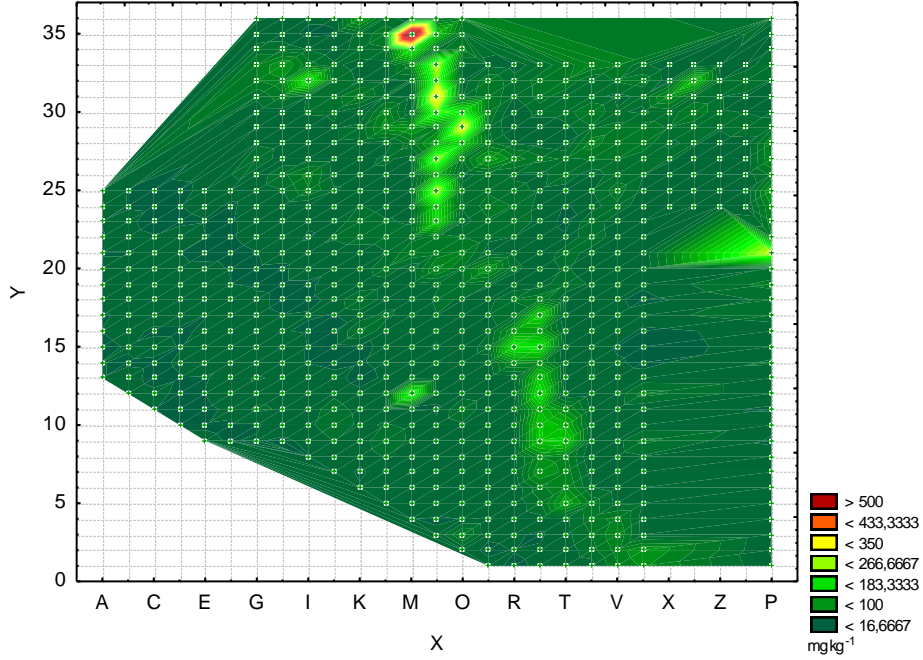
Просторна дистрибуција на определените концентрации (mg/kg) на Co



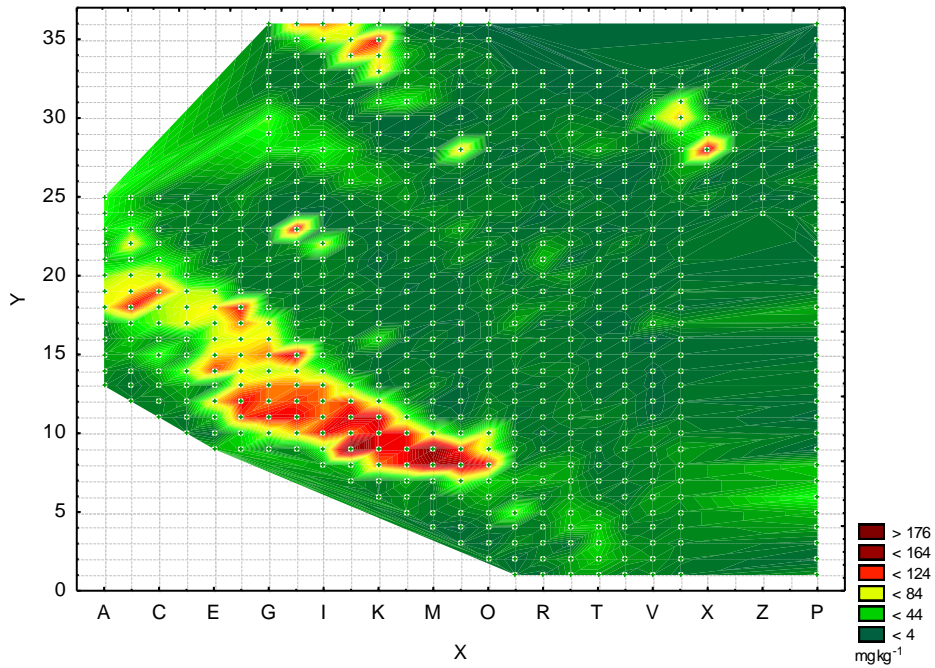
Просторна дистрибуција на определени концентрации (mg/kg) на Cr



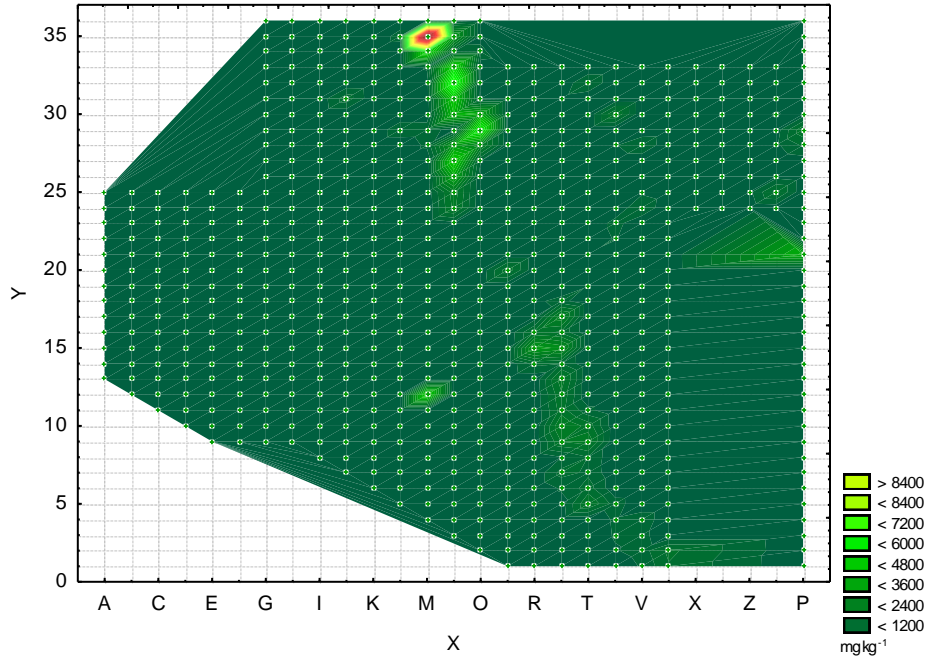
Просторна дистрибуција на определени концентрации (mg/kg) на Cu



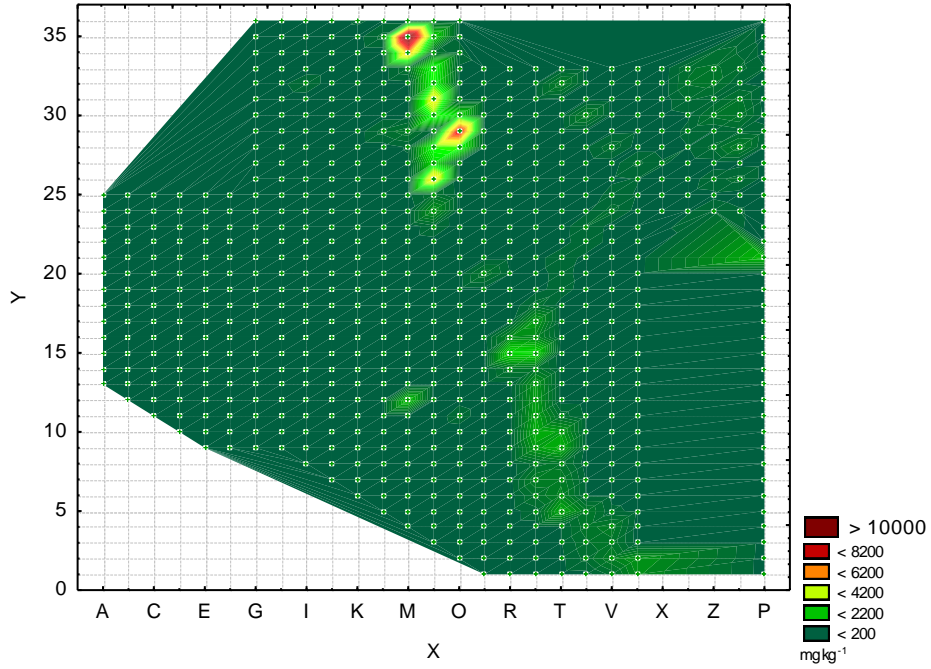
Просторна дистрибуција на концентраците (mg/kg) на Ni

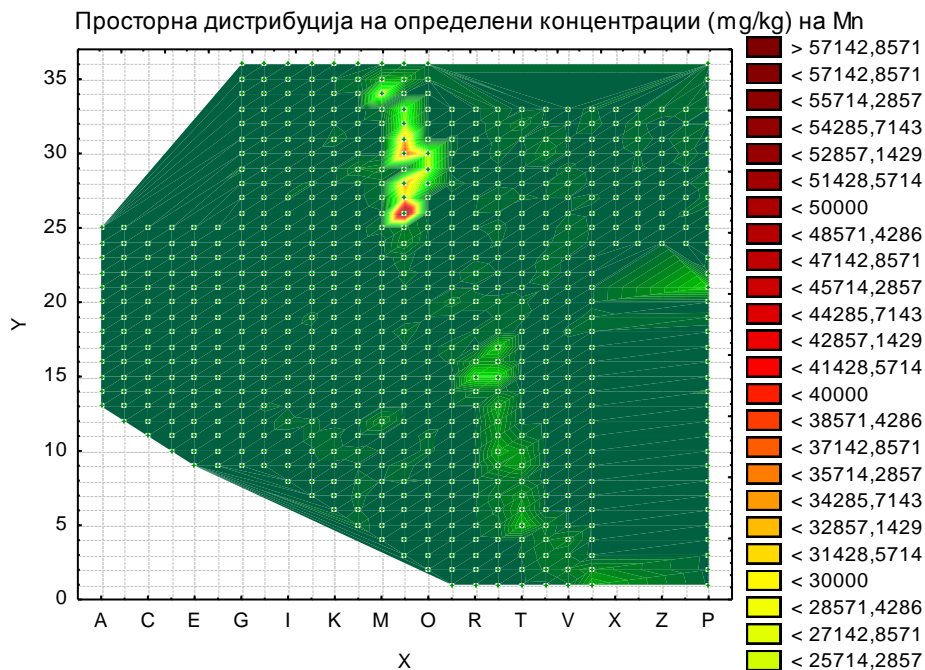


Просторна дистрибуција на концентрациите (mg/kg) на Pb



Просторна дистрибуција на определени концентрации (mg/kg) на Zn





Слика 3. Просторна дистрибуција на определуваните елементи

As: Вкупната содржина на арсенот во испитуваните примероци, е во подрачјето од 1-744 mg/kg со бекгроунд вредност од 16 mg/kg која е повисока од средната вредност за во почви според Bowen, а пониска од холандските бекгроунд вредности. Хистограмот укажува на приближна нормална распределба за поголем дел од одредените вредности, со видливо отстапување на една помала популација во областа на повисоки концентрации. Threshold вредноста, за која започнува отстапувањето од нормалната распределба е 202,1 mg/kg. Мрежите за кои арсенот е одреден во повисоки концентрации се во областа на јаловиштето и во горниот тек на Злетовска река, но не и во долниот тек, каде се забележуваат повисоки концентрации за Pb и Zn. Повисоки концентрации за арсенот се забележуваат во областа јужно од Пробиштип. Релативно високи содржини на арсен се забележуваат во областите по

течението на Злетовска река во долниот дел, и во северниот дел од испитуваната област.

Cd: Содржината на кадмиумот е доста ниска, од <1 до 46 mg/kg. Во 80% од вкупниот број на примероци, таа е пониска од границата на детекција, 0,1 mg/kg. Бакгроунд концентрацијата е 2 mg/kg, и е повисока од двата стандарда земени за споредба, во табела 2. Големите концентрации на кадмиумот се забележуваат речиси во истите мерни точки, каде и концентрациите на Pb и Zn се повисоки, во областа на границите со јаловиштето, вдолж Киселичка река и вдолж долното теление на Злетовска река.

Co: Концентрациите на кобалтот се во релативно тесна област од концентрации, од 6 до 36 mg/kg, а 80% од примероците имаат концентрации во уштепотесно подрачје, од 15 до 25 mg/kg. Хистограмот на кобалтот покажува речиси нормална распределба со вредност за медијаната од 19 mg/kg, а која е

двапати поголема вредност од средната вредност во почвите според Bown, а и според холандските стандарди. Тесното подрачје од концентрации за кобалтот и нормалната распределба на концентрациите, што се забележува од хисторграмот, сугерира дека вредностите на кобалтот во испитуваната област од Пилот Прокетот, имаат природно потекло во почвите од таа област, т.е. ја рефлектираат хемиската природа на бадроцк, без да при тоа се има некој јасен доказ за некое секундарно обогатување. Релативно високите концентрации на кобалтот од 20 до 30 mg/kg конзистентно се забележуваат во југозападниот дел од испитуваната област каде се забележуваат и високи концентрации на никелот. Областа опафтена со Пилот Проектот ја прекриваат вулкански карпи и вулcano- седиментарните секевенци. Како вулканските карпи се карактеризираат со релативно високи концентрации на кобалтот, причината за релативно високите баггроунд концентрации на кобалтот во испитуваната област лежи во геолошката природа на областа.

Cr: Вкупната концентрација на хромот во испитуваната област е релативно ниска, од 3 до 261 mg/kg, со баггроунд вредност од 33 mg/kg, а која е помала речиси за половина од средната содржина на хромот во почвите според Bown, а исто така и од Холандските стандарди за почви. Хистограмот за хромот покажува распределба блиска на нормалната за онаа популација на концентрации за хромот пониски од аномалната вредност (119,5mg/kg), и со слаба девијација за повисоките концентрации. Концентрациите на хромот се највисоки во североистичните мерни точки, а централниот дел од испитуваната област е опкружен со област каде концентрациите на хромот се релативно високи. Распределбата на релативно високите концентрации на хромот во насоката северозападно- југоисточно покажува тренд на поклопување со

областите каде се забележуваат и релативно повисоки концентрации на никелот.

Cu: Во споредба со Pb и Zn, концентрациите на бакарот се релативно ниски, и се движат од 6 до 674 mg/kg, со бекгроунд вредност од 31 mg/kg, а која е многу блиска на вредностите од двата стандарда земени за компарација, на Bowen и Холандскиот стандард. На хистограмот за распределба на концентрациите на бакарот, се забележуваат јасно две области на концентрации, една во која концентрациите на бакарот се движат од 6 до 149,8mg/kg и другата, каде повисоките концентрации се прилично расеани. Слично, како кај и оловото и цинкот, мерните точки во кои концентрациите на бакарот се високи, се дистрибуирани во областа на јаловиштето, по течението на Киселичка река и во долниот дел од течението на Злетовска река.

Hg: Живата е исклучена од статистичката обработка, затоа што во сите примероци, освен во два, концентрациите се пониски од границата на детекција, 0,1mg/kg. Во само две мерни точки, живата е детектирана во концентрации од 0,23 и 0,11mg/kg, а тоа се мерни точки во планината источно од Ратавица (Z25 и Z26).

Ni: Концентрациите на никелот во испитуваната област се релативно ниски и се движат од <1 до 280 mg/kg со бекгроунд вредност од 20mg/kg, а која е за половина помала од стандардот на Bowen за почви и Холандската бекгроунд концентрација. На хистограмот за распределба на концентрациите за никелот се забележуваат две области, област во која распределбата на концентрациите е приближно нормална, и популација за повисоките концентрации, која е поприлично неправилно распределена. Вредноста за концентрациите на никелот за која се забележува аномалија во распределбата е 103,4mg/kg. Мерните точки, каде се одредени повисоки концентрации за никелот од 70mg/kg се независно расеани во испитуваната област; мала област во

северозападниот и северниот дел и поголема обработлива површина на која се одгледува пченица во југозападниот дел од испитуваната област. Во мерните точки, карактеризирани со релативно повисоки концентрации за Pb-Zn-Cu-As, одредени се релативно ниски концентрации на никелот, во главно пониски од 30mg/kg. Моделот на распределба на концентрациите на никелот, како се забележува, е поразличен од оние на металите чии концентрации може да се доведат на некој начин во врска со рударските активности, како што се Cu, Zn, As и Pb, што пак упатува на претпоставката дека распределбата на содржината на никелот во испитуваната област е природна, условена од геолошката природа на бедрокот. Високите концентрации на никелот во мерните точки во југозападната област, се совпаѓа со распределбата на Еоценските седиментарни карпи ( ).

Pb: Вкупните концентрации на оловото во испитуваната област, се релативно високи, и се движат од 16 до 21.000mg/kg со бекгроунд вредност од 82mg/kg, а која е речиси двапати повисока од вредноста на Bowen стандардот за почви, и слична со Холандската бекгроунд концентрација. Највисоката вредност од 21.000mg/kg се забележува во мерните точки во напуштеното јаловиште блиску до флотациониот погон лоциран во Злетовското поле. На хистограмот за оловото се забележува изразен пик за релативно ниските концентрации на олово од 30-50mg/kg, и остро опаѓање кон повисоките концентрации. Популацијата со повисоки концентрации евидентно отстапува од главната популација, со вредност за концентрацијата за аномалија на распределбата на главната популација, од 277,6mg/kg. Слично како и кај цинкот и манганот, мерните точки во кои се одредени високи концентрации за оловото, повисоки од 277,6 mg/kg, се распределени во околината на Пробиштип, вклучувајќи ги и оние распределени во Злетовското поле,

јаловиштето и влож Киселичка река и во долниот дел од течението на Злетовска река, каде дошло до излевање на јаловината во хаваријата во 1976. Освен во тие мерни места, високи содржини на олово се забележуваат и по течението на Коритница, во горниот дел од течението на Злетовска река после влевањето на Коритница и во планинските области во најсеверниот дел од испитуваната област.

Zn: Одредените концентрации за цинкот, се слични на оние за оловото, и се движат од 11 до 10.205mg/kg со бекгроунд вредност од 128mg/kg, која се многу малку разликува од онаа за средна содржина во почви според Bowen. Слично како и за оловото, највисоката вредност, 10.205mg/kg се добива за почвите од мерната точка од напуштеното јаловиште блиску до флотациониот погон во Злетовското поле. На хистограмот за цинкот јасно се изразени пикови за содржини на цинкот помеѓу 63 и 111mg/kg, во која граница паѓаат 60% од концентрациите во анализираниите примероци. Од таа популација на концентрации на цинкот, содржината на цинкот остро се менува, но континуирано кон повисоките концентрации се до 10.000mg/kg со вредност за аномалија во распределбата од 1983,6mg/kg. Слично како и за оловото и манганот, мерните точки во кои концентрациите за цинкот се поголеми од аномалната вредност 1983,6mg/kg се наоѓаат во населената област околу Пробиштип, и во Злетовското поле соодветно, како и околу јаловиштето, и влож Киселичка река и во долниот дел од течението на Злетовска река, каде дошло до излевање на јаловината во 1976г. Освен во тие мерни точки, повисоки концентрации за цинкот се забележуваат влож течението на реката Коритница, која протекнува низ Злетовската рудничка област, во горниот тек на Злетовска река после влево на Коритница. Високи концентрации на цинк се најдени и во почвите од мерните точки од планинската област во близината на селото Злетово.

Mn: Определените концентрации за манганот се релативно високи, и се движат од 92 до 58.000mg/kg со бекгроунд концентрација од 1.279mg/kg, а која е слична на средната вредност за почви, според Bowen. Примероците во кои се одредени многу високи концентрации за манган, поголеми од 30.000mg/kg се земени од мерните точки во близината на јаловиштето. Од хистограмот за манганот може да се види дека за концентрации од 870 до 1.400mg/kg, распределбата е речиси нормална, и во таа област од концентрации спаѓаат приближно 60% од анализираните примероци. Другата, помала популација, која отстапува од првата, е за повисоките концентрации на манганот. Концентрацијата за која се забележува аномалијата во нормалната распределба е 11.559mg/kg. Слично како за бакарот, оловото и цинкот, високите концентрации за манганот, повисоки од 11.559mg/kg се забележуваат во населената област околу Пробиштип, во Злетовското поле, околу јаловиштето, вдоль реката Киселица и во долниот тек од течението на Злетовска река. Спорадично високи концентрации за манганот се забележуваат и во областа помеѓу Пробиштип и Злетовска река.

## 5. ЗАКЛУЧОК

Најдени се зголемени концентрации за тешките метали во испитуваната област, посебни за Pb, Zn и Mn. Подрачјата со високи концентрации за овие елементи, заедно со најдените концентрации за кадмиумот, се забележуваат во населената област околу Пробиштип, јаловиштето, вдоль реката Киселица и во долниот тек од течението на Злетовска река. Вдлож таа област, излевањето на јаловиштето може јасно да се одцрта. Подрачја со високи концентрации на овие тешки метали, се исто така забележуваат и вдоль течението на реката Коритница и во горниот тек на Злетовска река, пред местото на влев на

реката Коритница. Причината за овие високи концентрации се припишува на рударските активности во рудниците Злетово. Се забележуваат и подрачја со високи концентрации за испитуваните тешки метали, за кои причината за зголемени концентрации е веројатно од природно потекло, како за Pb, Zn, As во најсеверните подрачја од испитуваната област, блиску до селото Злетово, или високите концентрации за As во мерните точки јужно и југоисточно од Пробиштип, како и Ni во мерните точки северозападно и југоисточно од испитуваната област.

## ЛИТЕРАТУРА

- Krstev B., Golomeov B. *Incidents in flotation tailings dams-lead-zinc mine, Sasa, R. Macedonia* /International Conference "NEW TRENDS IN MINERAL PROCESSING VIII" Ostrava, Czech Republic, 24-26.6.2004/
- B. Boev; S. Lepitkova, *Soil kontamination in the vicinity of river Zletovska, 1999;*
- Bowen, *Environmental Chemistry of the elements*