



УНИВЕРЗИТЕТ "СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ" – СКОПЈЕ

ТЕХНОЛОШКО - МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ



**БОШКО БОШКОВСКИ**

**МИГРАЦИЈА НА АРСЕН  
ОД АНТРОПОГЕНО ПОТЕКЛО ВО ПОЧВАТА  
ОД МИКРОЛОКАЛИТЕТОТ И-СИ-ЈИ ОД  
ФАБРИКАТА ОХИС, СКОПЈЕ**

**- ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА -**

**2015**

**Ментор:**

Д-р Слободан Богоевски, редовен професор,  
Технолошко-металуршки факултет Скопје

**Членови на комисијата:**

Д-р Трајче Стафилов, редовен професор,  
Природно-математички факултет Скопје

Д-р Благица Близнаковска, редовен професор,  
Технолошко-металуршки факултет Скопје

Д-р Гордана Русеска, вонреден професор,  
Технолошко-металуршки факултет Скопје

Д-р Анита Грозданов, редовен професор,  
Технолошко-металуршки факултет Скопје

Д-р Слободан Богоевски, редовен професор,  
Технолошко-металуршки факултет Скопје

**Датум на одбрана:**

**Датум на промоција:**

**Област:** 22502 Вода, воздух и почва

**БОШКО БОШКОВСКИ**

**МИГРАЦИЈА НА АРСЕН ОД АНТРОПОГЕНО ПОТЕКЛО ВО  
ПОЧВАТА ОД МИКРОЛОКАЛИТЕТОТ  
И-СИ-ЈИ ОД ФАБРИКАТА ОХИС, СКОПЈЕ**

**А П С Т Р А К Т**

Во оваа докторска дисертација е обработена проблематиката на присутниот арсен од антропогено потекло во почва. За остварување на целта, односно, да се дефинира механизмот и динамиката на миграција на арсен во почвата, избран е локалитет во Скопско Поле, со географска поставеност И-СИ-ЈИ од фабриката ОХИС. Овој локалитет е селектиран поради можноста да биде антропогено контаминиран со арсен, како резултат на технолошкиот процес на производство на пестициди со присутен арсен како активна компонента.

За детерминирање на формите на постоење на арсен во почвата, неговата квантитативна застапеност и динамиката на миграција, направени се детални анализи на самата почва: гранулометриска анализа, силикатна хемиска анализа, минералозна анализа, физички карактеристики (порозност, специфична маса, површински карактеристики, специфична површина и др.), содржина на арсен и други микроелементи итн. Освен анализа на почвата, направена е и анализа на содржината на арсен во неколку растителни видови кои егзистираат во соодветниот локалитет (со различен афинитет кон арсенот и други микроелементи), како и комплексни анализи на две неметални суровини кои би можеле да се користат за пасивна деконтаминација на почвата.

Од добиените резултати и нивното симултано толкување, дефинирани се три групи на присутен арсен во почвата од овој локалитет, и тоа: фиксиран арсен за минералните компоненти, слабо врзан арсен (варијабилен и достапен во различни количини, зависно од моменталните услови во почвата) и слободен - водорастворлив арсен. Дефинирани се и адсорпционите (селективни) карактеристики на посочените минерални суровини, со кои е возможно да се изврши успешна ремедијација на почвата со пасивна деконтаминација. Сите експерименти кои се изведени се во вид на симулација на природни услови.

**Клучни зборови:** арсен, почва, миграција, ремедијација

**BOŠKO BOŠKOVSKI**

**MIGRATION OF ARSENIC FROM ANTROPOGENIC ORIGIN  
IN THE SOIL OF MICROLOCALITY E-NE-SE  
FROM THE OHIS FACTORY**

**A B S T R A C T**

This PhD dissertation elaborates the problem of presence of arsenic from anthropogenic origin in soils and its dynamic of migration. The aim is to define mechanism and dynamics of arsenic migration in the soil of the Skopsko Pole locality, geographically situated E-NE-SE from the OHIS factory. This locality is selected as there is probability of anthropogenetic contamination with arsenic as consequence of manufacturing of pesticides with arsenic as an active component.

For determination of the forms of existing arsenic in the soil, its quantity and dynamic of migration, detailed analyses of the soil have been realized: granulometric analysis, silicate chemical analysis, mineralogical analysis, physical properties (porosity, specific mass, surface properties, specific surface etc.), contents of arsenic and other microelements etc. Apart from soil analysis, there has been realized analysis of As-contents in several plant species that exist on the locality (with different affinity for arsenic and other microelements), as well as complex analyses of two inorganic raw materials that could be used for passive decontamination of soil.

The obtained results and their simultaneous view have contributed in defining three groups of existing arsenic in the soil of this locality: arsenic bounded to the mineral components, weak bounded arsenic (variably accessible depending on present conditions of the soil) and not bounded - water soluble arsenic. Also, there have been defined adsorption (selective) characteristics of the above mentioned inorganic raw materials, which can make successful remediation of soil by passive decontamination. All experiments have been realized simulating natural conditions.

**Key words:** arsenic, soil, migration, remediation

# СОДРЖИНА

<b>1. ВОВЕД</b> .....	1
<b>2. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ</b> .....	3
2.1. ПОЧВА .....	3
2.1.1. Педогенеза .....	4
2.1.2. Педогени фактори .....	5
2.1.3. Морфологија на почвата .....	7
2.1.4. Почвен профил .....	8
2.1.5. Состав на почвата .....	9
2.1.6. Организми во почвата .....	10
2.1.7. Хумус .....	12
2.1.8. Текстура на почвата .....	13
2.1.9. Боја на почвата .....	16
2.1.10. Класификација на почви .....	16
2.1.11. Структура на почвата .....	18
2.1.12. Порозност на почвата .....	21
2.1.13. Вода во почвата .....	22
2.1.14. Почвен раствор .....	26
2.1.15. Воздух во почвата .....	29
2.1.16. Температура на почвата .....	32
2.1.17. Сорптивни особини на почвата .....	34
2.1.18. Миграција во почвата .....	36
2.2. ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ПОЧВИТЕ .....	38
2.3. АРСЕН .....	42
2.4. РЕМЕДИЈАЦИЈА НА ПОЧВИ .....	44
<b>3. ЦЕЛИ НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА</b> .....	48
<b>4. ПРАКТИЧЕН ДЕЛ</b> .....	50
4.1. ЛОКАЛИТЕТ .....	50
4.1.1. Досегашни истражувања .....	50

4.1.2. Географски карактеристики на локалитетот . . . . .	58
4.1.3. Геолошки карактеристики на локалитетот. . . . .	61
4.1.4. Минералошко-петрографски карактеристики на локалитетот . .	62
<b>4.2. СТРАТЕГИЈА НА ЗЕМАЊЕ НА СРЕДНА ПОЧВЕНА ПРОБА ЗА АНАЛИЗА . . . . .</b>	<b>64</b>
4.2.1. Статистички концепти за земање на средна почвена проба . . . .	67
4.2.2. Стадиуми при испитувањата на контаминирани локалитети . .	68
4.2.3. Алатки за земање на средни почвени проби . . . . .	69
4.2.4. Подготовка на мострите за анализа . . . . .	69
4.2.5. Грешки при земање на средна почвена проба за анализа. . . . .	71
<b>4.3. ДЕФИНИРАЊЕ НА ПРОБНИ МЕСТА . . . . .</b>	<b>73</b>
<b>4.4. ЗЕМАЊЕ НА ПОЧВЕНИ ПРОБИ ЗА АНАЛИЗА . . . . .</b>	<b>75</b>
<b>4.5. ЛАБОРАТОРИСКА ПОДГОТОВКА НА ПОЧВЕНИТЕ ПРОБИ ЗА АНАЛИЗА . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>4.6. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ПОЧВАТА . . . . .</b>	<b>78</b>
4.6.1. Гранулометриска анализа . . . . .	78
4.6.2. Рендгентска структурна анализа . . . . .	82
4.6.3. Силикатна хемиска анализа . . . . .	91
4.6.4. Фурие трансформирана инфрацрвена спектроскопија . . . . .	102
4.6.5. Определување на специфична површина . . . . .	105
<b>4.7. АНАЛИЗА СО АТОМСКА ЕМИСИОНА СПЕКТРОСКОПИЈА СО ИНДУКТИВНО СПРЕГНАТА ПЛАЗМА . . . . .</b>	<b>108</b>
4.7.1. Содржина на арсен во почва. . . . .	109
4.7.2. Содржина на арсен во растенија. . . . .	126
<b>4.8. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ПОТЕНЦИЈАЛНИ МАТЕРИЈАЛИ ЗА РЕМЕДИЈАЦИЈА НА КОНТАМИНИРАНИТЕ ПОЧВИ СО ПАСИВНА ДЕКОНТАМИНАЦИЈА . . . . .</b>	<b>132</b>
4.8.1. Дијатомејска земја од локалитетот Славишко Поле . . . . .	132
4.8.2. Трепел од локалитетот Суводол, Битола . . . . .	137
4.8.3. Екстракција на водорастворлив арсен од почвените примероци .	142
<b>5. ЗАКЛУЧОК. . . . .</b>	<b>144</b>
<b>6. ЛИТЕРАТУРА . . . . .</b>	<b>146</b>



## 1. ВОВЕД

Современиот човек започнува да гледа на почвата од многу поширок аспект. Загадувањето на почвите поради се поинтензивната индустриска експанзија, станува многу важен чинител, кое е директно и индиректно поврзано со антропогените влијанија.

Природните содржини на тешките метали во почвите, во најголем дел се природно избалансирани и не претставуваат значајна опасност по животот и здравјето на луѓето и животните. Спротивно на тоа, во почвите се детерминираат се поголеми количини на тешки токсични метали од антропогено потекло кои имаат негативно влијание еколошкиот систем и врз хуманата популација. Затоа контаминирањето на почвите со тешки метали, како последица од антропогените активности, претставува се позначаен проблем. Високиот степен на контаминираност на почвите негативно се рефлектира врз општата состојба на еколошкиот систем.

Како најконтаминирани подрачја во светот воопшто се третираат регионите со поголема концентрација на популација, односно големите градови. Истите претставуваат огромни комплекси со хетерогени структури. Загадувањето на животната средина пред се е резултат на интензивниот сообраќај, индустријата, агрохемиските влијанија, во и околу градските региони, радиоактивноста од антропогено потекло итн. Карактеристично за градските подрачја е еколошкиот градиент т.е. редуцирање на степенот на контаминација од центарот кон периферијата. Со зголемен степен на контаминираност на почвите исто така се карактеризираат и микролокалитетите околу индустриските капацитети.

Сите горенаведени ефекти на контаминација со помали или поголеми отстапувања се манифестираат и во градот Скопје. За Скопје се изразени контаминациите во почвите со тешки токсични метали, како резултат на присутното индустриско производство како: рудници и железарница-Скопје, ОХИС, Цементарница, Металски завод-Тито, топланите, многу ливници за метали, топилници за олово во приватна сопственост со помали капацитети итн. Интензивниот сообраќај исто така има свое негативно влијание врз општата состојба на животната средина.



Со цел да се добие престава за реалната состојба на теренот, реализирани се истражувања за изработка на геохемиски атлас за тешки токсични метали на територијата на Скопско Поле. Третирани се почвите како од урбаниот, така и од руралниот дел од теренот во кој се сместени поголемите индустриски капацитети. Тенденција е да се укаже во колкава мера, природниот основен геолошко-петрографски матрикс има влијание на детерминираниите контаминации на тешки метали во испитуваните почви од теренот [1-4].

При изработката на овој проект посебен акцент е ставен на арсен како еден од најкарактеристичните контаминенти во почвите, како и поради постоењето на реални претпоставки за негова зголемена концентрација во одредени микролокалитети. Пред сè се мисли на акумулирани количини на арсен во почвите од микролокалитетот околу фабриката ОХИС, поради повеќегодишното производство на пестициди во кои како активна компонента се користат повеќе соединенија на база на арсен [5-9].

Со досегашните реализирани истражувања, како и со истражувањата предвидени со оваа докторска дисертација, би се добила интегрална слика за степенот на контаминираност и состојбата на почвите од наведениот микролокалитет. Со деталните испитувања за квантитативно-квалитативната контаминација на почвите со тешки метали (пред сè As) се создаваат почетни услови за посочување на соодветни конкретни методи за евентуална ревитализација [10-14].

## 2. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ

### 2.1 ПОЧВА

Почвата претставува тридимензионален природен медиум, во вид на растресит слој на површината на земјата, изменет со тек на време под влијание на различни педогенетски фактори како вода, воздух, клима, геолошки супстрат, време, живи и мртви организми и останато. Почвата претставува отворен систем, така што помеѓу неа и околината има перманентна размена на материја и енергија.

Почвата се образувала на Земјината топка по појавата на живиот свет, на тој начин што врз геолошкиот супстрат се населува живиот свет, при што го изменува и трансформира во “ново тело” - почва. Почвата се разликува од супстратот на кој се образувала, по тоа што постојано се менува под влијание на педогенетските фактори, поради што има поинаква морфологија, особини и динамика.

Почвата претставува систем во кој материите се јавуваат во три агрегатни состојби (фази): цврста, течна и гасовита. Цврстата фаза се состои од цврсти партикулати од минерално и органско потекло со различна димензија и различен хемиски состав. Течната фаза се состои од вода и од растворените во неа материи, што се нарекува почвен раствор. Гасната фаза ја претставува почвениот воздух. Затоа почвата може да се дефинира како трофазен систем со четири основни компоненти: минерална и органска (цврста фаза), како и вода и воздух.

Почвата не може да се прикаже како проста смеса од овие основни компоненти. Волуменскиот однос и составот на четирите компоненти може да варира во широки граници, но за најголем дел од почвите приближно изнесува околу 45% минерална материја, 5% органска материја, вода 25% и воздух 25%. Тоа укажува дека порите приближно зафаќаат околу 50% од волуменот на почвата. Тие се исполнети со вода, воздух, растителни корења, и микроорганизми. Поради тоа почвата претставува организирана целина во која се одвиваат голем број на процеси, при што промените во која и да е фаза се одразуваат врз останатите [15].

### 2.1.1. ПЕДОГЕНЕЗА

Под терминот педогенеза или педогени процеси се дефинираат оние процеси под чие влијание матичниот супстрат се трансформира во почва. Педогените процеси се одвиваат непрекинато. Педогенезата се состои од голем број на елементарни индивидуални процеси, кои грубо може да се класифицираат на: процеси на распаѓање на почвените минерали и создавање на нови, процеси на синтеза и создавање на органски материи со образување на хумус и процеси на миграција (транслокација) на материите во почвата. Овие елементарни процеси може да се одвиваат сукцесивно или пак паралелно еден со друг, со различна брзина и интензитет. Некои педогени процеси имаат реверзибилен, а некои иреверзибилен карактер. Зависно од комбинацијата на овие педогени процеси се создава почвата со своја структура и особини.

Почвата е неизолиран отворен динамички систем кој е во перманентна интеракција со околината. Има постојан влез и излез на енергија и материја. Промените во неа не запираат, но се со минимален интензитет. Добро развиена “зрела“ почва е во динамичка рамнотежа со околината.

Во почвата од атмосферата се внесува вода (атмосферски талози), гасови ( $O_2$ ,  $CO_2$  и др.), седименти (еолска ерозија), соли итн. Од биосферата има влез на органски материи создадени со процесот на фотосинтеза. Од литосферата при продлабочување на почвата се внесуваат нови количества на минерали. Од литосферата преку капиларно качување на поземните води има влез на вода и растворливи соли. Од почвата се губи водата преку евапотранспирација. При дожд или наводнување водата при влез во почвата од порите го истиснува воздухот во атмосферата.  $CO_2$  го апсорбираат растенија при што ослободуваат  $O_2$ . Има одлив на почва при процесите на ерозија итн.

Слично како со секоја материја, во почвата има постојан влез и излез на енергија. Доминатна при тоа е сончевата енергија која преку ден ја апсорбира почвата, а навечер дел од неа повторно преминува назад во атмосферата поради температуниот градиент кој се создава поради различните топлински капацитети на почвата и атмосферата.

Почвата, како динамички систем еволуира во следни поразвиени и постари стадиуми. Интензитетот и брзината на еволуцијата директно зависи од времетраењето на поединечните стадиуми.

Во зависност од причините со кои е предизвикана, еволуцијата може да биде ендегена, егзогена, амфигена и деграциона.

Ендегената еволуција е резултат на внатрешните промени во самата почва. Со акумулирање на квантитативните промени, почвата добива еден нов квалитет, при што настанува еден дијалектички скок од еден во друг стадиум т.е. почвата преминува од еден во друг тип или поттип. Оваа низа на стадиуми е со дефинирана законитост и редослед за дадени услови, поради што уште се

нарекува и еволуциона серија. Општо кажано, со ендегента еволуција почвата од попримитивни форми се трансформира во покомплексни форми, што резултира и со промени во околните сфери.

Егзогената еволуција не претставува самостоен процес бидејќи е резултат на промените предизвикани од влијанието на околината како клима, релјеф, вегетација, човек, итн.

При деградациона еволуција има појава на пониска плодност на почвата, која може да биде резултат на повеќе литогени и антропогени фактори. Исто така под влијание на истите фактори постои и спротивна проградациона еволуција со која доаѓа до подобрување на плодноста на почвата.

Амфигена еволуција е процес на комбинирана еволуција, која е резултат на истовремено комбинирано влијание на сите претходно споменати фактори.

Педогенезата се одвива во простор и време и никогаш не запира. Стартот на педогенезата се дефинира од моментот кога дотичниот матичен супстрат станува изложен на влијанието на средината. Промените во почвата зависат од времетраењето на педогенезата (апсолутната старост) и од нејзината брзина и интензитет. Промените можат да се дефинираат и со бројот на стадиуми низ кои минала почвата (релативна старост).

### 2.1.2. ПЕДОГЕНИ ФАКТОРИ

Образувањето и еволуцијата на почвата е во тесна зависност од условите на средината и природните појави, и е во меѓусебен сооднос со другите сфери. Факторите од кои зависи создавањето и еволуцијата на почвата се дефинираат како педогени фактори. Почвата е функција од симултаното дејство на сите педогени фактори. Промената на еден или повеќе педогени фактори може да предизвика дисбаланс на динамичката рамнотежа на системот, со што се пореметува целата консталација на фактите, а со тоа и насоката на педогенезата. Педогените фактори се меѓусебно зависни и не делуваат изолирано. Консталацијата на педогените фактори со текот на времето се менува, со што почвата како динамички систем претрпува одредени пореметувања. Почвениот профил не ги одразува само сегашните услови, туку и поинаквата консталација на факторите во минатото. Секој фактор засебно може да варира во широки граници, така што е можен голем број на комбинации. Притоа педогените фактори не само што влијаат врз почвата, туку и тие самите се под влијание на почвата.

Како педогени фактори се дефинираат геолошкиот матичен супстрат, климата, релјефот, живите организми, човекот и времето.

Матичен супстрат претставува растресит материјал од кој со педогени процеси е создаден “*солумот*”. Матичниот супстрат силно се разликува по својот механички состав. Механичкиот состав на матичниот супстрат се одразува преку механичкиот состав на почвата и врз сите физички својства, а особено врз водопропустливоста и водозадржливоста, потоа врз длабочината на профилот, како и врз содржината на органска материја во почвата. Исто така свое значење има и минералошкиот состав на матичниот супстрат. За педогенезата и својствата на почвата од голема важност е и уделот на резистентните на хемиско распаѓање минерали во однос на распадливите. Структурата и особините на почвата зависат и од резистентноста на карпата на распаѓање, нејзината текстура и нејзиниот минералошки состав. Доколку во почвата се позастапени распадливи минерали, дотолку педогенезата е подинамична. Слоевите на матичниот супстрат се разликуваат по својот минералошки и механички состав. Границата помеѓу ваквите слоеви се дефинира како литолошки дисконтинуитет. Слоевитоста на почвениот профил претставува основна причина за одвивање на одредени специфични процеси.

Климата како педоген фактор повеќе доаѓа до израз во глобални светски размери. Колку почвата е постара и поразвиена, толку е поголемо влијанието на климата. Истата претставува сложен педогенетски фактор чие влијание врз почвата се одразува преку сончевата енергија и атмосферата.

Под релјеф се подразбира нерамноста на теренот. Релјефот е еден од најважните фактори за локалните разлики помеѓу почвите, што е од витално значење за земјоделството. Влијае врз повеќе педогенетски фактори. Преку ерозијата и седиментацијата релјефот ги менува супстратот и староста на почвите. Релјефот директно влијае на педоклимата. Со промената на надморската височина доаѓа до вертикална диференцираност на климатските зони, кое што индиректно влијае на почвената вегетација. Од витално значење е и за хидросферата, т.е. за појавата и движењето на површинските и подземните води.

Свое влијание врз генезата на почвата, како и врз нејзината понатамошна еволуција имаат и присутните организми во почвата.

До појавата на човекот, или поточно до моментот кога почвата станала производно средство, педогенезата се одвивала само под влијание на природните педогени фактори. Човекот воден од своите потреби свесно или несвесно ја менува почвата. Ниту еден природен педоген фактор не може да предизвика толку брзи и интензивни промени во екосистемот и почвата како човекот. Притоа тие промени може да бидат директни и индиректни, односно позитивни или негативни.

Со цел подоходовно земјоделско производство со примена на разни мелиоративни и агротехнички мерки, човекот ги менува структурата и особините на почвата. Влијае врз организмите и органскиот свет на почвата, со

што го пореметува дотогашниот рамнотежен сооднос. Интензивно го менува релјефот на почвената површина при што се интензивираат ерозионите процеси. Со примена на разни методи влијае врз воздушниот, водниот и топлотниот режим на почвата, што резултира со одредени пореметувања во педоклимата и микроклимата.

Со сите предизвикани промени човекот ја пореметува морфологијата на почвите, создавајќи при тоа нови антропогени почви, поради што овој процес се нарекува и антропогенизација. Степенот на антропогенизација зависи од интензитетот и времетраењето на влијанијата.

### 2.1.3. МОРФОЛОГИЈА

Морфологијата ги дефинира морфолошките особини на почвите. Морфолошките особини се резултат на сите процеси што се одвивале во почвата. Тие се индикатор и за останатите особини на почвата. Служат како дијагностички знак за дефинирање на систематската припадност, и се најважен критериум за класифицирање на почвите.

Морфолошките особини на почвата се класифицираат како макроморфолошки и микроморфолошки.

Макроморфолошки особини се оние особини на почвениот профил кои што можеме да ги регистрираме само со сопствените сетила. Дефинирањето на овие особини е дел од теренското опишување на почвите. Како такви се: општата градба на почвениот профил, бојата, текстурата, структурата, конзистенцијата, внатрешна градба на почвената маса итн.

Почвата како тродимензионално тело (медиум) зазема определен простор во природата. Има длабочина и хоризонтално простирање. Таа се протега помеѓу литосферата и атмосферата. Почвениот покрив (педосферата) покрива дел од Земјата во вид на тенка кора која е испрекината со други тела (голи цврсти карпи, водена маса и др.).

Основната форма која се применува при дефинирање на почвите е педонот. Педонот претставува најмал волумен што може да се нарече почва. Тој е тродимензионално почвено тело со странични димензии кои се доволно широки за да може да се проучува формата и односот помеѓу хоризонтите. Два или повеќе педони претставуваат еден полипедон.

Горната граница на полипедонот е прецизно дефинирана спрема атмосферата. Долната граница не е строго дефинирана, бидејќи полипедонот често постепено преминува кон литосферата. Најчесто се определува со длабочината засегната со педогенезата и што е под влијание на живиот свет.

Секој полипедон покрива релативно мала површина. Притоа се граничи странично со други полипедони кои се разликуваат од него, или пак со други тела што не претставуваат почва како карпи, водена маса и друго. Преодот кон друг полипедон најчесто е постепен, при што тешко може да се дефинира границата помеѓу нив.

Микроморфолошките особини ја дефинираат микроструктурата на микроагрегатите кои претставуваат најниски примарни единки - педови. Од микроморфолошки аспект почвениот материјал во еден примарен пед се дефинира како матрикс. Тој се состои од плазма, скелетни зрна и празнини. Почвената плазма на матриксот е оној материјал во педот кој се движел или релативно лесно може да се движи, реорганизира и концентрира со педогени процеси. Скелетните зрна на матриксот претставуваат индивидуални зрна, релативно стабилни и лесно не се реорганизираат. Празнините се јавуваат внатре во самите педови, како и помеѓу нив.

#### 2.1.4. ПОЧВЕН ПРОФИЛ

Како резултат на долготрајното дејство на педогените фактори се одвиваат процеси што на крај резултираат со диференцирање на почвата по длабочина на хоризонтални зони таканаречени генетски хоризонти. Почвениот хоризонт претставува зона, приближно паралелна со почвената површина, која што од соседните хоризонти со кои што е генетски поврзана, се разликува по својата структура и особини.

Диференцираноста помеѓу почвените хоризонти е поинтензивна доколку педогенезата е подолготрајна. Бидејќи интензитетот и карактерот на овие педогени процеси доминатно зависи од длабочината, доаѓа до диференцирање на генетски хоризонти по вертикалниот почвен профил со различна структура и особини. Доколку почвата е постара и во понапреднат стадиум на својата еволуција, толку таа диференцираност е поизразена. Почвата е еволутивно зрела, доколку хоризонтите се потполно оформени и диференцирани и ги поседува сите дефинирани типолошки карактеристики. Почвениот профил не дава податоци само за особините на почвата, туку и за процесите што се одвивале и се одвиваат во почвата.

Во некои почви егзистираат и мешани (сложени) хоризонти. Постојат и преодни хоризонти како преодна зона помеѓу два соседни хоризонти со сосема различна структура и особини. Сите типови на почви ги немаат сите можни хоризонти. Секој почвен тип се одликува со своја морфологија, т.е. со свој редослед на свои видови хоризонти. Врз основа на дефинираната морфологија почвите се распознаваат и класифицираат.

Под длабочина на физиолошки активен почвен профил, се дефинира длабочината до која достигнуаат корењата од вегетацијата. Под моќност на солумот се дефинира неговата целосна длабочина од површината до немодифицираната геолошка подлога. Зависи од надворешните услови, од стадиумот на еволуцијата, од геолошкиот супстрат, рељефот, ерозијата итн.

#### 2.1.5. СОСТАВ НА ПОЧВАТА

Составот на почвата е многу варијабилен. Различни типови на почви имаат различен состав. Исто така и различните почвени хоризонти во почвениот вертикален профил имаат различен состав. Составот на почвата пред се зависи од нејзината генеза.

Земјината кора - литосферата до длабочина од околу 16 km е составена од карпи т.е. минерали. Минералите претставуваат природни цврсти (најчесто) кристални материи со дефиниран состав, структура и особини. Карпите претставуваат смеса од два или повеќе вида на минерали поврзани (цементирани) во цврсто тело. Со распаѓање на карпите и минералите се создава растресита маса - риголит, а сукцесивно од неа се создава почвата. При распаѓањето доаѓа до намалување на димензиите на партикулатите, како и до промена на минералошкиот и хемискиот состав, структурата и особините на почвата. Според карактерот на процесите кои се одвиваат, распаѓањето на карпите може да биде физичко или хемиско.

Под физичко распаѓање се подразбира уситнување т.е. намалување на димензиите на партикулатите без да претрпат хемиски и минералошки пореметувања. До физичко распаѓање на карпите доаѓа поради температурни варијации, дејството на водата, ветрот, земјината тежа, глечерите и друго. Температурата има дневни и сезонски амплитуди, кои што се поинтензивни во континенталните области, високопланинските региони и пустините. Поради ваквите температурни колебања масивните карпи пукаат и се дробат од две причини. Поради слабата топлоспроводливост површинскиот слој во однос на внатрешноста на карпата посилено се загрева и лади, односно шири и собира, при што се јавува одредено напрегање помеѓу двата слоја, што може да резултира со фрактура и раздробување. Исто така во внатрешноста на карпата се јавуваат одредени напони и поради различниот коефициент на термичко ширење на различните минерални фази кои се заемни конституенти на карпата, што на крај повторно ќе резултира со фрактура.

Создадените пукнатини се добар предуслов за дејствување и на други фактори. Во пукнатините може да навлезе вода која поради ниски температури лесно може да замрзне. Притоа доаѓа до зголемување на волуменот на водата



(за околу 9%) што резултира со силен притисок, кој може да создаде дополнителни фрактури и раздробувања.

Силен притисок вршат и корењата на растенијата кои навлегуваат во пукнатините. Со порастот на растението коренот се здебелува и може да биде причина за раздробување на карпите. По изумирањето на растението коренот при влажнење бабри и притоа врши дополнителен притисок.

Создадените при дробењето помали парчиња, под влијание на земјината гравитација, водата и ветрот, мигрираат. При транспортот се тријат помеѓу себе или од подлогата со што дополнително се раздробуваат.

При хемиското распаѓање минералите претрпуваат одредени промени во составот и структурата што резултира со создавање на нови секундарни минерали. Фактори поради чие влијание може да дојде до хемиско распаѓање на минералите се водата, минералните киселини (пред се  $H_2CO_3$ ), хумусните и другите органски киселини, кислородот од воздухот, живите организми итн.

Под влијание на водата може да дојде до растворање и хидратација односно дехидратација на минералите. Растворливоста на минералите е различна и во голема мера зависи од температурата. Исто така под влијание на водата може да дојде и до хидролиза која е доминантен процес при хемиското распаѓање на минералите со кој наполно се разорува и променува кристалната решетка на примарниот минерал.

Под влијание на кислородот може да дојде до оксидација односно редукција на елементите кои влегуваат во составот на минералите.

Распаѓањето на карпите и минералите претставува педогенетски процес. Зависно од интензитетот придонесува за постојани промени во минералната фаза, т.е. за еволуцијата на почвата. Го интензивира диференцирањето на почвените хоризонти во почвениот профил. Со хемиското распаѓање најчесто расте уделот на глина во почвата, и во зависност од нејзиниот минералошки состав доаѓа до одредени пореметувања во структурата и особините на почвата. При хемиското распаѓање се создаваат и растворливи органски материи кои претставуваат храна за растенијата.

Најзастапени минерали кои влегуваат во составот на почвата се: глините, фелдспатите, кварцот, карбонатите, железоносни минерали, сулфидни руди, амфиболи и пироксени и други.

#### 2.1.6. ОРГАНИЗМИ ВО ПОЧВАТА

Почвата е една од најнаселените сфери со живи организми во природата. Во почвата живее огромен број на организми, од најмали кои можат да се видат само со микроскоп (микроорганизми), па до поголеми (рбетници).

Колку се помали, толку нивниот број е поголем. Бројот на микроорганизмите во почвата може да достигне и до 2-3 милијарди во 1 грам почва. Бројот на претставниците на макрофауната е помал е се движи до неколку милиони на 1 хектар. Растителните корења покриваат околу 1% од волуменот на почвата. Меѓутоа организмите не се составна компонента на почвата бидејќи припаѓаат на друга сфера - биосфера.

Организмите присутни во почвата се поделени во три основни групи: виши растенија (макрофлора), животни (макрофауна и микрофауна) и микро организми (микрофлора).

Создавањето на почвата од матичниот супстрат започнува во моментот кога тој супстрат ќе го населат живи организми. Без влијание на живите организми не би постоело почвообразување. Лачејќи или образувајќи разни органски и минерални киселини, организмите влијаат на хемиското распаѓање на минералите. Истите претставуваат доминантен фактор во синтезата и декомпозицијата на органската материја и во малото биолошко кружно движење со кое се создава органскиот дел на почвата и акумулираат биогените елементи во површинскиот дел на профилот.

Со таа своја улога организмите акумулираат големи количества на енергија во почвата, со што влијаат врз понатамошните еволутивни промени.

Постојат многу сложени односи помеѓу почвените организми. Тие дејствуваат едни врз други, а заедно врз почвата, т.е. имаат своја улога во почвените процеси, и во креирањето на почвените особини. Влијаат на промената на составот и концентрацијата на почвениот раствор. Со создавањето на колоидни хумусни материи, организмите се од значење и за сорптивна способност на почвата.

Од создавањето па до денес сите почви се под влијание на природните организми кои имаат оставено длабока трага врз нивните особини. Вегетација во компарација со другите организми кои што живеат во почвата има свое најголемо значење. Создава органски отпадоци повеќе од сите останати организми заедно, има своја улога во педогенезата и еволуцијата на почвата, и влијае скоро на сите почвени особини. Во растителните формации вишите растенија создаваат органска материја, а додека пак безхлорофилните растенија доминантно вршат разложувања (хумификација и минерализација) на присутната органската материја.

Почвата претставува средина во која растението егзистира, поради што дава свои продукти. Почвата го снабдува растението со минерални хранливи материи, вода и кислород. Таа претставува средина во која се развива кореновиот систем. Коренот го држи надземниот дел на растението, а почвата е негова потпора. Корењата од своја страна, ослободуваат во почвата разни супстанции кои ги стимулираат микробите и служат како храна за одредени организми.

Организмите кои живеат под површината на почвата, ги разградуваат растителните остатоци и изумрените корени, а потоа бавно ги ослободуваат нивните хранливи материи. Организмите од почвата ги ослободуваат сврзаните хранливи материи, претворајќи ги во форми достапни за растенијата. На овој начин почвените организми прават нови и нови циклуси на хранливите материи користејќи ги остатоците на изумрени растенија од претходните генерации.

Сите овие организми, од најмалите бактерии па се до крупните црви и инсекти, се во взаемно дејство преку голем број циклуси во екосистемот на почвата. Организмите кои не се директно вклучени во разградбата на растителните отпадоци, во ланецот на исхрана можат да се хранат секој со секој, да се хранат со нивните отпадни материи, или со супстанциите кои тие ги генерираат.

Процесите кои се одвиваат во почвата под влијание на присутните организми, поради размена на енергија и материја, директно влијаат на еволуцијата на почвените особини.

#### 2.1.7. ХУМУС

Присуството на органска материја влијае врз особините на почвата. Нивото на органска материја во почвата е директна функција од тоа колку органска материја се продуцирала или е додадена во однос на степенот на разградба. Постигнување на овој баланс подразбира забавување на процесот на разградба на органската материја, истовремено зголемувајќи го снабдувањето со органски материјали, продуцирани внатре или додадени однадвор.

Влагата и температурата имаат значајно влијание врз нивото на органска материја. Високите температури и дождовите рапидно го забрзуваат растењето на одгледуваните култури, но од друга страна тоа доведува до зголемена разградба и загуба на органската материја.

Всушност горниот слој на почвата е доста биолошки поразличен од другите слоеви. Органската материја доминантно е лоцирана во површинскиот горен слој. Содржи изумрени организми, растителна материја и други органски материјали во различна фаза на разградба. Поточно, горниот површински слој кој е со потемна нијанса, всушност е органска материја во завршна фаза на разградба, и се нарекува хумус. Хумусот е комплексна и прилично растресита смеса од релативно темнообоени аморфни и колоидни материи со висок степен на сложеност, кои се продукти на сложени биохемиски процеси чиј механизам не е до крај разјаснет. Истиот претставува смеса од сложени соединенија класифицирани во три групи: помалку или повеќе модифицирани резистентни

соединенија кои се образувани од растителните отпадоци; новосинтетизирани соединенија во микробните тела; новоформирани и комплексни високомолекуларни соединенија создадени со реакција на првите две групи на соединенија.

Доминантен дел од хумусните материи се врзува атсорпционо и хемиски со минералниот дел на почвата образувајќи при тоа органо-минерални соединенија. Брзината со која се одвива процесот на минерализација зависи од температурата, влагата, аерацијата, присуството на хранливи материи, останати материи во почвата итн. За интензивна минерализација потребни се влажни услови, добра аерација и пораст на температурата. Почвите кои се богати со хумус и органски материи имаат многу предности. Хумусот покажува слаба пластичност и сврзаност. Ги лепи партикулатите во поситни зрнести агрегати кои водата послабо ги разорува. Со тоа ја подобрува структурата на почвата поради што почвата има подобри физички особини, како спречување на појава на кора на површинскиот слој, растреситост, интерна дренираност, водопропустливост, аерација, поголема способност за задржување на хранливите материи и водата, помал степен на ерозија итн.

Од особено значење е фактот што хумусот доминантно е во вид на ситни колоидни партикулати со негативен електричен полнеж. Се состојат од два основни дела: минерален колоид и хумусен колоид. Хумусните колоиди се аморфни, а минералните се кристални. Хумусните колоиди се подинамични, при што годишно дел од нив се минерализира и нов дел се генерира со процесите на хумификација. Минералните колоиди многу потешко се распаѓаат.

Органската материја заедно со хумусот како нејзин конститутивен дел, влијае на морфолошкото диференцирање на почвениот профил во хоризонти, така што со нејзино акумулирање на површината од почвата се формираат органски (хумусни) хоризонти.

#### 2.1.8. ТЕКСТУРА НА ПОЧВАТА

Текстурата на почвата пред се зависи од генезата и процесот на еволуција на почвата. Од текстурата зависат дел од особините на почвата, односно, почви со ист хемиски и минералошки состав, иста форма на партикулатите, поради различна текстура може да имаат и различни особини.

Меѓутоа, многу е тешко да се дефинира корелација помеѓу текстурата и останатите особини на почвата, ако не се земат во предвид останатите релевантни параметри.

Од текстурата зависат водните особини на почвата, односот помеѓу достапната и недостапната влага за растенијата, како и нормата на заливањето.

Од текстурата во голема мера зависи отпорот што го манифестира почвата при обработка, како и конструкцијата на машини и алтки за таа цел. Исто така, од текстурата зависи и интервалот на оптимална влажност на почвата за обработка. Отпорот е поголем, а интервалот помал, доколку почвата е побогата со глина.

Текстурата е од значење и за еродибилноста на почвата. При еднакви останати услови, почвите со поголем удел на прав во нив, како и со послабо изразена структура, поинтензивно еродираат. Од текстурата зависи атсорптивниот капацитет на почвата, а во контекст на тоа и опасноста од промивање на хранливите материи.

Со зголемувањето на уделот на глина, расте водозадржливоста, а опаѓа водопропустливоста и интерната дренираност. Се намалува степенот на аерираност, за забавува капиларното качување на водата и почвата станува се поладна. Исто така расте набабреноста, пластичноста, лепливоста, сврзаноста, збиеноста, се отежнува обработката и опаѓа квалитетот на почвата.

Затоа песоковите почви се суви, топли, лесни, биолошки поактивни, а глинестите почви се тешки, ладни влажни и биолошки помалку активни. Со зголемување на уделот на глина, расте и атсорптивната способност на почвата.

Глинестите почви со недефинирана структура имаат послаби физички особини во однос на глинестите почви со стабилна зрнеста структура. При еднаков удел на глина, доколку во едната почва механичките елементи имаат дисковидна и плочеста форма, сврзаноста, лепливоста и пластичноста ќе бидат посилено изразени во споредба со слична почва но со механички елементи со сферна форма. Водно - воздушниот режим се влошува со зголемување на уделот на монтморилонитска глина. При услови на сличен удел на глина, почвите со монтморилонитска глина имаат многу повисок капацитет на апсорпција во однос на почвите со каолинитска глина.

За земјоделското производство од големо значење е текстурата на почвениот профил. Од таа гледна точка слабата текстурна диференцираност е поповолна бидејќи почвата е похомогена, се успорува брзото цедење на водата и промивањето на хранливите материи, а се намалува и водозадржливоста, односно, при поизразена текстурна диференцираност, слојот кој содржи поголем удел на глина може да претставува еден вид на бариера за водата и воздухот. Меѓутоа, при земјоделските активности доаѓа до пореметување во текстурата. При длабока обработка на почвата може да се мешаат двата горни слоја или хоризонти со различен механички состав. До промена во текстурата може да дојде и при интензивно наводнување.

Исто така до промени во текстурата може да дојде и под влијание на разни природни појави, поплави, ерозија, еолска ерозија итн.

Основен индикатор за текстурата на почвата е нејзиниот гранулометриски состав.

Почвата претставува полидисперзен систем. Секоја индивидуална честичка во овој систем се нарекува примарна честичка (партикулат). Примарната честичка претставува зрнце песок, камче, колидна честичка и др. Тие помеѓу себе се разликуваат по димензија, форма, структура, хемиски и минералоски состав, поради што имаат и различни особини. Примарните се групирани во поголеми целини таканаречени структурни агрегати. Такви се помалите или поголемите грутки на почва што се дробат под прстите итн.

Кога се прави анализа на почвата најпрво треба структурните агрегати да се раздробат на примарните честички, по што се сепарираат по димензија. Примарно почвата се просејува на сито од 2 mm. Притоа фракцијата над 2 mm се нарекува скелет, а фракцијата под 2 mm се нарекува ситнозем. Фракцијата под 2 mm, дополнително се сепарира на три фракции на песок (2-0,2 mm), прав (0,2-0,02 mm), и глина под 0,02 mm. Скелетот се класира на камења (над 3 mm) и чакал (под 3 mm). Различните фракции имаат различна генеза, а со тоа и различна структура и особини.

Скелетот (камења и чакал) е создаден со физичко распаѓање. Се состои од парчиња распаднати карпи чија форма пред се зависи од миграцијата. Доколку се транспортирани на поголема оддалеченост имаат и позаоблена форма, а поостри рабови имаат при пократок транспорт. Скелетните партикулати не се многу активни во почвата.

Почвите богати со скелет слабо задржуваат вода, содржат помалку хранливи материи и во лето посилно се загреваат. Скелетот е доминантен во почвите на планинско шумските терени.

Песокот исто така е создаден со распаѓање на карпите. Има висока водопропустливост, не задржува вода, во сува состојба е неповрзан (сипкав), по капиларен пат минимално ја дига водата, нема пластични особини и не е леплив. Се дефинира како потенцијално неплоден. Со помал или поголем удел се јавува во сите почви.

Праот поради своите особини прави преод помеѓу песокот и глината. Создаден е претежно со физичко распаѓање. Подобро ја држи, но послабо ја пропушта водата. Се карактеризира со високо капиларно кревање на водата. Минимално бабри, слабо е леплив и пласичен. Во сува состојба е тврд и сврзан.

Глината е создадена со хемиско распаѓање на карпите. Изразито се разликува од останатите конститутивни фракции на почвата. Водата добро ја апсорбира, при што бабри и слабо ја пропушта. Се карактеризира со висока пластичност и лепливост. При сушење се контрахира, пука и силно се стврднува. Глината е најактивната фракција во почвата. Од најголемо значење за процесите во почвата се нејзините најфини партикулати честички т.е. колидните партикулати. Одејќи од покрупните кон пофините честички, при

исти услови расте водозадржливоста, атсорптивниот капацитет, задржливост на хранливи материи, а опаѓа водопропустливоста и интерната дренираност. Исто така расте и бабрењето, пластичните особини и лепливоста. Со намалување на димезијата на честичките расте и активноста бидејќи се зголемува нивната специфична површина.

#### 2.1.9. БОЈА НА ПОЧВАТА

Различните типови на почва имаат различна боја. Исто така и различните почвени хоризонти во еден почвен профил манифестираат различна боја. Бојата на почвата делумно се наследува од матичниот супстрат, а се дефинира при процесот на педогенеза. Матичниот супстрат дава основна боја, која еволуира и се моделира. На тоналитетот на бојата влијаат повеќе педогени процеси како распаѓањето на минералите, хумификацијата, миграцијата итн.

Бојата е показател на педогените процеси во почвата и своевиден индикатор за минералошкиот состав. Може да послужи како критериум во идентификацијата и класификацијата на почвите. Зависи од повеќе фактори: уделот на обоени материи, влијанието на геолошката подлога, влажноста, осветленоста, степенот на раздробеност итн. Влажните и засенчени почви имаат потемна нијанса на боја во однос на сувите и осветлени почви. Исто така и растреситите почви се карактеризираат со посветли нијанси на бои.

Секој хоризонт на почвата има карактеристична боја, меѓутоа ретко се јавуваат чисти и јасни бои. Почвите манифестираат огромен број на бои и нијанси кои може да бидат еднородни или шарени. Пред се зависат од квалитативниот и квантитативниот минералошки состав. Хумусните материи на почвата и даваат црна темносива чоколадна боја. Интензитетот на обојувањето зависи од уделот и карактерот на хумусот. Црната боја може да биде и од присуството на феросулфид и манган оксид. Белузлава боја манифестираат карбонатите, а кафеавата боја може да потекнува од присуството на глините кои може да тонираат и сивкаста нијанса, итн.

#### 2.1.10. КЛАСИФИКАЦИЈА НА ПОЧВИ

Зависно од уделот на претходно дефинираните почвени фракции, како и од видот и распоредот на почвените хоризонти, почвите се класифицираат на: песокливи, илести и глинести.

Песокливите почви имаат висок степен на аерираност, но ниска водозадржливост. Добро се пропустливи за вода и добро дренирани. Лесно се загреваат и затоа се класифицираат како суви и топли почви. Се карактеризираат со ниска пластичност, лепливост и сврзаност, поради што драстично не ја променуваат физичката состојба со промена на влажноста. Даваат слаб отпор при обработката, лесно се обработуваат во широк интервал на својата влажност, така што се нарекуваат “лесни” почви. Поради ниската содржина на глина и хумус имаат релативно ниска апсорптивна способност, т.е. минимално задржуваат хранливи материи во себе. Чистите песокливи почви можат да се експлоатираат во шумарството, а песокливите почви со поголем удел на глина во земјоделието. Генерално се карактеризираат со ниска до умерена плодност. Доколку се обезбеди доволно храна, плодноста силно ќе зависи од количеството на врнежи во вегетациониот период. Плодноста расте со често ѓубрење и наводнување. Со минерални ѓубрива се ѓубрат почесто во помали количини, со цел да се избегне опасноста од промивање.

Глинестите почви имаат сосем спротивни особини за разлика од песокливите почви. Се одликуваат со лоши физички и релативно добри хемиски особини. Поради високиот удел на глина во својот состав, имаат висока водозадржливост. Во влажна состојба имаат низок степен на аерираност. Напролет се влажни и тешко се загреваат, така што се нарекуваат “влажни и ладни” почви. Поради слабата исцедност во влажниот дел на годината водата лежи врз нив, при што лесно страдаат есенските посеви. Се карактеризираат со висок степен на пластичност, бабрење и лепливост во влажна средина, односно тврдост, збиеност и испуканост во сува состојба. Лесно се збиваат и формираат кора на површината. Се јавуваат проблеми како при нивното наводнување, така и при одводнувањето. Глинените почви поради високиот удел на глина во нив, како и подобрата хумусност во однос на песокливите почви, имаат висок степен на апсорпција т.е. имаат повисок капацитет на задржување на хранливи материи, и се одликуваат со повисока пуферност. Поради слабата аерираност, не ги карактеризира поголема биолошка активност. Поретко се ѓубрат, но со поголеми дози, бидејќи постои минимална опасност од промивање. При обработката даваат силен отпор (“тешки” почви), при што поволната влажност за обработка трае краткотрајно.

Илестите почви (иловиците) претставуваат преод помеѓу песокливите и глинестите почви. Тие релативно ги поседуваат подобрите особини и од двата типови на почви. Содржат приближно исти удели на песок, прав и глина. Се карактеризираат со релативно добри физички и хемиски особини. Добро пропуштаат вода, и задржуваат достапни количини на влага потребна за растенијата. Имаат висок степен на аерираност, како и добра интерна дренираност. Имаат солиден капацитет на апсорпцијата, содржат висок процент на хранливи материи и добро ги задржуваат. Можат да се наѓубруваат



со повисоки дози на ѓубрива без опасност од промивање. Кога имаат поволна влажност даваат добар квалитет на обработката (“средно тешки” почви). Не е пожелно да се обработуваат кога се превлажни или пресуви, бидејќи постои можност од агломерирање и соаздавање на грутки, но во помала мера од глинестите почви. Во земјоделието интензивно се експлоатираат, бидејќи се класифицираат како најповолни од гледиштето на нивната текстура [16].

#### 2.1.11. СТРУКТУРА НА ПОЧВАТА

Примарните почвени честички помеѓу себе се групирани во помали или поголеми единки таканаречени структурни агрегати. Помеѓу самите честички во агрегатот постојат привлечни сили. Притоа и помеѓу два различни агрегати се јавуваат привлечни сили кои се послаби во однос на внатрешните, бидејќи помеѓу нив постои разделна површина. Во зависност од начинот на формирање и димензијата, агрегатите се класифицираат на микроструктурни, со дијаметар под 0,25 mm, и макроструктурни, со дијаметар над 0,25 mm.

Агрегатите исто така се класифицираат на примарни и секундарни. Примарните не може по природен пат да се делат на помали. Тие се најосновниот агрегат составен само од примарни честички, слично на микроагрегатот. Секундарниот агрегат се состои од повеќе групирани (слепени) примарни агрегати, слично како макроагрегатот.

Создавањето на агрегатите се дефинира како процес на агрегација, а нивното разорување како процес на дезагрегација. Создавањето на покрупни стабилни зрнести агрегати, со димензија над 0,25 mm, се дефинира како процес на оструктурување, а нивното разорување како обеструктурување.

Определувањето на содржината (уделот) на различните димензиони фракции на агрегати се дефинира како агрегатна анализа. Агрегатниот состав на почвата го дефинира уделот на различните димензиони фракции на агрегати, изразен во масени проценти. Ваква анализа подразбира агрегатите претходно да не бидат дезагрегирани.

Глинестите почви, каде доминантно има понизок степен на агрегација, имаат тенденција да манифестираат лепливост во услови на дожд, и згрутчување кога е суво. Доколку глинените честички во вакви почви се агрегираат, ќе резултира со подобар хидро и аерационен режим на почвата.

Песокливите почви имаат повисок степен на агрегација, доколу содржат и минимално количество на дисперзирана глина, кои што честички имаат тенденција да ги сврзуваат песочните зрна.

Од примарно значење за агрегатите е нивната стабилност. Стабилни се оние агрегати кои под влијание на надворешните фактори не се дезагрегираат

на микроагрегати и примарни честички. Факторите коишто влијаат на процесот на дезагрегација на почвените агрегати може да бидат механички, физичко-хемиски и биолошки.

Структурата на почвата е дефинирана од димензијата, формата, распоредот на агрегатите и порите во основната маса на почвата. Структурата е динамичка особина бидејќи во почвите постојано се одвиваат два спротивни процеса, агрегација и дезагрегација.

Во однос на формата и распоредот на почвените структурни агрегати се дефинирани следните типови структури на почви: зрнеста, плочеста, призматична, полиендрична аугуларна, субангуларна, столбеста итн.

Плочестата структура се карактеризира со структурни агрегати посилно изразени во двете хоризонтални оски. Призматичната структура се карактеризира со агрегати посилно развиени околу вертикалната оска и рамни вертикални страни. Полиендричната структура има три оски со сличен интензитет, така што честичките во агрегатот се распоредени околу една точка, а агрегатите имаат рамни или слабозаоблени страни, кои претставуваат отпечаток од површините на соседните агрегати кои се интимно прилепени. Оваа структура се дела на две типа: аугуларна и субангуларна. Сфероидалната структура има ист распоред на честичките во агрегатот околу една точка, но страните на агрегатите се криви и мошне неправилни и не се прилепени силно кон страните на соседните агрегати. Истата се дели на два подтипа: зрнеста со покомпактни и пониско порозни агрегати, и трошковидна со високо порозни агрегати.

Во зависност од димензијата на структурните агрегати секој структурен тип се дели на пет класи: мошне ситна класа, ситна класа, средна класа, крупна класа и мошне крупна класа.

Во секоја класа се разликуваат четири степени на изразеност на структурата: безструктурна кога нема дефинирана агрегација; слаба, кога агрегатите се слаборазвиени и двај видливи; умерена, кога агрегатите се добро оформени но не се јасно изразени во масата на почвата; и силна, кога агрегатите се оформени и сосема јасно изразени во почвената маса, слабо прилепени едни до други и лесно се одделуваат при раздробување.

При дефинирањето на структурата примарно се означува степенот, па класата и на крајот типот.

Внатрешната градба го дефинира начинот на пакување на структурните агрегати во почвата. Се изразува преку степенот на збиеност (конзистентност) на почвата, како и со карактерот на порозноста. Степенот на конзистентност на градбата на почвата се дефинира во влажна и сува состојба. Според конзистенцијата, влажната почва може да биде растресита, дроблива или цврста. Сувата почва може да биде сипкава, мека или тврда.

Од структурата на почвата директно зависат некои од нејзините особини. Најголемо влијание структурата има врз физичките особини на почвата: волуменска специфична маса, растреситост, порозност, однос помеѓу капиларните и некапиларните пори, водниот режим, воздушниот режим, топлотниот режим итн.

Почвите со стабилна зрнеста структура се порастресити, имаат поголема вкупна порозност и помала волуменска специфична маса. Така на пример структурно недефинираните силно глиненни почви имаат вкупна порозност од околу 26% и волуменска специфична маса  $2 \text{ g/cm}^3$ . Некои микроструктурни почви со стабилни микроагрегати и понестабилни макроагрегати имаат повисока порозност од околу 45% и помала волуменска специфична маса  $1,5-1,6 \text{ g/cm}^3$ . Почвите со стабилна зрнеста структура имаат највисока порозност од околу 60% и волуменска специфична маса околу  $1,1 \text{ g/cm}^3$ .

И карактерот на порите е различен. Кај структурно недефинираните почви скоро и да нема некапиларни пори, во вторите има некапиларни но доминантни се капиларните пори, а кај почвите со стабилна зрнеста структура односот помеѓу капиларните и некапиларните пори е приближно ист. Кај овие почви порозноста помеѓу макроагрегатите е доминантно некапиларна, порозноста помеѓу микроагрегатите е делумно капиларна и делумно некапиларна, а порозноста помеѓу примарните честички во микроагрегатите е капиларна. Така дефинираниот порозен систем е стабилен и не се пореметува со промена на влажноста.

Почвите со стабилна зрнеста структура имаат оптимален однос помеѓу капиларните и некапиларните пори, што позитивно се одразува на водниот, воздушниот и топлотниот режим. Почвите со стабилна зрнеста структура помалку страдаат од еолска и водна ерозија. Макроагрегатите како покрупни тешко се пренесуваат со ветер, а и водата потешко ги транспортира.

Тешките глинести почви со недефинирана структура имаат сосема спротивни особини. Промената на влажноста ја пореметува нивната физичка состојба. Кај нив доминираат капиларните пори. Со влажнење бабрат и ја редуцираат порозноста и тоа доминантно некапиларната. Слабо пропуштаат вода и затоа силно еродираат. Водата и воздухот низ нив се антагонисти. При пенетрација во почвата водата го истиснува воздухот и се создаваат анаеробни услови. Кај овој тип на почви бидејќи имаат доминантно капиларен порозен систем, водата лесно испарува, при што на површината се формира кора.

Во Македонија најзастапени се почвите со зрнестата структура која се одликува со сферични агрегати со димензии до 7 или 10 mm. Во ретки случаи кај почвата недостасува дефинирана структура. Во таква состојба се наоѓаат силно песоковите почви каде примарните честички не се агрегирани, како и некои тешки глинести почви во влажна состојба каде сите честички се агрегирани во една монолитна маса [17].

### 2.1.12. ПОРОЗНОСТ НА ПОЧВАТА

Порите претставуваат празнини (шуплини) во структурата на почвата. Такви шуплини може да се јават помеѓу макроагрегатите, во самите макроагрегати помеѓу микроагрегатите, како и во самите микроагрегати помеѓу примарните честички. Порите се различни по димезија и форма. Може да се затворени, а може и да се интерконектирани дефинирајќи ја при тоа почвата како континуиран систем.

Според димензијата порите се класифицираат на микропори ( $<0,2 \mu\text{m}$ ), мезопори ( $0,2-10 \mu\text{m}$ ), и макропори ( $>10 \mu\text{m}$ ). Макропорите дополнително се класираат на пори со побавно цедење на водата ( $10-50 \mu\text{m}$ ), и пори со брзо цедење на водата ( $>50 \mu\text{m}$ ). По цедењето на водата, низ порите пенетрира воздухот. Во мезопорите се наоѓа капиларната вода достапна за растенијата. Во микропорите водата е силно врзана и кореновиот систем тешко ја апсорбира.

Постои и друга класификација на порите: капиларни и некапиларни.

Некапиларните пори се поголеми пукнатини, канали и каналчиња создадени од фауната и корењата на растенијата. Тоа доминантно се шуплини помеѓу макроструктурните агрегати, како и покрупните примарни честички. Низ нив водата се движи само во еден правец, надолу под влијание на гравитацијата. Генерално се исполнети со почвен воздух кој слободно циркулира во сите правци. Од нив зависи аерацијата и водопропустливоста.

Капиларните пори се јавуваат во самите агрегати помеѓу примарните честички или помеѓу микроструктурните агрегати. Во капиларните пори водата се задржува под дејство на капиларните привлечни сили. По нејзиното испарување и во тие пори пенетрира воздухот.

Волуменот на сите присутни пори во почвата изразен во проценти ја дава вкупната порозност. Вкупната порозност е сума од капиларната и некапиларната порозност. Во зависност од порозноста, почвите се класифицираат на: високо порозни ( $>60\%$ ), порозни ( $45-60\%$ ), и ниско порозни ( $<45\%$ ).

Вкупната порозност во песоковите почви изнесува околу 30%, во иловиците околу 40-45%, а во глинестите почви над 50%. Иако песоковите почви имаат пониска вкупна порозност, тие имаат подобри водопропустливи и аерациони особини, бидејќи во нив доминира некапиларната порозност. Затоа и водозадржливоста е ниска. Глинестите почви, доколку не се збиени, имаат поголема вкупна порозност, при што доминира капиларната порозност. Затоа овие почви се одликуваат со висока водозадржливост, односно послаба водопропустливост и аерираност. Доколку во глината доминираат минерали со висок степен на бабрење (монтморилонит), при влажни услови се редуцира вкупната и особено некапиларната порозност. Со пораст на уделот на глина во почвата, се зголемува влијанието врз структурата.

Почвите со стабилна зрнеста структура имаат повисока вкупна и особено некапиларна порозност, со што се подобрува водниот, воздушниот и топлотниот режим.

Со пораст на органските материи исто така расте вкупната и некапиларната порозност, бидејќи се создава подобра структура и поголема растреситост на почвата. Затоа површинскиот слој кој е богат со хумус има повисока вкупна и некапиларна порозност во компарација со подолните хоризонти. Свое значење има и компактноста т.е. начинот на кој се подредени и спакувани структурните агрегати и примарните честички.

Вкупната и некапиларната порозност се зголемуваат со обработката на почвата при земјоделските активности. Кај обработливите почви горниот слој има повисока порозност во однос на останатите слоеви во почвениот профил. Корењата од растенијата и фауната ја прават почвата порастресита и ја зголемуваат вкупната и некапиларната порозност.

Познавањето на вкупната, капиларната и некапиларната порозност има повеќекратно значење. Две почви со иста вкупна порозност, а различна капиларна т.е. некапиларна порозност може да имаат потполно различни особини. За водниот, воздушниот и топлотниот режим, за хемиските и микробиолошките процеси, важно е да се познаваат сите три видови на порозност. Вкупната порозност, како и односот на капиларните и некапиларните пори зависи од повеќе фактори: механичкиот и минералоскиот состав, структурата, компактноста, уделот на органска материја, обработката и др. Порозноста е динамична и може да се пореметува зависно од надворешните фактори, кои може да бидат од педоген и антропоген карактер.

### 2.1.13. ВОДА ВО ПОЧВАТА

Почвата во себе содржи и вода. Водата во почвата може да има различно потекло: од атмосферските талози (дожд, снег, слана), од подземни води, од наводнување итн. Способноста на почвата во себе да ја задржува водата се дефинира како водозадржливост т.е. воден капацитет. Задржувањето на водата во почвата се дефинира како ретенција.

Ретенцијата на водата е под влијание на две сили: атхезија и кохезија. Атхезионите сили се резултат на привлечните сили помеѓу молекулите на водата и цврстата фаза на почвата. Атхезионите сили се доминантни во однос на кохезионите и се манифестираат на допирната површина помеѓу цврстата и течната фаза. Кохезионите сили се резултат на внатрешните привлечни сили кои се манифестираат поради диполниот карактер на молекулата на водата.

Кога во некапиларните пори отсуствува вода, водените молекули создаваат обвивка околу почвените честички во вид на потенок или подебел слој (филм). Обвивките околу честичките се во меѓусебен контакт. Во капиларните пори филмот од сите околни честички е континуален и доколку има доволно влага во почвата целосно ги исполнува порите. Првите слоеви на вода кои се во директен контакт со цврстата фаза се најсилно привлечени. Со зголемување на растојанието привлечните сили ослабуваат. Затоа водата во некапиларните пори е “слободна” т.е. на неа не влијаат привлечните сили од честичките на цврстата фаза, поради што се движи само во еден правец - надолу под влијание на гравитационата сила.

Привлечните сили под чие влијание водата се движи низ почвата се дефинираат како тензија. Почвите манифестираат промена во ретензионите сили со промената на влажноста. Сувите почви имаат поизразена тензија, така да колку е посува почвата толку е поизразена тензијата. Кога сите почвени пори се исполнети со вода (кога волуменот на водата е еднаков на вкупната порозност), тогаш тензијата изнесува нула. Детерминирањето на тензионите сили во почвата се изведува со тензиометар. Преку нив може да се дефинира движењето на водата во почвата.

Количеството на вода во почвата може да биде изразено на неколку начини: во масени проценти во однос на апсолутно сува почва; во волуменски проценти; во милиметри слој вода до определена длабочина на почвата; во волумен на вода за определена длабочина и површина на почвата.

Постојат повеќе поими преку кои се дефинира количината на вода во почвата. Водениот капацитет го дефинира максималното количество на вода што почвата може да го прими, т.е. кога почвата е доведена до заситување така што сите пори (капиларни и некапиларни) се исполнети со вода.

Капиларната вода егзистира во вид на филм над хигроскопната влага на почвените честички и капиларните пори. Кај неа постои најголема тензија. Мигрира од честичките со подебел кон честичките со потенок слој на вода. Водата капиларно ќе се качува нагоре под влијание на кохезијата и ахезијата, сили се додека се додека на се воспостави рамнотежа, т.е. силите не се избалансираат. Се класифицира во три групи: капиларно неподвижна, подвижна и лесно подвижна. Капиларно неподвижната вода егзистира во вид на одделни многу ситни капки, ограничени со менискуси, кога почвата е доста сува. Не е достапна за растенијата. Капиларно подвижната вода лесно се движи на приближно мали растојанија, и е достапна за растенијата. Капиларно лесно подвижната вода егзистира во почвената маса веднаш над нивото на подземните води, и е лесно достапна за растенијата. Капиларната вода може да се движи во сите правци, диктирана од степенот на влажност на почвата, т.е. мигрира од повлажна кон посува почва.

Некапиларна вода е онаа вода што се движи по некапиларните пори од горе спрема доле (десцедентно) под влијание на гравитационата сила. Станува збор за поголемо количество на вода кое максимален износ достигнува кога сите некапиларни пори се заситени со вода. Доколку при процесот на цедење на достигне до подземните води, во долните посуви хоризонти преминува во лесно подвижна вода. Ако при процесот на цедење стаса до подземните води, таа го дига нивното ниво. Доколку дојде до водонепропустлив слој на почвата, стагнира и ги исполнува сите пори, при што од нив го истиснува воздухот. Достапна е за растенијата, но за нив нема витална улога бидејќи брзо се исцедува и кратко време егзистира во погорните почвените хоризонти. Доколку станува збор за поголемо количество на вода, може да дојде до делумно промивање на растворливите материји, како и до транспорт на пофините (глинени) честички.

Подземната вода всушност претставува максимален износ на гравитациона вода што стагнира, лежи врз некој водонепропустлив слој и не може да се движи надолу. Нејзината тензија е нула. Се создава со пенетрација на атмосферските талози до водонепропустлив слој, со подземен тек од околните релјефно поиздигнати терени, со подземна странична инфилтрација на речни води, со претерано наводнување на земјоделските површини итн.

Зависно од типот на врската што ја создава со почвата се разликува: хемиски сврзана, хигроскопна, капиларна, гравитациона, подземна, парообразна и мразна вода.

Хемиски врзаната вода претставува конституциона вода која влегува во составот и структурата на почвените минерали во вид на  $H^+$  и  $OH^-$  јони, или пак кристализациона вода која во составот и структурата на минералите егзистира во вид на цела молекула  $H_2O$ . Тој тип на вода нема практично значење бидејќи е фиксна и не учествува при физичките процеси во почвата. Може да се оддели само со жарење на почвата на многу високи температури.

Парообразната вода егзистира во гасна состојба како пареа во почвените пори доколку не се исполнети со вода. Доминантно потекнува од присутната вода во почвата, а поретко може и од атмосферскиот воздух. Почвените пори, кога содржината на влага во почвата е над хигроскопниот коефициент, се наполно заситени со водена пареа. Пареата како таква е во недостапна форма за растенијата. Со термичка кондензација во почвата се создава подземна роса, т.е. пареата на тој начин се трансформира во форма достапна за растенијата. Со молекуларна кондензација, молекулите вода од почвениот воздух се привлекуваат директно од најфините почвени честички и преминуваат во хигроскопна влага. Парообразната вода мигрира во почвата.

Хигроскопноста ја дефинира способноста на почвата да атсорбира влага од почвата. Хигроскопната влага претставува атсорбирани молекули на вода од почвениот и атмосферскиот воздух од страна на најфините честички на

почвата, поради површински привлечни сили и хидратацијата на атсорбираните јони. Егзистира во вид на полимолекуларни слоеви околу почвените честички. Се изразува спрема сува почва на 105°C.

Водата во почвата може да егзистира во три агрегатни состојби, течна, цврста - мраз, и гасовита - пареа.

Кога на ниски температури водата мрзне, мразот во почвата егзистира краткотрајно само во зимските месеци, доминатно во горните слоеви. Разни видови на присутна вода мрзнат на различна температура. На температура најблиска до нулата замрзнува гравитационата вода, на пониска температура капиларната, а хигроскопната вода не замрзнува. Колку водата се држи со поголема танзија, толку е под повисок притисок, и мрзне на пониска температура. Водата во почвата мрзне на температури доста под нулата и поради големата концентрација на растворени материи во неа. Мраз во горните слоеви се создава и од водните пари што доаѓаат од долните слоеви. Од големо значење е дали при топењето на снегот горниот слој на почва е замрзнат, бидејќи доколку е замрзнат водата не може да пенетрира.

Водата низ почвата може да се движи и во гасна агрегатна состојба, односно во вид на пареа. Движењето на пареата може да биде интерно - во самите почвени пори, и екстерно - од почвата кон атмосферата т.е испарување од површината на почвата или евапорација. Интерното движење на пареата може да биде со дифузија кога се движи само почвената пареа без движење на останатата воздушна маса, или пак заедно со воздушната маса. Водената пареа по пат на дифузија се движи од местата со поголем кон местата со помал парцијален притисок. Парцијалниот притисок зависи од уделот на водената пареа во воздушната смеса, како и од температурата. Водената пареа се движи од потопли места со повисок парцијален притисок, кон поладни места со понизок парцијален притисок. Затоа пареата поради температурните колебања има дневен и сезонски режим на движење. Дење и летно време кога температурите се повисоки, горните слоеви на почвата имаат повисоки температури од долните слоеви, поради што пареата се движи одозгора надолу. Во зима и ноќе пареата се движи спротивно, т.е од долните кон погорните слоеви каде што може и да се кондензира. Движењето на пареата заедно со сета воздушна маса е исто така под влијание на атмосферскиот притисок и температурата, но е доста послабо изразено.

Почвата е динамичен систем каде има постојан влез и излез на вода. Водата во почвата може да дојде на различни начини: како атмосферски талог, со поплави, со слевање на вода од релјефно повисоките терени, од поземни води, со наводнување, со кондензација на водената пареа, итн. Водата се губи во течна и во гасна агрегатна состојба. Во течна агрегатна состојба се губи преку површински одтечувања и перколација. Во парообразна состојба водата се губи



преку евапорација, транспирација и преку испарување на задржаната вода во растенијата.

Во природата постои циклус т.е хидролошки циклус на движењето на водата. Водата што испарува од хидросферата (мориња, езера, реки и останати водолежни површини), заедно со водата што испарува од педосферата (евапорација) и биосферата (транспирација) доаѓа во атмосферата. Од облаците во атмосферата таа се кондензира и во вод на врнежи повторно се враќа во истите сфери (хидросфера, педосфера, биосфера). Притоа дел од водата тече по површината на почвата кон реките, езерата и морињата, друг дел со перколација доаѓа од подземните води и оттука во изворите, реките и пак во морињата, со што хидролошкиот циклус се затвора. Се разбира еден дел што се инфилтрира во педосферата се задржува пократко или подолго време. Секојдневната разлика помеѓу приходите и расходите се задржува во почвата, и се дефинира како воден биланс на почвата. Под воден режим на почвата се подразбира начинот на кој таа управува со водата, т.е. како како ја прима и задржува, како се движи водата и како ја губи водата.

#### 2.1.14. ПОЧВЕН РАСТВОР

Почвениот раствор ја претставува течната фаза на почвата, кој се состои од вода во која се присутни растворливите компоненти од почвата. Почвениот раствор е една од најдинамичните и најактивните компоненти на почвата. Учествува во сите почвени процеси: физички, хемиски, биолошки. Го регулира кружењето на материите. Почвениот раствор зависи од хемискиот и минералношкиот состав на почвата, од атмосферските влијанија како врнежи, состав на воздух, температурата итн.

Составот на почвениот раствор е варијабилен, при што одредените пореметувања се манифестираат и кај неговите особини [18-20].

Во почвениот раствор растворливите материите се јавуваат во вид на молекули и јони. Тоа зависи од степенот на електролитна дисоцијација на молекулите.

Доминантен дел од нив егзистира во јонска форма, така што во растворот има голем број на различни видови анјони и катјони. Од катјоните најзастапени се  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а од анјоните  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Со помала концентрација застапени се и јоните на останатите соли. Поретко во почвениот раствор може да се сретнат и органски и органино-минерални соединенија во молекулско-јонска форма. Такви материји се прости органски киселини и нивните соли, аминокиселини, фулвокиселини, хуминати и други. Исто така во почвениот раствор има и растворени гасови како  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и други.

Составот и концентрацијата на почвениот раствор зависи пред се од хемискиот и минералошкиот состав на цврстата фаза на почвата.

Растворливоста на разните материи, присутни во почвениот раствор, зависи пред се од нивната природа, од температурата, од присуството на други материи итн. Во почвениот раствор завршуваат разни растворливи минерални материи во цврста состојба кои се создадени со хемиско распаѓање на лесно распадливите минерали, со растворање на минералните материи и со минерализација на органските материи. Во солените почви тој прима соли со капиларно качување од подземните води. Растворливите соли и нивните јони ги губи со апсорпција од страна на цврстата фаза во почвата, со промивање, апсорпција од страна на растенијата и организмите, како и со седиментација поради трансформација во помалку растворлива форма.

Во почвениот раствор има и растворени гасови, кои потекнуваат од почвениот воздух. Растворливоста на гасовите се зголемува со пораст на парцијалниот притисок, а опаѓа со пораст на температурата и содржината на растворливи материи. Во атмосферскиот воздух односот  $N_2 : O_2 = 4 : 1$ , додека во почвениот раствор поради различните парцијални притисоци и различната растворливост тој однос изнесува  $N_2 : O_2 = 2 : 1$ , што значи дека во почвениот раствор има поголема содржина на кислород компаративно во однос на атмосферскиот воздух.

Истото се однесува и за  $CO_2$  бидејќи и неговиот парцијален притисок е повисок во почвениот воздух. Динамичка рамнотежа исто така постои и помеѓу содржината на растворени гасови во почвениот раствор и оние во почвениот воздух. Со зголемување на уделот на некој гас во почвениот воздух, ќе се зголеми и неговиот удел во почвениот раствор, и обратно.

Врз составот и концентрацијата на почвениот раствор свое влијание имаат и растенијата и микроорганизмите. Со нивната исхрана постојано се менува концентрацијата на почвениот раствор. Микробните процеси на хумификација и минерализација постојано го снабдуваат почвениот раствор со разни органски и минерални материи, како и со разни гасови.

Концентрацијата на почвениот раствор е многу варијабилна. Пред се зависи од климата, т.е. од степенот на влажност, поради што концентрацијата на почвениот раствор е различна и во различните годишни периоди.

Концентрацијата на почвениот раствор е различна во различните почвени хоризонти, а не е ни хомогена низ целиот негов волумен.

Од најголемо значење за почвата се составот и концентрацијата на растворот, реакцијата (кисело-базна), пуферен капацитет, оксидоредукционен потенцијал итн.

Под концентрација на почвениот раствор се подразбира вкупната содржина на растворени материи во него, кој се изразува во mg/l. Неговата концентрација се определува така што се мери неговиот електричен

кондуктивитет, кој е пропорционален со количеството на растворени соли - јони. Често вкупната содржина на растворливи материи се претставува како удел од почвената маса изразен во проценти.

Во почвата истовремено егзистираат и базни и кисели јони. Реакцијата на растворот пред се зависи од нивниот сооднос. Реакцијата на растворот, т.е. степенот на киселост односно базност на почвата се дефинира со рН вредноста, која пред се зависи од хемискиот и минералоскиот состав на почвата, климата, вегетацијата итн. Реакцијата на растворот е еден вид на индикатор за атсорбираните јони.

Почвите со рН под 4,5 со изразено кисела реакција се ретки. Тоа значи дека се апсорбирани  $Al^{3+}$  јони, како и присутни поголемо количество на  $H^+$  јони. Вредноста на рН во интервал 4,5 - 5,8 е исто така ниска и значи дека е атсорбирано значително количество на  $Al^{3+}$  јони. При рН = 5,8 - 6,5 киселоста доаѓа од хидроксиалуминиумовите катјони и од  $H^+$  јоните дисоцирани од реактивните групи на хумусните материи. Доколку рН = 6,5 - 8 почвата е скоро наполно заситена со базни катјони, а слободниот  $CaCO_3$  може да биде присутен само доколку е добро заштитен во почвените агрегати и има лимитирана дифузија. При рН = 8 - 8,5 почвата е наполно заситена со  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  јони. Има и присутен слободен  $CaCO_3$ , како и неутрални соли. Со рН над 8,5, а особено над 9, почвата има изразено базна реакција и колемо количество на атсорбирани  $Na^+$  јони. Од реакцијата на растворот зависи и растворливоста на тешките метали, која е поголема во кисела отколку во базна средина.

Почвениот раствор како и целата почвена маса имаат пуферни особини. Пуферниот капацитет ја одразува способноста на почвата да ги амортизира ацидо-алкалните пореметувања. Основна причина за појавата на пуферноста е во атсорбираните јони. Поради тоа, пуферниот капацитет пред се зависи од составот и концентрацијата на атсорбираните јони.

Редокс потенцијалот т.е. Е<sub>h</sub> исто така го карактеризираа почвениот раствор. Е<sub>h</sub> вредностите се индикатор за определени процеси кои се одвиваат во почвата. Нивното опаѓање е знак за недостиг на кислород и појава на токсични редуцирани соединенија какви што се феро-соединенијата, гасовите  $H_2S$ ,  $PH_3$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  и други. Тоа е поизразено во заситените со вода почви без кислород. Опаѓањето на Е<sub>h</sub> вредностите покажува дека има недостиг на кислород за микроорганизмите, поради што тие редуцираат други материи, акцептори на електрони. Е<sub>h</sub> вредностите примарно ја манифестираат редукцијата во почвениот профил иако за тоа нема јасни морфолошки знаци.

Редокс потенцијалот има свое влијание на растворливоста на соединенијата што во почвата ги градат тешките метали. Со растење на Е<sub>h</sub> вредноста растворливите понисковалентни форми на тешките метали се трансформираат во повисоковалентни нерастворливи стабилни форми.

Во принцип, сите активности кои што позитивно влијаат на водновоздушните својства и аерацијата на почвата ги подобруваат и редокс условите. Такви се стабилната зрнеста структура, добрата дренираност итн.

#### 2.1.15. ВОЗДУХ ВО ПОЧВАТА

Уделот на цврстата фаза во погорните почвени слоеви изнесува приближно околу една половина. Останатата половина е исполнета делумно со вода и делумно со воздух, зависно од условите. Водата и воздухот во почвата ги исполнуваат порите во почвата. Гасната фаза во почвата која е составен дел на педосферата се нарекува почвен воздух.

Воздухот во почвата е многу динамичен. Постои перманентна размена помеѓу почвениот и атмосферскиот воздух, при што почвениот воздух постојано се регенерира. Составот количеството и регенерацијата на почвениот воздух имаат свое влијание врз почвените процеси, односно врз особините на почвата.

Количеството на воздух во почвата е многу варијабилно, и зависи како од видот на почвата, така и од нејзиниот минералошки состав. Зависи и од структурата на почвата, пред се од нејзината порозност, односно од карактерот и волуменската застапеност. Количеството на воздух варира и од условите односно од степенот на влажност на почвата.

Во потполно сува почва воздухот ги исполнува сите пори и неговото количество е еднакво со вкупната порозност. При пораст на влажноста на почвата (врнежи) поради поголемата специфична маса водата го истиснува воздухот од порите со што ја редуцира неговата количина. Така при заситена со вода почва при максимален воден капацитет, порите се максимално исполнети со вода и практично нема воздух. Сепак воздух може да има во минимални количини растворен во водата, или пак во некои затворени пори во вид на меурчиња.

Доминантен дел од почвениот воздух се наоѓа слободен во почвените пори. Помал дел може да биде растворен во почвениот раствор или пак да биде физички апсорбиран од цврстата фаза.

Способноста на почвата да прима и задржува во себе воздух се дефинира како воздушен капацитет. Количеството на воздух во почвата кога сите некапиларни пори се исполнети со воздух, а капиларните со вода се дефинира како апсолутен воздушен капацитет. Тој се добива ако од вкупната порозност се одземе вредноста на капиларниот воден капацитет, изразен во волуменски проценти. Апсолутниот воздушен капацитет е еднаков на некапиларната порозност.

Постојат и други видови на воздушен капацитет на почвата. Максималниот воздушен капацитет е еднаков со вкупната порозност. Моменталниот воздушен капацитет го дефинира количеството на воздух во почвата во моментот на опсервација. Се пресметува ако од вкупната порозност се одземе моменталната влажност, изразена во волуменски проценти.

Составот на почвениот воздух зависи од интензитетот на биохемиските процеси во почвата и од интензитетот на рамена на гасови со атмосферскиот воздух. Гасовите кои влегуваат во составот на почвениот воздух потекнуваат од атмосферата или делумно се продукт на биохемиските процеси кои се одвиваат во самата почва. Почвениот воздух се разликува по состав од атмосферскиот воздух. Во својот состав почвениот воздух приближно содржи  $N_2 = 79 \%$ ,  $O_2 = 20,3 \%$ , и  $CO_2 = 0,13 - 0,65 \%$ . Почвениот воздух се разликува во однос на атмосферскиот воздух и по тоа што има поголема содржина на влага.

Основната разлика во однос на составот на атмосферскиот воздух е во содржината на  $CO_2$  кој во почвениот воздух е позастапен околу 5-10 пати. Притоа присутниот  $CO_2$  не е хомогено дистрибуиран низ почвениот профил. Реалативно позастапен е во погорните слоеви каде неговиот удел може да дојде и до 1 %, а во услови со отежната аерација и силно производство на  $CO_2$  неговиот удел може да дојде и до 4-5 %. Долниот слој на почвата најчесто содржи помалку  $O_2$  во однос на горниот хоризонт. Тој е позбиен и има помала застапеност на некапилрната порозност. Во почвата поинтензивно се произведува  $CO_2$ , а поради отежнатата циркулација (многу потешка во споредба со атмосферскиот воздух), продуцираната количина се акумулира.

Во почвата  $CO_2$  доминантно се создава со оксидациони микробни процеси на разложување на органската материја (минерализација), како и со дишење на растителните корења и останатиот жив свет во почвата. При тие процеси практично се врши конверзија на  $O_2$  во  $CO_2$ . Почвите богати со  $CO_2$ , силно нагубрени, како и оние кои имаат солидни услови за минерализација, произведуваат значително повеќе  $CO_2$ .

Во почвите каде доминираат анаеробните процеси, со редукција се создаваат гасови какви што се: водород, метан, амонијак, сулфурводород, фосфин, и други.

Составот на почвениот воздух е динамичен и постојано се менува. Со аерација почвениот воздух по составот се приближува до атмосферскиот воздух, а со интензивирање на биохемските процеси во почвата при услови на инхибирана аерација расте уделот на  $CO_2$  на сметка на уделот на  $O_2$ . Составот на почвениот воздух претрпува и одредени сезонски пореметувања.

Воздушниот режим на почвата опфаќа три групи на процеси: впивање на воздухот во почвата, движење на воздухот низ почвата и губење на воздухот од почвата. Сите тие процеси се одвиваат во текот на аерацијата на почвата. Под аерација се дефинира размената што се одвива помеѓу почвениот и

атмосферскиот воздух. Таа претставува проветрување на почвата. Со тоа се анулира штетното редуцирање на уделот  $O_2$  предизвикано од порастот на  $CO_2$ , и се обезбедува доволно количество на кислород во почвата за одвивање на сите оксидациони микробни процеси и за дишење на кореновиот систем. Аерацијата може да биде со целосна размена помеѓу атмосферскиот и почвениот воздух, но и со размена на само одделни компоненти ( $O_2$  и  $CO_2$ ).

Движењето на целата маса воздух од атмосферата во почвата и обратно има минорно значење за процесот на аерација бидејќи опфаќа само 10% од вкупната аерација, а настанува поради разликите во притисокот помеѓу атмосферскиот и почвениот воздух. Овој вид на аерација се интензивира под влијание на разликата во температура помеѓу атмосферскиот и почвениот воздух, влијанието на ветровите, и особено под влијание на врнежите. При врнежи надојдената вода навлегува во почвата и го истиснува почвениот воздух од порите. Потоа по исцедувањето на водата во порите навлегува атмосферски воздух, бидејќи природата не поднесува вакуум.

Доминантен удел во процесот на аерација има размената на одделни компоненти ( $O_2$  и  $CO_2$ ) по пат на дифузија. Движечка сила за одвивањето на овој процес претставува концентрацискиот градиент т.е. постоенето на разлика во парцијалните притисоци на  $O_2$  и  $CO_2$  во почвениот и атмосферскиот воздух. Притоа во почвениот воздух парцијалниот притисок на  $O_2$  е понизок, а на  $CO_2$  е повисок, така што  $O_2$  дифундира од атмосферскиот кон почвениот воздух, а  $CO_2$  спротивно од почвениот кон атмосферскиот воздух. Процесот е сличен на дишењето (внесува  $O_2$ , а испушта  $CO_2$ ), па затоа се нарекува дишење на почвата. Бидејќи во почвата константно се продуцира  $CO_2$ , овој тип на дифузија претставува континуирано константен процес.

Покрај аерацијата, која претставува размена на материја помеѓу две гасни фази, во почвата се одвиваат и хетерогени процеси кај кои има размена на материја помеѓу гасна фаза од една страна и течна и цврста фаза од друга страна. Во почвениот раствор има растворено разни гасови. Постои динамичка рамнотежа помеѓу концентрацијата на овие гасови во почвениот раствор, и парцијалниот притисок на истите тие гасови во почвениот воздух. Секое нарушување на веќе воспоставената рамнотежа ќе резултира со преод на гасовите од почвениот раствор во почвениот воздух или обратно. Цврстата фаза на почвата врши физичка адсорпција на разни гасови кои можат да бидат и деадсорбирани. При ладењето на почвата  $O_2$  и  $CO_2$  се адсорбираат, а при загревање се десорбираат.

Со биохемиските процеси кои се одвиваат во почвата постои и размена на гасови помеѓу живиот свет и почвениот воздух.

Сите овие процеси резултираат со динамичка состојба и постојани варијации кај почвениот воздух.

Под воздухопропустливост на почвата за воздух се подразбира нејзината способност да низ својата маса пропушта воздух, и зависи од повеќе фактори: од вкупната порозност, од односот помеѓу вкупната и капиларната порозност, од дебелината на слојот почва низ кој минува воздухот, од количеството на присутна вода во почвата итн. Доколку вкупната, а особено некапиларната порозност е повисока, интензитетот на аерација е поголем. Сите фактори кои што ја редуцираат некапиларната порозност, истовремено ја редуцираат и воздухопропустливоста на почвата и аерацијата. Аерацијата зависи и од минералношкиот состав. Поради компактоста на глините и нивната особина да бабрат при навлажнување, интензитетот на аерацијата се намалува со зголемувањето на содржина на глина во почвата. Исто така негативно на процесот на аерација влијае и немањето на стабилна зрнеста структура, набивањето на почвата, формирање на почвена кора по дожд итн.

Интензитетот на аерација многу зависи од степенот на влажност на почвата, т.е. од присутната вода во почвата. Аерацијата стагнира во заситените со вода почви, бидејќи порите се наполнети со вода па воздухот не може да пенетрира (не може да ја истисне водата поради далеку помалата специфична маса). Поради тоа, по долготрајни дождови и по наводнување, во почвите аерацијата е редуцирана или наполно стагнира. Анаеробни услови најчесто се создаваат во глинестите и структурно недефинираните почви.

Воздухопропустливоста е послаба доколку слојот низ кој што минува воздухот е подебел.

Отежната аерација ќе има кога поради висока подземна вода сите пори во долните слоеви се полни со вода. Аерираноста ќе се подобри со исцедување на водата поради што е потребна подобра дренираност на почвата. Кога станува збор за почви со ниска некапиларна порозност, што е карактеристично за глинестите почви со недефинирана структура и висок степен на компактност, исто така ќе има отежната аерација при поголем степен на влажност во почвата.

Сувата почва без оглед на карактерот на порозноста е аерирана. Аерацијата доминантно се изведува преку дифузија, така што поради особините на воздухот истата не зависи од димензијата на порите.

#### 2.1.16. ТЕМПЕРАТУРА НА ПОЧВАТА

Почвата има приходи и расходи на топлина, што значи прима, спроведува и испушта топлина. Доминантен извор на топлина за почвата претставува сончевата енергија. Дел од неа се враќа назад во атмосферата, а дел се впира во почвата и се спроведува подлабоко. Количеството на топлотна

енергија од сонцето зависи пред се од географската местоположба на почвата и од релјефот т.е. надморската висина.

Количеството на примена топлотна енергија исто така зависи и од бојата на почвата. Темните почви во поголема мера ја апсорбираат топлотната енергија во споредба со жолтите и црвените почви. Светлите почви најмалку ја апсорбираат топлинската енергија.

Под топлотен капацитет се подразбира количеството на топлина потребно да почва со определена маса (волумен) се загрее до определена температура. Специфичен топлотен капацитет се дефинира како количество на топлина потребно за 1 g (маса) или 1 cm<sup>3</sup> (волумен) на почва ја зголеми својата температура за 1°C. Бидејќи специфичниот топлински капацитет на водата е далеку поголем отколку специфичниот топлински капацитет на цврстата фаза во почвата, влажните почви многу по бавно се загреваат и имаат пониска температура.

Загубите на топлина се различни. Дел од топлината се губи преку рефлексија на сончевите зраци од почвената површина, пред да навлезе во почвата, а дел од топлината се губи после на навлегувањето во почвата. Апсорбираното количество на топлина во почвата се губи со радијација во надворешниот простор, со кондукција во атмосферскиот воздух, со кондукција во подолните длабински слоеви, и со евапорација на присутната влага во почвата.

Како изолатори кои што ја задржуваат енергијата на почвата се јавуваат снежната покривка (бидејќи е полна со воздух) која во зима ја штити почвата од ниски температури, како и мртвата покривка од разни органски материји која ја штити почвата и во лето и во зима.

Под топлоспроводливост се подразбира способноста на почвата да спроведува топлина низ својата маса. Притоа, миграцијата на топлинската енергија се изведува од местата со повисока кон местата со пониска температура, што значи дека движечка сила за трансферот на топлина е температурната разлика [21].

Интензитетот на температурните промени поради топлоспроводливоста зависи од длабочината на почвата. Температурните промени во почвата во подолните длабински слоеви се со помала амплитуда во однос на промените во погорните површински слоеви. Температурните промени поради атмосферските влијанија над почвата може да бидат сезонски, деноноќни и повремени. Сезонските промени на температурата на почвата се со најголема амплитуда, поради големите температурни разлики во зима и лето. Сезонските температурни промени се манифестираат подлабоко во почвата. Поради поголемиот топлотен капацитет на почвата во однос на атмосферата, температурните максимум и минимум во почвата може да доцнат и со недели во однос на атмосферските. Деноноќните осцилации се јавуваат поради



дневната радијација на сончевата енергија и ноќното зрачење на топлината од страна на почвата. Влијанието на деноноќните осцилации се редуцира со длабочината на почвата. Деноноќните осцилации се манифестираат само до околу 1 m длабочина. Дневниот максимум и минимум на почвената температура поради топлоспроводливоста задоцнуваат на длабочина од 15 cm дури и со неколку часа зад атмосферскиот максимум и минимум. Тоа задоцнување е поизразено кај глинестите почви.

Температурата заедно со почвената влага го дефинираат таканаречениот хидротермички режим на почвата т.е. педоклимата. Од температурата на почвата како важен елемент на педоклимата зависат педогените процеси. При исти услови повисоката температура го интензивира физичкото и хемиското распаѓање на минералите, минерализацијата на органската материја, како и капиларното движење и евапорацијата на водата.

Температурата и нејзините промени имаат големо влијание врз особините на почвата.

#### 2.1.17. СОРПТИВНИ ОСОБИНИ НА ПОЧВАТА

Под сорптивна способност на почвата се дефинира можноста да во својата маса задржува јони и молекули од почвените раствори, гасови, суспендирани колоидни и покрупни честички итн. Од сорптивната способност на почвата индиректно зависат многу физички и хемиски особини на почвата.

Во зависност од силите поради чие дејство се манифестира сорпцијата, постојат: механичка, физичка, хемиска и биолошка сорпција.

Својството на почвата да во своите пори задржува колоидни и покрупни суспендирани партикулати се дефинира како механичка сорпција. При механичката сорпција почвата како секоја порозна средина делува како филтер. Почвениот раствор заедно со партикулатите кои се содржат во него под дејство на гравитационата сила се цеди низ почвената маса, при што партикулатите чии димензии се поголеми од димензиите на порите ќе бидат задржани во почвата. Овој вид на сорпција најдиректно зависи од структурата на почвата т.е. од нејзината порозност.

Физичка сорпција подразбира привлекување на цели молекули од гасови или молекули од растворливи соединенија под влијание на слободната површинска енергија на најситните (пред се колоидните) партикулати на почвата. Почвените колоиди заедно со почвениот раствор претставуваат дисперзен систем. На границата на фази помеѓу колоидот и растворот се манифестира слободна површинска енергија, која се дефинира со површинскиот напон на растворот околу колоидните партикулати.

Дисперзниот систем се стреми да ја намали својата површинска енергија т.е. површинскиот напон. Притоа околу самите партикулати во поголема концентрација ќе бидат оние материи кои можат да го намалат површинскиот напон, односно во помала концентрација оние кои го зголемуваат, поради што во почвениот раствор се јавува концентрациски градиент. Физичката сорпција се разликува од супституционата атсорпција поради тоа што кај физичката сорпција не делуваат електростатски сили туку привлечни површински сили, при што не се атсорбираат јони туку молекули. Притоа замената не се врши во еквивалентни количества.

Карактеристично за хемиската сорпција е што има хемиска реакција. Со соодветните реакции, соединенијата во почвата се трансформираат од растворлива во нерастворлива форма, при што се задржуваат во неа. Има два основни начина на хемисорпција: со меѓусебна реакција на двете соединенија, како и со реакција помеѓу растворливите соединенија од почвениот раствор и атсорбианите јони.

Во биолошката сорпција партиципираат живите организми, при што растворливите минерални хранливи материи од почвата со кои се хранат растенијата и микроорганизмите се трансформираат во нерастворливи органски материи. Овој процес претставува составен дел од биолошкото кружно движење на материите, поради што уште се нарекува и биогена имобилизација на материите во почвата.

Најзастапена е супституционата атсорпција која е резултат привлечните електростатски сили на почвените партикулати поради нивниот површински електричен набој. Истата претставува процес на атсорпција на јони од почвениот раствор на површината на почвените атсорпциони комплекси, како и нивна супституција. Почвените атсорпциони комплекси се составени од глина и колоидни хумусни материи. Во нив се диференцира минерален дел (глина), органски дел (хумус), и органоминерален дел (создаден со интеракција на глината и хумусот). Атсорпционите комплекси доминантно имаат негативен електричен полнеж.

Останатите видови на сорпција имаат далеку помал удел и значење.

Вкупното количество на јони или молекули што почвата може да го апсорбира се нарекува капацитет на апсорпција. Капацитетот на атсорпција зависи од вкупното количество на глина, видот на глинени минерали, содржината на хумус, рН на почвениот раствор, итн.

### 2.1.18. МИГРАЦИЈА ВО ПОЧВАТА

Миграцијата на материјата е општа појава во природата. Миграција постои во рамките на секоја една сфера, но и помеѓу одделните сфери. Миграцијата на материите од почвата може да се изведува само во рамките на педосферата, но и кон атмосферата, хидросферата и биосферата.

Миграцијата во почвата во зависност од карактерот на материите кои се транслочираат се класифицира на: молекулско-јонска миграција, миграција на колоидни честички и мешање на почвената маса (педотурбација) со која се транслочираат сите честички на почвената маса.

Миграцијата во молекуларно-јонска форма е поинтензивна, доколку солта има поголема растворливост, почвата има повисока водопропустливост и понизок капацитет на адсорпција. Нормално влијае и влагата, така да при повлажна клима со поинтензивни врнежи промивањето е подолготрајно со што и миграцијата на молекулско-јонските честички е позначајна.

Во зависност од насоката на миграцијата се разликува: десцедентна, асцедентна и странична.

Со десцедентна миграција има транслокација на материите во насока одозгора надолу. Движечка сила за овој вид на миграција претставува гравитацијата. Притоа промиените материи се таложат во подолните слоеви од почвениот профил, или пак доколку стасаат до подземните води постои можност да бидат транслочирани и надвор од педосферата. Промивањето на материите од горниот дел на почвениот профил се дефинира како елувијација, а задржувањето на промиените материи во долниот дел на почвениот профил се дефинира како илувијација. Интензитетот на елувијацијата го редуцираат растенијата со апсорпција на дел од растворените јони, како и колоидите со адсорпција на дел од растворените јони. Ефектот на елувијацијата се редуцира и со изоморфната замена на присутните катјони во кристалната решетка на глинените минерали. Со процесите на илувијација промиените од површинскиот слој соли се задржуваат и концентрираат во подолните слоеви од почвениот хоризонт, или пак во подземните води.

Асцедентна миграција е карактеристична во услови на плитки и засолени подземни води. Водата (почвениот раствор) постојано се движи асцедентно по капиларен пат (одоздола-нагоре) и испарува, при што материите присутни во почвениот раствор остануваат во површинските слоеви.

Странична миграција се манифестира кога во вертикалниот профил на почвата на извесна длабочина се јавува непропустлив слој. Притоа доколку теренот е наклонет, под влијание на гравитационата сила почвениот раствор ќе се движи над непропустливиот слој, при што доаѓа до миграција со дифузија.

Миграцијата на колоидните честички е под влијание на десцедентното движење на почвениот раствор, односно претставува елувијално-илувијална

транслокација. Миграцијата на колоидните честички претставува проста механичка транслокација. Притоа тие механички се задржуваат во ситните пори на подолните почвени слоеви, со што ги редуцираат нивните димензии. Колоидните честички кои што мигрираат доминантно се глиненни.

Меѓутоа некои од колоидните честички, за да можат да мигрираат, треба да бидат пептизирани, т.е. да бидат во зол состојба. Коагулираните колоидни честички не мигрираат. Затоа промивањето на колоидните честички настапува по промивањето на растворливите соли. Трансформацијата на колоидите во зол состојба не е возможна се додека концентрацијата на  $\text{Ca}^{2+}$  јоните е висока. Пептизацијата настапува кога деалкализацијата и ацидификацијата ќе достигнат одреден степен, т.е. рН на растоврот ќе падне под 6, при што и количеството на атсорбирани базни катјони (Na, K, Ca, Mg) ќе падне под 70% од сите атсорбирани јони.

Покрај минералните материи асцедентно мигрираат и хумусните материи. Оваа транслокација може да биде во вид на хидрофилни колоиди или пак во вид на молекулски раствори.

При молекулско-јонската и колоидната миграција постои селективна транслокација само на дефинирана група на почвени честички. Спротивно, со педотурбацијата има мешање на почвената маса и транслокација на сите почвени честички заедно. Педотурбацијата се класифицира на фаунална, антропогена и агрилна. Фауналната е педотурбација е под влијание на вишите животни. Почвената фауна ја меша шумската простирка со минералниот дел под неа и овозможува хумификација. Антропогената педотурбација пред се е резултат на механичката обработка на почвата при земјоделските активности на човекот. Агрилната педотурбација е карактеристична за почви кои во погорните слоеви се побогати со глина која има висок коефициент на бабрење. При влажни услови тие интензивно бабрат, а при сушење се собираат при што масовно доаѓа до појава на пукнатини во кои тонат поситни фракции.

Под влијание на водата и ветерот во почвата се манифестира и површинска транслокација или ерозија. Нормална ерозија е онаа со која не се еродира поголема количина на материјал отколку што се создава од матичниот супстрат. Со неа само се подмладува почвата. Со забрзаната ерозија брзо се еродира скоро цел почвен слој и претставува крајно деградационен процес.

Со процесите на транслокација се интензивира диференцираноста на почвениот профил. Само педотурбацијата има спротивен ефект бидејќи ги меша почвените слоеви.

## 2.2 ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ПОЧВИТЕ

Контаминацијата на почвите со тешки метали може да биде од литогено и антропогено потекло. Доколку тешките метали потекнуваат од базичните и ултрабазични карпи кои ги содржат почвите, тогаш тие се од литогено потекло. Многу поопасна е антропогената контаминација која е еден вид хемиска деградација на почвите. Како антропогени промени се дефинираат промените во почвата под влијание на човекот. Тие можат да бидат толку интензивни и длабоки, така што структурата и особините на почвата може да претрпат драстични промени со негативни последици [22-25].

Најчести антропогени извори на тешки метали се рудниците каде се ископуваат, индустриските постројки каде се врши нивна преработка, фосилните горива, хемиската индустрија и други.

Погрешно е почвата да се разгледува како самостоен систем, бидејќи таа е во постојана интеракција со водата и воздухот околу неа, поради што има перманентна миграција на полутантите од овие медиуми. Од воздухот тешките метали во почвата доаѓаат по пат на сува и влажна депозиција. Сувата депозиција претставува прашина и чад, емитирани во урбани средини и индустриски реони, кои со помош на воздушните струења се депонираат во почвата. Полутантите може и по пат на влажната депозиција преку киселите дождови кои ги раствораат токсичните супстанции да се најдат во почвата. Преку вода, полутантите во почвата се депонираат од отпадни води, наводнување и поплави.

Тешките метали што доаѓаат во почвата со антропогена контаминација егзистираат во различни форми. Доминантен дел од тешките метали од антропогено потекло на почвата се депонираат во цврста и нерастворлива форма. Може да се трансформираат од една во друга хемиска форма и да учествуваат во разните процеси во почвата. Притоа дел од полутантите остануваат во површинскиот слој, а дел со врнежите навлегуваат во масата на почвата. Тука во зависност од хемискиот облик се задржуваат во почвата пасивно или пак се врзуваат на колоидниот комплекс во почвата. Доколку не се во стабилна форма и се растворливи тие претставуваат поголем еколошки проблем бидејќи мигрираат, при што лесно може да достасаат до подземните води или пак да бидат апсорбирани од растенијата, што индиректно води до човекот.

Тешките метали кои се растворливи во почвениот раствор се јавуваат во вид на молекули и јони. Притоа нивната концентрација поради динамичноста на системот постојано се менува. Растенијата ги екстрахираат тешките метали во вид на јони, при што постојат два начина за да дојдат до кореновиот систем. Првиот начин е кога под влијание на гравитацијата и капиларните појави, почвениот раствор со сите компоненти во него се движи низ целата маса на

почвата, а вториот начин е со дифузија на тешките метали поради постоењето на концентрациски градиент. Доминантен удел во адсорпционите процеси на тешките метали исто така имаат и глинените колоиди поради своите површински карактеристики, односно поради тоа што со својата негативна наелектризираност полесно ги привлекуваат тешките метали кои што егзистираат во катјонска форма. Тешките метали може да реагираат и со органските соединенија при што создаваат органски комплекси - хелати, чија што стабилност пред се зависи од рН вредноста на почвата. Тешките метали преку хемиски процеси се трансформираат во нерастворлива форма. Со промена на редокс потенцијалот растворливите понисковалентни форми на тешките метали се трансформираат во повисоковалентни нерастворливи стабилни форми.

Достапноста на различните форми е различна. Најдостапни се формите кои егзистираат во почвениот раствор, помалку достапни се адсорбираните јони и хелатите, а недостапни се само стабилните нерастворливи форми во цврстата фаза на почвата. Во групата на тешки метали припаѓаат: олово, цинк, железо, бакар, хром, кобалт, кадмиум, манган, никел, арсен, жива, литиум, антимон, бор, бариум и други [26, 27].

Олово (Pb) има примарно место кај тешките метали кои ја загадуваат почвата. Оловото е преоден метал кој се наоѓа во групата IVB од периодниот систем на елементите. Во природата најчесто се наоѓа во сврзана состојба, а како основни минерали на оловото се галенит - PbS, церусит - PbCO<sub>3</sub>, англезит - PbSO<sub>4</sub> и крокоит - PbCrO<sub>4</sub>. Контаминирани области со олово најчесто се реоните во близина на индустриските капацитети кои преработуваат тешки метали особено од црната и обоената металургија, како и поголемите градски средини поради издувните гасови од зголемениот интензитет на сообраќај. Органските соединенија на оловото се користат како адитиви односно антидетонатори во бензинот. Соединенијата на олово кои се присутни во атмосферата под дејството на сонцето се трансформираат во PbO. Тој со часови и денови егзистира во форма на аеросол пред да се сталожи на почвата.

Цинк (Zn) во природата е доста застапен пред се како сфалерит (ZnS) и смитсонит (ZnCO<sub>3</sub>). Како полутант се јавува во околината на рудниците каде тој се ископува и се врши негова подготовка (дробење и флотација), но и во почвите на локалитетите околу металуршките постројки каде се преработува. Отпадните материи од нив се во цврста, течна и гасна состојба. Бидејќи припаѓа на тешките метали степенот на контаминираност драстично опаѓа со оддалеченоста од жариштето. Доста е токсичен, и релативно лесно достапен за растенијата кои го екстрахираат како катјон Zn<sup>2+</sup>. Најлесно се акумулира во магнонос, спанаќ, зелка и др.

Железо (Fe) припаѓа на групата на тешки метали, кои се релативно доста распространети во земјината кора. Најзастапени се железозонските оксидни,

карбонатни и сулфидни руди како: магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), хематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), лимонит ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ), сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) и други. Во почвата најчесто егзистира како двовалентен и тровалентен катјон, при што многу лесно ја менува својата валентна состојба. Гради комплексни соединенија кои се релативно лесно достапни за растенијата.

Бакар (Cu) е хемиски елемент кој припаѓа на IV група од периодниот систем со атомски број 29 и релативна атомска маса 63,54. Може да се најде во елементарна форма како природен бакар, но и во разни сулфидни и оксидни руди како халкопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), ковелин ( $\text{CuS}$ ), халкозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), тенорит ( $\text{CuO}$ ) и други. Контаминирани почви со бакар најчесто имаат локалитетите околу индустриските постројки каде има процеси на екстракција и преработка на бакар. Во почвата гради многу стабилни комплексни соединенија со органски киселини, и полуразложени или хумифицирани органски соединенија. На достапноста на бакарот значајно влијае рН вредноста на почвата, така што екстракцијата расте со киселоста на почвата. Растенијата го апсорбираат како  $\text{Cu}^{2+}$  јон. Бакарот е есенцијален елемент за сите растенија и животни. По негова апсорпција во цревата тој се транспортира во црниот дроб сврзан со албуминот. Неговата физиолошка улога е многу значајна бидејќи тој е составен дел и активатор на многу ензими кои учествуваат во оксидационите процеси.

Хром (Cr) не е многу застапен во природата. Негов основен минерал е хромит ( $\text{Fe}(\text{CrO})_2$ ). Не е токсичен, меѓутоа токсични се неговите соединенија особено хромната киселина и алкалните дихромати. Главен фактор за зголемувањето на степенот на контаминираност со хром се производството на челик, текстилната и кожарската индустрија.

Кобалт (Co) во природата се најчесто го има како примеса во бакарните и никелните руди во форма на арсенид и сулфид. Негови карактеристични минерали се кобалтит ( $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ ) и смалтит ( $\text{CoS}_2$ ). Кобалтот е хемиски многу активен и формира бројни соединенија. Стабилен е на воздух и водата не влијае врз него. Превисоки концентрации на кобалт се штетни за човековото здравје и можат да предизвикаат астма и пневмонија доколку се вдишат преку воздухот, додека доколку се внесат преку храната предизвикуваат повраќање, проблеми со видот, срцеви проблеми и оштетувања на тироидната жлезда.

Кадмиум (Cd) се наоѓа во IIВ група од периодниот систем на елементите. Главни донори на кадмиум во природата се сулфидните руди галенит и сфалерит, каде се среќава во минимални количества како примеса. Кадмиумот се јавува како полутант при процесите на екстракција, и легирање на металите од металните руди кои го имаат во својот состав, поради што локалитетите околу металуршките комбинати имаат зголемен степен на контаминираност. Кадмиум се ослободува и при процесите на согорување на фосилни горива. Кадмиумот е доста мобилен во почвата, при што највлијателен параметар кој ја

регулира мобилноста и ратворливоста е киселоста на почвата. Најмобилен е при  $pH = 4,5-5,5$ , а во алкални почви е имобилен. Во човечкиот организам кадмиумот интензивно учествува во биохемиските процеси и може да ја наруши синтезата на нуклеинските киселини. Растенијата полесно го екстрахираат од кисела почва, така што киселите дождови доведуваат до зголемување на неговата содржина во растенијата.

Манган (Mn) во природата најчесто е во форма на оксиди: пиролузит ( $MnO_2$ ), хаусманит ( $Mn_3O_4$ ), браунит ( $Mn_2O_3$ ). Покрај тоа манганот често го има и како примеса во железоносните руди, како и во силикатните минерали. Тој е тежок метал кој во почвата егзистира како катјон во форма  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{6+}$ . Оксидациониот број зависи од редокс потенцијалот, и во неутрална и базна средина присутноста на манган се намалува заради создавање на тешко растворлив  $Mn(OH)_2$ . Достапноста на манганот во голема мера зависи од оксидациониот потенцијал на почвата, при што во влажни услови е полесна.

Никел (Ni) во природата најчесто се сретнува како силикат - гарниерит ( $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ ), како сулфид - пентландит ( $(Ni,Fe)_9S_8$ ), и арсенид - никелин ( $NiAs$ ). Доминантна примена има при производството на антикорозивни челици, па според тоа како потенцијални локалитети со зголемен степен на контаминираност во почвите се посочуваат реоните околу ваквите индустриски капацитети.

Литиумот (Li) припаѓа на групата на алкални метали. Како самороден не егзистира на земјата, а во минимални количини е застапен како примеса во минералите на алкалните метали. Се употребува првенствено во топлоспроводните апликации, батерии, куќни апарати, но и во легури што се користат за конструкција на авиони.

Бор (B) е елемент кој на земјината кора е широко распространет но во минимални концентрации. Исклучиво се појавува врзан со кислород во форма на полиборати како боракс ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), кернит ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ), борокалцит ( $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ ) и други. Растворливоста на борните соединенија расте со киселоста на почвата. Наспроти тоа во алкалните почви и при сушни услови често се забележува недостаток на бор. Борот најчесто во почвите се наоѓа како недисоцирана борна киселина ( $H_3BO_3$ ).

Бариум (Ba) припаѓа на ПА група. Негови доминантни минерали се барит ( $BaSO_4$ ) и витерит ( $BaCO_3$ ). Сите соединенија на бариум кои се растворливи во вода и киселини се многу токсични. Во поголеми количини влијае врз нервниот систем, предизвикувајќи неправилности во работата на срцето, немир, анксиозност, слабост и парализа. Поради значителната употреба на бариумот во индустријата, особено рударството, продукција на производи кои содржат бариум, како и согорувањето фосилни горива, концентрациите на бариум може да се на повисоко ниво од природните.



## 2.3 АРСЕН

Арсен (As) е семиметал кој припаѓа кон елементите од V-та група од периодниот систем, со атомски број 33 и релативна атомска маса 74,922. Има две алотропски модификации: нестабилна жолта и стабилна сива модификација. Жолтиот арсен има верижна структура создадена од тетраедерски молекули  $As_4$ . Мек е како восок и не спроведува електрична енергија. Веќе на обична температура, а особено под дејство на светлина, брзо и лесно се трансформира во сив арсен со слоеста структура, кој има карактеристичен метален сјај.

Елементарниот арсен нема некоја поширока примена. Се додава во минимални количини во некои метални легури за подобрување на нивните особини. Многу поголема примена имаат арсеновите соединенија кои најмногу се употребуваат во земјоделието како пестициди за заштита на растенијата од разни штетници.

Во природата не е многу застапен. Доминантно егзистира во сврзана состојба, а во минимални количини и како слободен арсен. Арсенот има голем афинитет да формира, односно да се сретнува во многу минерали (во повеќе од 200 минерали) кои содржат As, а 60% се арсенати. Најпознати минерали се: реалгар ( $AsS$ ), аурипигмент ( $As_2S_3$ ), арсенопирит ( $FeAsS$ ). Арсен се сретнува во комплексни полиметалични депозити, па истиот е асоциран со многу метали, поради што е добар индикатор во проспекторските цели.

Според електронската конфигурација на неговиот надворешен електронски слој  $3d^{10}4s^24p^3$ , има вкупно пет валентни електрони, така што максималниот степен на оксидација му е +5. До стабилна октетна структура во надворешниот електронски слој најлесно може да дојде со примање на три електрони со што степенот на оксидација ќе стане -3. Тоа значи дека во соединенијата кои што ги гради арсенот се со оксидациски броеви во границата од -3 до +5, односно -3; 0; +3 и +5.

Основно соединение каде арсенот е со оксидациски број -3 е арсин  $AsH_3$ , кој претставува безбоен токсичен гас. Термички е нестабилен, при што со загревање лесно оксидира и преминува  $As_2O_3$ . При загревање во присуство на метали се трансформира во арсенид.

Типично соединение каде арсенот е со оксидациски број +3 е  $As_2O_3$  - бела цврста супстанција со висок степен на токсичност. Во вода слабо се раствора при што се добива многу слаба арсенеста киселина  $H_3AsO_3$ . Нејзините соли се нарекуваат арсенити. Исто така со оксидациски број +3, арсенот гради и халогениди, кои пак создаваат голем број на комплексни соединенија.

Со оксидациски број +5 арсенот гради оксид  $As_2O_5$ , како и арсенова киселина  $H_3AsO_4$ , чии што соли се нарекуваат арсенати.

Арсенот во почвите може да биде од литогено и антропогено потекло. Природни (литогени) извори на As во почвите се од As-минералите кои што ги има во составот на почвите, односно од карпи, вулкански гасови, еолска дисперзија на As, лужење на As од стари јаловишта, нафтени шкрилци кои содржат As, иригација со води кои содржат As, геотермална водена енергија со As-содржини и друго. Како антропогени извори кои се потенцијални жаришта за контаминација со арсен се металуршките капацитети, фабриките за производство на вештачки ѓубрива, хемиските постројки за производство на пестициди во земјоделието и др.

Реакциите на As во почвите во голема мера зависат од неговиот степен на оксидација. Во која форма, односно оксидациони број ќе егзистира арсенот зависи од редокс потенцијалот и рН на почвата. Доминантно во соединенијата е со оксидациони броеви As (+5) или As (+3). Арсенатните јони ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) во почвите се лесно фиксирани од глините, фосфатните гелови, хумусот и Ca, но најактивни во As-ретенцијата се Fe-хидратите и Al-оксидите. Исто така постои асоцијација и ретенција на As од Fe (воглавно гетит) во почвите. Ретенцијата на As во почвите е прогресивна со времето.

Мобилноста на As во почвата е пропорционална со додадениот арсен и обратно пропорционална со времето, како и Fe и Al содржините. Комплексните ањони  $\text{AsO}_2^-$ ;  $\text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  се најмобилните форми на As.

Иако арсеновите минерали и арсеновите компоненти се лесно растворливи, миграцијата на As е многу ограничена поради неговата јака апсорпција од страна на глините, хидроксидите и органската материја. Во повеќето карпи арсенот е концентриран од 0,5 до 2,5 ppm. Само во глиновитите седименти е концентриран со 13 ppm. Средната содржина на As во почви е околу 6,7 до 8,7 ppm. Најниски содржини на арсен се најдени во песокливи почви, додека повисоки As содржини се поврзани со алувијални почви и почви богати со органска материја.

Некои бактерии ја забрзуваат оксидацијата на арсенитите во арсенати, поради што тие влијаат на процесите на миграција на As, негова преципитација и волатилизација од почвата до атмосферата.

Најголема примена арсеновите соединенија поради нивната токсичност имаат во земјоделието при производство на пестициди за заштитта на растенијата од разни штетници. Како најзастапени форми на арсенот кои се употребуваат како пестициди се  $\text{As}_2\text{O}_3$  и пред се  $\text{PbHAsO}_4$  и  $\text{Pb}_4(\text{PbOH})(\text{AsO}_4)_3$ .  $\text{PbHAsO}_4$  и  $\text{Pb}_4(\text{PbOH})(\text{AsO}_4)_3$  се неоргански форми на As (+5), со вкупна содржина арсен од над 22%. Тие претставуваат бели кристални супстанции без карактеристичен мирис. Се одликуваат со минимална растворливост во ладна вода со што се обезбедува адекватна заштита за растенијата на подолг временски интервал.

Кај растенијата највисоки As-содржини се забележани во старите листови и корењата. Печурките се акумулатори на високи As-содржини. Симптомите на труење со арсен се различно опишани, како сушење на листовите, виолетово обојување, обезбојување на коренот и плазмолиза на клетката. Најопшт симптом на As-труење е редукција на растењето. Општо земено, арсенот е познат како метаболички инхибитор што произведува редуцирање на вегетацијата при високи биорасположиви As-содржини.

Кај човекот хроничната изложеност на арсен може да резултира со дијареа, нарушена функција на нервите, оштетувања на црниот дроб и бубрезите, рак на кожата и внатрешните органи.

Поради токсичните карактеристики на арсенот, неговата употреба во пестицидите е ригорозно ограничена со правна регулатива, а некои негови соединенија се забранети за употреба [26, 27].

## 2.4 РЕМЕДИЈАЦИЈА НА ПОЧВИ

Почвата како систем се наоѓа во динамичка рамнотежа со околината. Истата претставува витален ресурс за опстанокот, поради што треба да се редуцира нејзината деградација. Контаминираноста на почвата може да има штетни последици, како што се нарушување на екосистемот и продуктивноста во земјоделството, намален квалитет на продуктите, економски загуби како и болести на луѓето и животните. Поради зголемениот степен на контаминираност на почвите со полутанти од различно потекло, во последниве години вниманието се повеќе се фокусира на развојот на методи и техники за нивна ремедијација [28].

Ремедијацијата претставува отстранување на контаминентите од почвата, со крајна цел да и се врати нејзината природна и нормална функција.

Примарно, пред да се пристапи кон процесот на ремедијација, треба прецизно да биде дефинирана реалната состојба на теренот. Треба да се идентификуваат присутните полутанти, да се определи степенот на контаминираност на почвата, да се дефинира нивната хоризонтална дистрибуција низ почвениот профил, да се дефинира формата во која што егзистираат, нивната стабилност и растворливост, како и нивната мобилност, т.е дали се врзани со некој од почвените конституенти.

Методите кои се имплементираат при процесот на ремедијацијата на почвите може да се класираат на директни и индиректни. Директните методи вклучуваат третирање на контаминацијата на самото место, а индиректните вклучуваат отстранување на контаминираниот материјал и негова деконтаминација на друга локација.

Ремедијацијата на почвата може да се реализира на различни начини.

- со хемиска стабилизација, при што се намалува растворливоста и мобилноста на тешките метали во почвите;
- со директна екстракција на тешките метали од почвите;
- со дислокација на контаминираниот површински слој и негова замена со чиста почва;
- со покривање на загадената почва со слој на неконтаминирана почва;
- со метод на разредување односно мешање на загадени почви со површински и подземни чисти почви со цел да се редуцира концентрацијата на тешките метали;

Загаденоста на почвата неможе едноставно да се оценува, со оглед на вкупниот износ на потенцијално токсични метали во почвата. Ризикот по околината од загадената почва не може едноставно да се поврзе само со вкупното количество на потенцијално токсични метали во почвата бидејќи овие метали не се наполно мобилни или биоваријабилни.

Во последно време, вниманието се фокусира на развивање и користење на имобилизациски техники на самото место (директни методи) кои што не се скапи и не ги пореметуваат природните параметри на хидрологијата и екосистемите.

Постапката “In situ“ претставува една од методите за ремедијација (ревитализација) на почвата базиран на принципот на имобилизација на тешките метали [29]. Примарна цел на “In situ“ ремедијацијата е имобилизација на тешките метали со редукација на нивната достапност. Методот на “In situ“ имобилизацијата на металите користи евтини природни ресурси како туф, дијатомејска земја, зеолити, глини, апатити итн.

За правилна селекција на соодветните материјали потребно е претходно да биде дефинирана нивната ефикасност. Солидни резултати кај почви контаминирани со арсен даваат туфовите, зеолитите и дијатомејската земја. Апатитот се користи за редуцирање на мобилноста на оловото, кадиумот и цинкот. Зеолитот исто така ги стабилизира кадиумот, цинкот, оловото, бакарот и никелот во почвата. Алкалната биопочва игра важна улога во стабилизацијата на бакарот и никелот.

Влијанието на ремедијационите материјали врз мобилноста, биоваријабилноста и токсичноста на металите може да се оценува со употреба на новоразвиените индикатори за достапност, како што се модификациски дистрибутивен коефициент ( $K_{md}$ ), фактор на биодостапност (BF), фактор на трансфер (TF). Сите овие фактори даваат информации за количеството на

метал кој што останува во почвата наспроти количеството кое што е мобилно и достапно. На пример Kmd е прилично низок кај почвите кои што се загадени со тешки метали, што значи дека металите се мобилни. Истражувањата покажале дека додавањето на некои материјали ја зголемува вредноста на Kmd, и ја редуцира мобилноста на тешките метали во почвата. BF го карактеризира секој елемент, со вредноста која што зависи од вкупната концентрација на металот, изворот на металот, и карактеристиките на почвата.

Биоремедијацијата се дефинира како метода која ја икористува особината на растенијата и некои микроорганизми да можат да ги екстрахираат присутните полутанти во контаминираната почва.

Микроорганизмите преку своите ензими ги разградуваат органските загадувачи од почвата и ги трансформираат во нетоксични производи. Исто така, во овој процес доаѓа до интеракција помеѓу микроорганизмите и растенијата, така што микроорганизмите им помагаат на растенијата и обратно, а крајниот ефект е деконтаминација на почвата.

За ефикасна имплементација на биоремедијацијата како метод за ревитализација на контаминирани почви треба да се создаат оптимални услови за раст на растенијата и микроорганизмите, со цел да се интензивира процесот.

Денешните истражувања во областа на биоремедијацијата се насочени кон примена на најефективни и најсоодветни растенија и микроорганизми во дадените услови. Од особена важност за биоремедијацијата е генетичкото инженерство, кое што овозможува создавање на специфично дизајнирани организми и растенија за биоремедијација со голем потенцијал. Со имплементација на различни нови биотехнолошки методи за генетско модифицирани растенија и организми кои имаат исклучителна способност за апсорпција на тешки метали и други контаминенти, биоремедијацијата секојдневно станува се поефективна.

За да се дефинира ефектот на биоремедијација се следи концентрацијата на тешките метали во почвата пред и по засадувањето на фиторемедијаторите.

Како засебена насока во процесот на биоремедијацијата се дефинира фиторемедијацијата. Истата претставува иновативна технологија за одржлив развој за деконтаминација на загадени почви со користење на исклучиво на растенија [30, 31].

Фиторемедијацијата во однос на другите ремедициони техники има многу предности. Таа претставува релативно ефтин метод за деконтаминација на почви, еколошки и естетски е за околината, прифатлив бидејќи контаминирани почвени слоеви не се дислоцираат. Енергетски е независен, бидејќи ја користи сончевата енергија. Новозасадените растенија ја намалуваат ерозијата на почвата, а со тоа и ширење на контаминацијата.

Фиторемедијацијата се користи за екстракција на тешки метали, пестициди, органски и неоргански растворувачи, нафтени деривати и слично. Основниот принцип се базира на апсорпцијата на контаминентите преку коренот на растението после кое истите се депонираат во неговата структура.

При растење и развивање растенијата имаат физиолошка потреба да инкорпорираат некои од металите кои се присутни во почвата. Притоа некои растенија имаат поголема способност да апсорбираат тешки метали кои не се неопходни за нивното функционирање. Поради екстракцијата на тешки метали растението расте и се развива со редуциран интензитет. Растенијата ги апсорбираат само за нив достапните водорастворливи форми на тешки метали преку процесот на осмоза. Доколку полутантите се во погорните слоеви од почвата може да се употребат различни растенија за нивна апсорпција (сончоглед, репка итн), но доколку се во подлабоките слоеви потребни се дрвја поради подолгите корени кои навлегуваат во подлабоките слоеви од почвата.

Како проблем при примената на фиторемедијацијата се наметнува управувањето со употребените контаминирани растенија. Најчеста метода на уништување на високо контаминирани растенија со тешки метали е нивно контролирано согорување и депонирање на пепелта на соодветни локации (депонии). Покрај овој вообичаен начин, растенијата може да се користат за добивање на биоенерџенси.

Растенијата немаат ист афинитет кон сите присутни полутанти во контаминирани почви, односно можат да ги апсорбираат и деградираат само некои одредени контаминенти, што докажува постоење на селективна екстракција. При процесите на фиторемедијација, односно за екстракција на тешките метали од контаминирани почва, се употребува растението *Pteris vittata* (кинески папрат), кое покажува особено добри резултати при екстракција на арсен [32-36]. Исто така солидни резултати за екстракција на арсен даваат и тревите *Vetiveria zizanioides* и *Vetiveria nemoralis* [37-40].



*Pteris vittata*



*Vetiveria zizanioides*



*Vetiveria nemoralis*

Слика 1. Растенија за екстракција на арсен од почви

### 3. ЦЕЛИ НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА

Предмет на истражувањата што се планирани да се реализираат при изработката на оваа докторска дисертација претставува почвата од микролокалитетот И - СИ - ЈИ (источно - североисточно - југоисточно) од фабриката ОХИС во Скопје, која што е контаминирана со арсен од антропогено потекло. Во услови на претходно експлицитно констатирана контаминираност, со изработката на оваа докторска дисертација направен е обид со систематски и научен пристап подлабоко да се навлезе во оваа проблематика, за да се добие претстава за реалната состојба на теренот. Целта е да се детерминира концентрацијата и миграцијата на арсен во почвите до длабочина од 1 m, со што би се добила интегрална слика за состојбата со овој контаминент, како и можностите за нивна ремедијација.

Основна цел на докторската дисертација е да се дефинираат механизмите на миграција на арсенот во почвата. Специфичноста на миграцијата потекнува од природниот состав и генеза на почвата во микролокалитетот, како и поради надворешните фактори кои имаат свое влијание врз самиот процес. Од особен интерес е да се генерираат експлицитни сознанија за: степенот на контаминираност на почвите; вертикалната дистрибуција на арсенот во почвениот профил; формите во кои егзистира арсенот; феномените на физичко-хемиските трансформации на арсенот и неговите соединенија; достапноста на арсенот; соодносот на вкупен, водорастворлив и достапен арсен; карактерот на врските кои се формираат со почвените конституенти; минералните фази од почвата за кои доминантно е врзан арсенот; степенот на мобилност на арсенот; димензионата фракција на почвени честички која претставува еден од главните миграциони носачи на арсенот; фактори од кои зависи интензитетот и правецот на миграцијата на арсенот; итн.

Ќе се следат и основните показатели за екстрахираните количини на арсен од различни растителни видови кои се застапени во наведените микролокалитети, во корелација со составот на почвата во кореновиот систем и надворешните фактори, со цел да се согледа афинитетот на постоечките растенија кон достапните содржини на арсен.

За да може сето тоа да се реализира, примарно е потребно да се дефинира почвата, т.е. нејзината структура, гранулометриски состав, хемиски состав, минералоски состав, порозност, специфична површина итн.

Исто така потребно е да се дефинираат и надворешните фактори кои имаат свое влијание, пред сè климата.

Се дефинираат и особините на потенцијалните материјали, кои би се користеле при евентуалната ремедијација на контаминираната почвата со арсен од наведениот микролокалитет. Потребно е да констатира нивната ефикасност за правилна селекција на соодветните материјали при процесот на ремедијација на контаминираниот почви.

За ефикасно исполнување на поставените цели потребно е прецизно да се дефинираат вертикалните профили од кои би се земале проби за анализа. Неопходно е да се постави правилна стратегија за земање на средна почвена проба за анализа потребна за севкупните испитувања. За реализација на наведените испитувања користени се следните аналитички методи:

- гранулометриска анализа, (мокра ситова)
- силикатна хемиска анализа
- трансмисиона оптичка микроскопија
- рендгентска дифракциона анализа, (X-Ray Diffraction, XRD)
- Фурие трансформирана инфрацрвена спектроскопија, (Fourier Transform Infra Red spectroscopy, FTIR)
- определување на специфична површина по равенката на Brunauer, Emmet, и Teller (BET) со азот
- атомска емисиона спектроскопија со индуктивно спрегната плазма, (Atomic Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma ICP-AES).

Со податоците добиени од планираните експерименти ќе се дефинираат карактеристиките на почвениот систем, како специфичен и оригинален медиум, во кој арсенот се однесува соодветно на условите кои владеат во него. Зависно од добиените резултати ќе се посочат потенцијалните материјали за евентуална ремедијација на контаминираниот микролокалитет.



## 4. ПРАКТИЧЕН ДЕЛ

### 4.1. ЛОКАЛИТЕТ

Изборот на микролокалитетот И-СИ-ЈИ околу фабриката ОХИС е направен поради постоењето на експлицитни докази за зголемен степен на контаминираност на почвите со арсен од антропогено потекло. Реални се претпоставките за акумулирано зголемено количество на арсен во почвите од овој микролокалитет, пред се поради повеќегодишното производство на пестициди од страна на ОХИС, во кои како активна компонента се користат повеќе соединенија на база на арсен, како и поради долготрајната повеќе децениска употреба на агрохемиски средства при земјоделските активности. Досегашните истражувања претставуваат сериозен индикатор на детектирана контаминација на почвата од дефинираниот микролокалитет со арсен.

#### 4.1.1. ДОСЕГАШНИ ИСТРАЖУВАЊА

Со цел да се дефинира степенот на контаминираност со тешки метали на почвите од Скопско поле, реализирани се истражувања (геохемиски мониторинг) на тешки токсични метали за почвите во градот Скопје и неговата непосредна околина [41,42].

Прегледот на геолошко-петрографскиот состав во Скопската котлина и нејзината поширока околина (што не е предмет на испитување на докторската дисертација) ја разграничува класификацијата на генезата на детерминираниите тешки метали во испитуваните почви, односно дали се од литогено или пак од антропогено потекло.

Истражувањето се состои од неколку фази. Во I фаза земени се повеќе од 300 проби, согласно претходно строго дефинирана мрежа 1 x 1 km, која се протега на површина од приближно околу 300 km<sup>2</sup>, со што целосно е зафатен урбаниот и руралниот дел од Скопско Поле. Примероци за анализа се земени од површинскиот слој (15 cm) на почвата. Анализите во првата фаза се извршени со полуквантитативната метода - ESA (емисиона спектрална анализа), при што се испитувани повеќе присутни микро елементи во агрокултурните почви.

Степенот на контаминираност на почвите не може прецизно да биде дефиниран бидејќи законска регулатива за МДК (максимална дозволена концентрација) на елементите во почви сеуште непостои во Р. Македонија. Меѓутоа не постојат и унифицирани стандарди за дозволеният степен на контаминираност на почвите со арсен и во европските земји.

Состојбата со контаминациите на почвите со олово во испитуваниот регион е на индикаторно повишено ниво, кое е сериозно, иако општата ситуација не е алармантна. Генезата на оловото во испитуваните почви се третира од антропоген карактер поради сообраќајниците, општата индустриска активност-присутност на мали топилници за Pb, итн. Почвите од урбаното подрачје на Скопје се поинтензивно контаминирани со Pb во однос на почвите од руралното подрачје.

Состојбата со контаминацијата на испитуваните почви со цинк е на задоволително ниво. Бидејќи во околниот геолошко-петрографски матрикс на Скопско поле нема минерализации на цинк, може да се констатира дека Zn-содржините во почвите од испитуваниот регион имаат антропоген карактер. Во прилог на тоа оди индустриската активност на постројката за поцинкување во Железара и општата човекова дејност во истражуваниот регион.

Со ESA анализите, во испитуваните почви од Скопско поле не се детерминирани содржини на кадмиум поголеми од минималната детекциона граница (1 ppm) за истиот елемент.

Детерминираниите количини на бакар кои се до граница од 20 ppm се сметаат за толерантни на основа на еко-стандардите.

Скопското поле скоро во целина со исклучок на некои мали реони е контаминирано со релативно високи содржини на никел. Оваа униформна контаминација на почвите од Скопско поле со никел доминантно е од природно потекло. Имено, околните серпентинизирани ултрабазитски масиви, во еден временски период од околу неколку стотини илјади до скоро еден милион години, биле под влијание на егзогените процеси, па продуктите од истите биле внесени во поранешното Скопско езеро, па како резултат на сето тоа имаме широка дистрибуција на Ni и Cr со високи содржини на истите метали во испитуваните почви.

Состојбата со контаминациите со хром на испитуваните почви од Скопско поле е слична како со онаа на никел. Може да се каже дека (со исклучок на некои мали подрачја) скоро цело Скопско поле (во рамките на испитуваниот простор) е контаминирано со хром. Хромот е асоциран доминантно со ултрамафични и мафични карпи. Освен природно предиспонираните почви (поради околниот геолошко-петрографски матрикс), содржините на хром во почвите може да имаат големи износи и од разни полуциони процеси како индустриски отпади, отпадоци од хромирање, Cr-пигменти, отпадоци од штавење на кожата, итн.

Испитуваните почви од Скопското поле, со исклучок на некои помали површини, во целина не се контаминирани со бариум. Бариумот е концентриран во интермедијарните и киселите магматски карпи. Во геохемиските процеси Ва е асоциран со К поради нивните слични јонски радиуси. Со егзогените процеси бариумот не е многу мобилен бидејќи тој е лесно преципитиран како сулфат и карбонат, при што е адсорбиран од глините и е концентриран во Mn и P-конкрециите и минералите.

Испитуваните почви од Скопското поле со исклучок на некои помали површини во целина не се контаминирани со циркониум. Фактот дека во Скопје и околината нема индустрија на база на Zr и Zr-соли, наведува дека содржините на Zr во испитуваните почвени проби се генетски поврзани со природните извори од околниот геолошко-петрографски матрикс на теренот. Детерминираниот Zr содржини и во почвите од Скопско поле се во корелација со цирконовите фази од околниот планински комплекс на Китка и Јакупица.

Согласно резултатите од ESA, содржините на лантан во почвите од Скопско поле се наоѓаат под долната детекциона граница за испитуваниот микроелемент. Исто така и содржините на арсен се наоѓаат под долната детекциона граница.

Бидејќи ESA како метода нема висок степен на осетливост земени се 30 репрезентативни проби од испитуваните почви и се анализирани со ICP-MS методата (индуктивна спрегната плазма со масена спектрометрија), која има повисок степен на осетливост, односно пониска долна детекциона граница. Добиените резултати сугерираат дека арсенот и кадмиумот како многу сериозни полутанти во почвите, се наоѓаат во индикативно покачени концентрации.

Поради веројатноста за антропогено загадување на сегменти од Скопско поле со арсен и кадмиум спроведена е II фаза од испитувањата со користење на ICP-MS методата (долна детекциона граница за арсен од 1 ppm). Анализирани се вкупно 300 проби, при што констатирани се индикации на аномално зголемени содржини на арсен во поедини микролокалитети.

Детерминирани се неколку подрачја кои во минатото биле систематски изложени на антропогени влијанија, поради што истите се контаминирани со содржини на As (од сса. 20 до сса. 70 ppm) кои се значително повисоки од 20 ppm што доминантно се смета за гранична концентрација на истиот елемент (според законските регулативи на повеќе европски заемји). Првиот контаминиран локалитет е од десната страна на р. Вардар од фабриката ОХИС, преку с. Горно Лисиче и с. Долно Лисиче, с. Драчево до с. Огњанци од левата страна на истата река. Површината на оваа контаминирана територија е сса 30-40 km<sup>2</sup>. Вториот контаминиран локалитет е регионот позади фабриката Рудници и железарница Скопје, т.е. кон С и СИ од истата железара, а се однесува на просторот помеѓу населба Ченто, с. Стајковци, с. Црешево и

просторот кон Лозарство и Чаир-Бутел. Овој простор е со површина од сса 20-25 km<sup>2</sup>. Третиот контаминиран локалитет е најмал и изнесува околу сса 10 km<sup>2</sup>, а се однесува на агрокултурните почви околу с. Текија, с. Миладиновци, с. Мршевци, т.е. просторот околу рафинерија Окта.

Контаминацијата на горенаведените локалитети е од антропогено потекло и тоа како резултат на најверојатно продукционите активности на Охис (поранешен производител на петициди), Рудници и железарница-Скопје, рафинеријата Окта, а веројатно и делумно како резултат на долготрајната повеќе децениска употреба на агрохемиски средства (пестициди, вештачки ѓубрива итн.) во земјоделието.

Во урбаниот дел на градот има неколку многу мали микролокалитети со зголемени концентрации на арсен во почвите.

Во II фаза детерминираниите концентрации на кадмиум се далеку под 1 ppm. Затоа од аспект на кадмиум може да се смета дека почвите од Скопско поле во рамките на истражуваниот простор не се контаминирани.

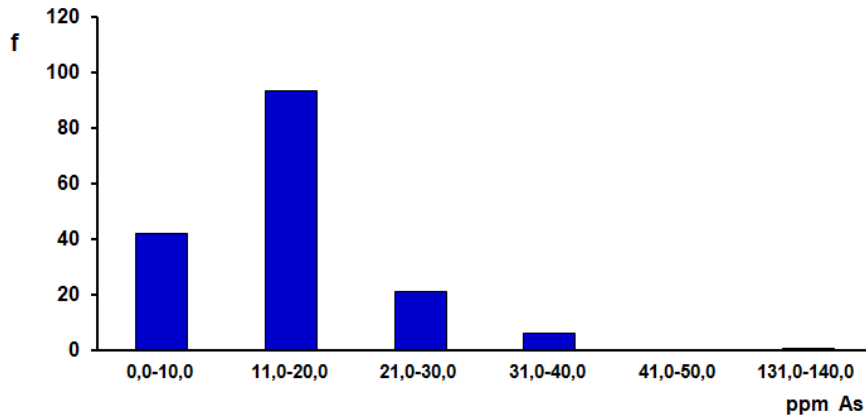
Во III фаза акцент е ставен само на арсенот, поради постоењето на релативни претпоставки за негова зголемена концентрација во одредени прецизно дефинирани микролокалитети.

Согласно тоа извршени се полудетални еко-геохемиски испитувања, (во систематска мрежа 333 m x 333 m) за детерминација на дистрибуција на арсен во почвата. Согласно со полудеталната систематска мрежа, од површинскиот слој (“top soil sample”) на почвата, до длабочина од околу 15 cm земени се вкупно 500 проби за анализа.

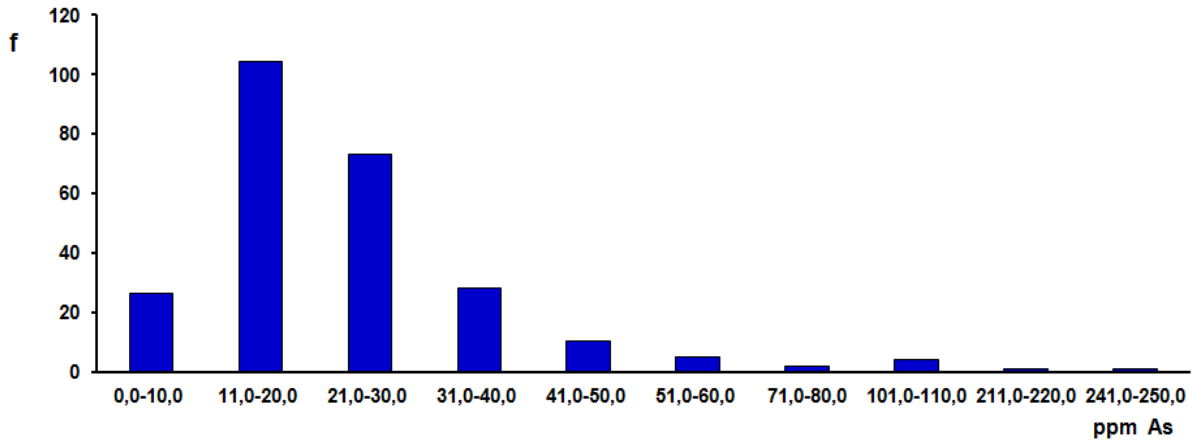
Предмет на испитување се следните микролокалитети:

1. Рудници и железарница, Скопје - с. Смилковци - с. Стајковци - с. Арачиново
2. Фабрика Охис - с. Горно Лисиче - с. Долно Лициче - с. Драчево - с. Огњанци
3. Хиподром, Скопје - крстопат Скопје - Велес - Куманово
4. Рафинерија Окта - с. Миладиновци.

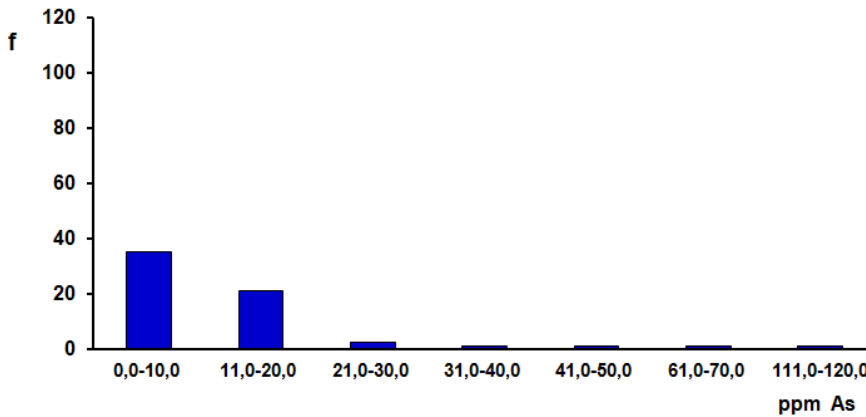
Од аналитичките податоци за дистрибуцијата, т.е. детерминираниите содржини на As од поедините микролокалитети, извршена е систематска распределба по содржини (класи) и фреквенции.



Слика 2. Хистограм фреквенција - содржина на As (ppm) за микролокалитетот: Рудници и железарница, Скопје - с. Смилковци - с. Стајковци - с. Арачиново



Слика 3. Хистограм фреквенција - содржина на As (ppm) за микролокалитетот: Фабрика Охис - с. Горно Лисиче - с. Долно Лисиче - с. Драчево - с. Огњанци



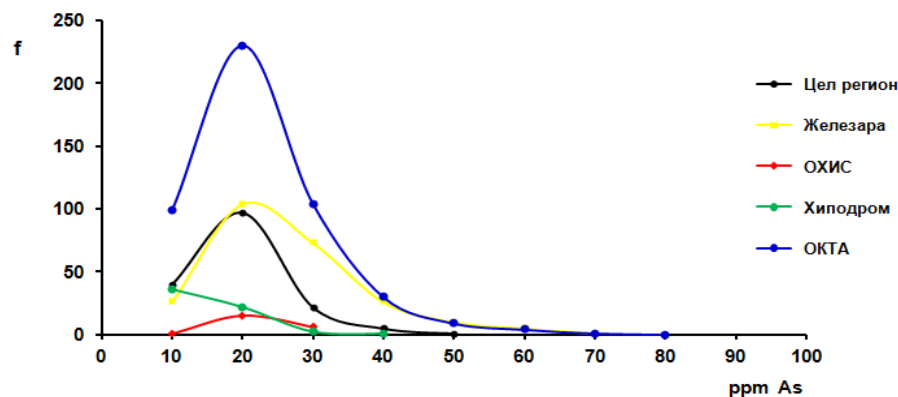
Слика 4. Хистограм фреквенција - содржина на As (ppm) за микролокалитетот: Рафинерија Окта - с. Миладиновци

Поради малиот број на проби, отсуствува графичкиот приказ за микролокалитетот хиподром, Скопје - крстопат Скопје - Велес - Куманово.

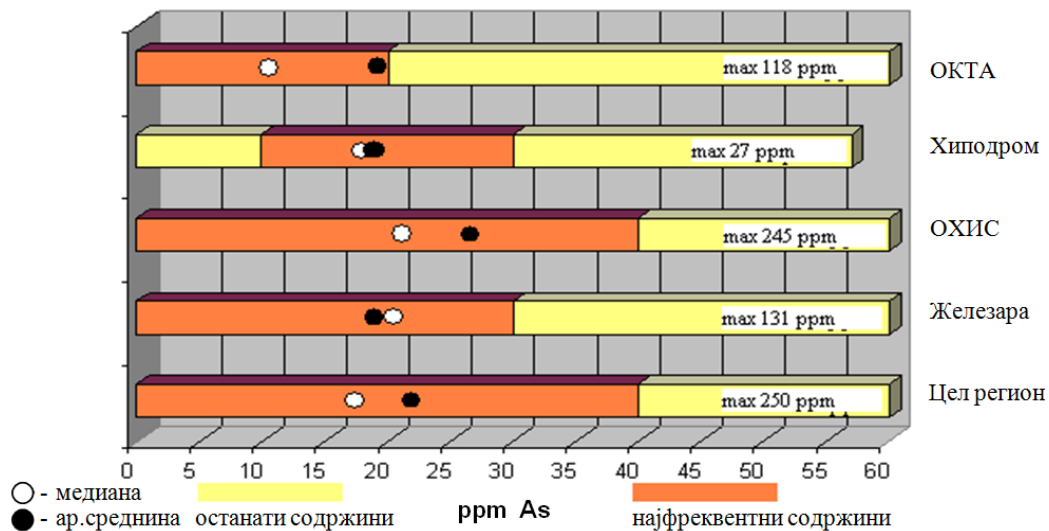
Согласно со стандардните статистички процедури, направена е статистичка евалуација на добиените податоци. За интегрално согледување на параметрите за целиот регион, како и нивниот сооднос од различните микролокалитети презентираан е компаративен преглед.

Табела 1. Компаративен преглед на статистички податоци за As (ppm) за различни микролокалитети

	Реон околу железара, Скопје	Реон околу фабриката ОХИС	Реон околу хиподром, Скопје	Реон околу рафинерија ОКТА
Број на проби	165	249	22	64
Минимална детектирана содржина	< 4	< 4	7,63	< 4
Максимална детектирана содржина	131	244,7	27	118
Аритметичка средина	$\cong 17$	$\cong 25$	16,46	17
Геометриска средина	12	19	16	11
Медијана	$\cong 18$	20,5	17,62	9
Средина (по log постапка)	13	$\cong 20$	16,4	9,3
Стандардна девијација - $\sigma$ (по log постапка)	1,714	1,97	1,3	2,21
Праг (по log постапка)	16,4	$\cong 24$	19	$\cong 14$
Двојна вредност на прагот	32	48	38	28
Четирикратна вредност на прагот	64	96	76	56
Аномална вредност	> 64	> 96	> 76	> 56



Слика 5. Полигонали на фреквенции за As на целиот истражуван регион и различните микролокалитети



Слика 6. Компаративен дијаграм на дијапазоните на содржини, распони на најфреквентни содржини, аритметичка средина и медиана за As на целиот истражуван регион и различните микролокалитети

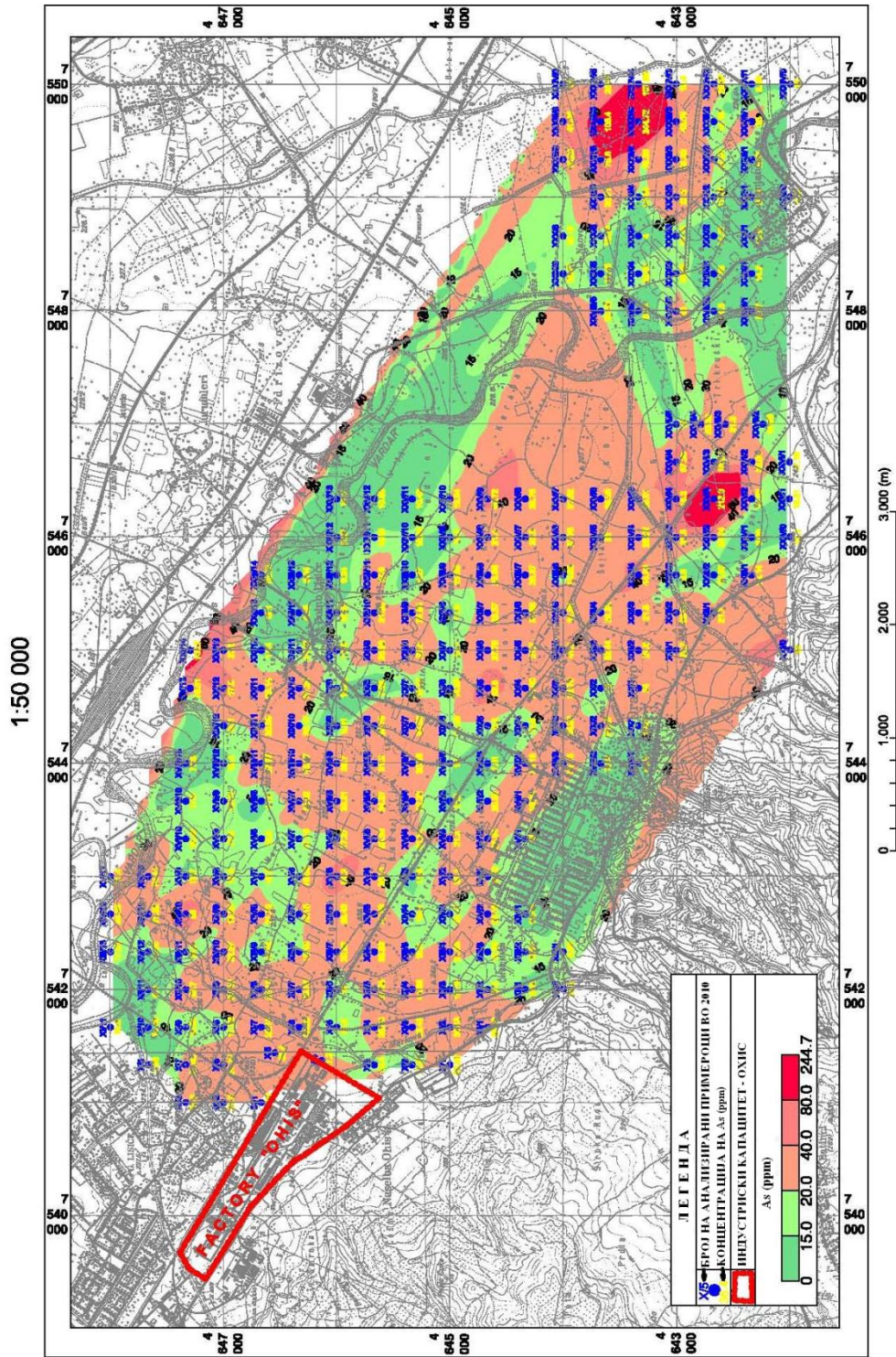
На основа на добиените податоци и нивната статистичка евалуација за дистрибуцијата на содржините на As во почвите од третираните микролокалитети, констатирано се аномално зголемени содржини на As во одредени микролокалитети.

Микролокалитетите на агрокултурни алувијални почви околу рудници и железарница, Скопје; рафинерија Окта, како и хиподром, Скопје се дефинирани глобално како слабо контаминирани.

Микролокалитетот И-СИ-ЈИ од фабриката Охис, кон с. Горно Лисиче - с. Долно Лисиче - с. Драчево - с. Огњанци, поради зголемените фреквенции на As-содржини (>20 ppm), и зголемените вредности на статистичките параметри се третира како контаминирано подрачје.

Контаминацијата на горедефинираниот микролокалитет е од антропогено потекло и тоа најверојатно како резултат на продукционите активности на Охис (поранешен производител на пестициди), а во агрокултурните реони веројатно и делумно како резултат на долготрајната повеќе децениска употреба на агрохемиски средства во земјоделието како пестициди, вештачки ѓубрива итн.

Врз база на добиените податоци конструирана е еко - геохемиска карта за дистрибуцијата на арсен во површинскиот слој на почвата, за дефинираниот микролокалитет.



Слика 7. Еко - геохемииска карта за дистрибуцијата на арсен во површинскиот слој на почвата од микролокалитетот И-СИ-ЈИ од фабриката Охис



#### 4.1.2. ГЕОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ЛОКАЛИТЕТОТ

Дефинираниот контаминиран микролокалитет И-СИ-ЈИ од фабриката ОХИС претставува составен дел од Скопската котлина. Територијата на Скопската котлина, зазема околу 300 km<sup>2</sup>, се наоѓа на северниот дел на Македонија и претставува депресија опкружена со околните планини. Скопската Котлина има неправилна елипсоидна форма каде што подолгата оска изнесува околу 30 km и се протега СЗ-ЈИ, а пократката оска има должина од 15 km и има протегање СИ-ЈЗ. Од СИ страна Скопската котлина е ограничена со планината Скопска Црна Гора со врвови чии висини надминуваат 1500 m надморка височина. Овој масив има протегање СЗ-ЈИ. Наспроти овој масив на ЈЗ дел од третируваниот простор се наоѓа планината Каршијак со врвот Водно кој е висок околу 1050 m.

Хидрографската мрежа на Скопската котлина е доста развиена. Целокупниот воден потенцијал дренира према најголемата река на овој простор, реката Вардар. Позначајни други водотеци кои се влеваат во реката Вардар се реките: Пчиња, Серава, Маркова река, Кадина река и Треска. Сите овие реки длабоко ги имаат засечено своите корита низ кои минуваат. Реката Вардар тече по должината на подолгата оска на Скопската котлина со правец од СЗ кон ЈИ.

Генерално во Македонија (и во Скопската котлина) климата е субмедитеранска и се карактеризира со жешки, суви лета и студени и влажни зими. Како последица на географската положба и рељефот, на територијата на Република Македонија се манифестира влијанието на континенталната и на медитеранската клима. Температурите, врнежите од дожд, атмосферскиот притисок, ветерот и влажноста значително варираат. Просечната годишна температура на воздухот е 11,5°C. Најтопол месец во годината е јули, со просечна температура од 22°C, а најстуден јануари со просечна температура од 3°C. Врнежите од дожд се нередовни, повремени и со мало количество низ земјата. Просечно количество годишни врнежи од дожд изнесува 742 mm [43].

И ветерот има свое влијание врз дистрибуцијата и миграцијата на полутантите. Ветерот може да се опише како стурење или циркулација на воздушните маси. Ветровите во Скопската котлина се честа појава, особено во зимскиот период. Најпознати ветрови се вардарецот и југот. Вардарецот е сув и студен ветер кој дува од север кон југ, најчесто во зимскиот период, а југот е потопол и дува од југ кон север.

Ветерот е дефиниран кога му се одредени правецот и брзината, односно јачината. Правецот на ветерот се одредува спрема страните на светот, а брзината се изразува во m/s или km/h. Мерка за јачина на ветерот е силината со која тој дејствува на разни предмети во природа. Податоците за честина на ветерот по одделни правци, како и неговата брзина, се внесуваат во извештаи.

Понатаму, во зависност од потребите следи нивна обработка. Годишните честини и средните брзини на ветерот, по различни правци, може да се изразат и графички, со помош на ружата на ветрови.

Затоа при дефинирањето на локалитетот во предвид мора да се земе и ружата на ветрови за градот Скопје и неговата околина.

Податоците за зачестеностите и средните брзини на ветерот во 16 правци за Скопје - Зајчев Рид се прикажани во следната табела 2.

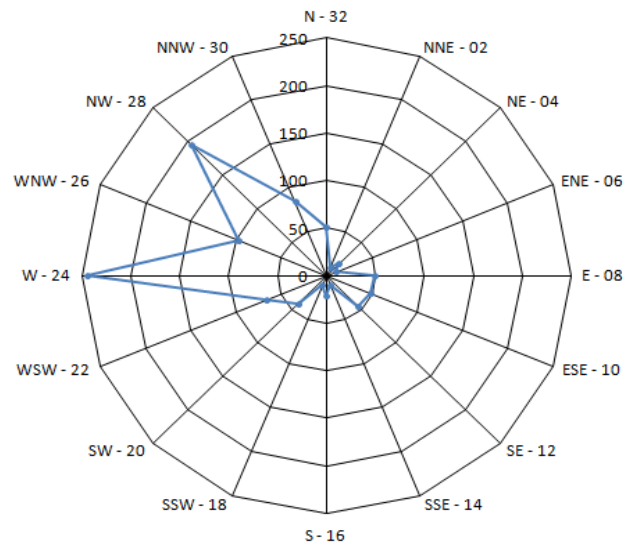
Имено, Скопје се наоѓа во централниот дел на Скопската котлина, која речиси од сите страни е загадена со ниски, средновисоки и високи планини. Тоа значително го ограничува струењето на воздушните маси и проветрувањето, особено во зимските месеци. Во непосредната близина на градот нема високи планини, поради што дневните вертикални струења на воздухот се многу слаби. Во близина нема ниту голем воден објект што би условувал разлика во воздушниот притисок и појава на ветрови. Сето наведено е причина за голем број на денови во годината со слаб или без ветер, а зачестена појава на магли. Доколку има ветер, тој е од северозападен, северен и ретко од јужен или југоисточен правец, а точно на тие правци се лоцирани главните индустриски извори на загадување околу градот.

Табела 2. Зачестеностите и средните брзини на ветер за Скопје - Зајчев рид

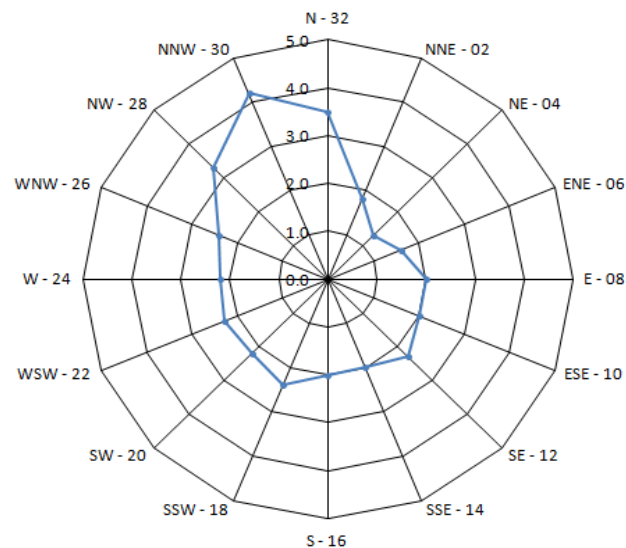
	Зачестеност [%]	Средна брзина [m/s]
N - 32	51	3,5
NNE - 02	10	1,8
NE - 04	18	1,3
ENE - 06	10	1,6
E - 08	49	2,0
ESE - 10	48	2,0
SE - 12	45	2,3
SSE - 14	11	2,0
S - 16	21	2,0
SSW - 18	11	2,4
SW - 20	41	2,2
WSW - 22	66	2,3
W - 24	244	2,2
WNW - 26	97	2,4
NW - 28	195	3,3
NNW - 30	84	4,2
C - 00	8	0,0

Според дадените податоци во реонот на град Скопје најзастапени се ветровите од северозападен и западен правец, додека со мал интензитет се јавуваат ветровите во источен и југоисточен правец.

Според овие податоци (слика 8 и 9), може да се воочи дека најголема брзина изразуваат ветровите со правец NNW - 30, N - 32, NW - 28, потоа ветрови со правец SSW - 18, WNW - 26, SE - 12, WSW - 22, SW - 20, W - 24, а останатите се јавуваат со брзина од 2,0 m/s и пониски вредности. Најмала брзина е карактеристична за ветровите со североисточен правец.



Слика 8. Ружа на зачестеност на ветрови за Скопје - Зајчев Рид



Слика 9. Ружа на средни брзини на ветрови за Скопје - Зајчев Рид

#### 4.1.3. ГЕОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ЛОКАЛИТЕТОТ

Од суштинско значење е да се дефинира генезата на детерминираниите тешки метали во испитуваните почви, односно дали се од литогено или пак од антропогено потекло. Затоа неопходно е да се знае геолошко-петрографскиот состав на локалитетот и неговата поширока околина [44].

На просторот на Скопската котлина во основа можат да се издвојат две геоструктурно-тектонски зони: Вардарска зона и Северен дел од Пелагониди.

Вардарска зона како структурно-литостратиграфска единица застапена е на северниот дел од дефинираниот простор. Изградена е од прекамбриски и палеозојски продукти. Содржи мусковит биотитски шкрилци, кварцити, кварцни шкрилци, гранитоиди, серпентинити, ултрамафити, мермери итн.

Северен дел од Пелагонидите како структурно - литостратиграфската единица, има свој развој во југозападниот дел на Скопската котлина. Литолошкиот состав на третириониот комплекс е исклучително сложен, а изграден е од прекамбриски, рифеј-камбриски, палеозојски и мезозојски продукти. Содржи мусковит биотитски шкрилци, албитни и албитизирани гнајсеви, шкрилци, циполини, мермери - мермеризирани варовници, песочници, варовници, лапорци, лапоровити глини, песочливи глини, песоци, чакали, травертини, бигрови итн.

Од аспект на генезата, Скопската котлина има долг еволутивен развој. Најстари еволутивни созданија се прекамбриските гнајсеви и шкрилци со биотитско-мусковитски карактер. Овие карпи во основа претставуваат фундамент на Пелагонискиот хорстантиклинориум и Вардарската зона. Како втор период во создавањето на литолошките единки е Рифеј-Камбрискиот период. Седиментација е вршена во морска средина со различна длабочина, со краен ефект создавање на метаморфити. Трет период во еволуцијата на истражуваниот простор се Палеозојските созданија регистрирани во двете структурно тектонски единици. Во рамките на Пелагонидите, доаѓа до создавање на филоидна формација, потоа карбонатно вулканогена седиментна серија која завршува со орогени движења и регионален метаморфизам. Во рамките на Вардарската зона, на овој простор, се развива геосинклинален процес. Следен период во еволуцијата на Скопската котлина е Мезозоикот. Алпската орогенеза претставува значаен момент во еволуцијата. Во текот на терциерот теренот е зафатен со интензивни движења. Во подоцнежниот стадиум на Алпската орогенеза (Миоцен и Плиоцен) активна е радијална тектоника вдоль старите реактивирани раседи. Овие тектонски движења ја создале Скопската депресија која што станала идеално место за депонирање на еродираните материјали.

Територијата на Македонија влегува во медитеранската орогена област, во која геосинклиналната фаза завршува кон крајот на палеогенот и почетокот

на неогенот. Со тоа отпочнува типичен континентален развој. Во првиот стадиум на неоген, во средината на миоцен, се создаваат депресији во кои се таложат лапоровито-глиновити седименти.

Во овој период доаѓа до создавање на Скопско-Кумановската депресија, која на југ се протега кон источниот обод на Вардарската зона. Во текот на Плиоцен се формира тектонска грабенска депресија (Скопската Котлина), која е преплавена со Егејското езеро до денешната кота на 850 m надморска висина. Во овој период, издигнатите простори на Скопска Црна Гора, Шара, Каршијак и Западно Македонските планини, претставуваат идеални ерозии и денудациони простори од каде се носи териген материјал кој се таложува во езерска средина. Кон крајот на плиоцен и почетокот на квартар доаѓа до истекувања на водите од Егејското езеро во ново формираното Егејско Море, со што се формира современата хидрографска мрежа на Скопската Котлина.

Тектонските активности во Скопската Котлина имаат исклучително сложен карактер. Тектонските движења се одвивале во долг временски период и во различни структурно тектонски и литостратиграфски зони. Најкарактеристично е тоа што на овој релативно мал простор директно контактираат различни структурно тектонски единици. Тектонските движења се присутни и во современиот развој со диференцијални движења на морфоструктурите, при што доаѓа до акумулација на огромна енергија чие повремено ослободување резултира со појава на земјотреси со различен интензитет.

#### 4.1.4. МИНЕРАЛОШКО-ПЕТРОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ЛОКАЛИТЕТОТ

Во границите на дефинираниот контаминиран микролокалитет И-СИ-ЈИ од фабриката ОХИС, третираните агрокултурни почви од геолошки аспект припаѓаат на алувијалните наслаги од кварталните седименти на Скопско поле. Овие алувијални наслаги го исполнуваат истражниот дел од теренот и истите се претставени со грубокластичен материјал, кој доминатно содржи песок, чакал и финозрна глиновита супстанца. Поретко во овој кластичен материјал може да се сретнат грубо-кластични фрагменти на ултрабазити-серпентинити со потекло од Радушкиот масив.

Почвите во рамките на истражуваниот терен се одликуваат со релативно сложена градба (од минералошко-петрографски аспект) и истите може да се класифицираат во 2 основни типа:

Алувијално-делувијални-автоморфни почви кои заземаат доминантен дел од почвите на истражуваниот терен.

Имено, овие почви се настанати со долготрајните егзогени процеси на околните метаморфни карпи (од прекамбриј, рифеј-камбриј, палеозоик), од геолошките комплекси на прекамбриумот на Пелагонскиот масив, рифеј-камбриумот на Водно, палеозоикот на Скопска Црна Гора.

Алувијално-делувијални почви со голем антропоген придонес во нивниот состав или антропогено-техногени почви, кои во многу мали реони од истражуваниот дел од теренот се сретнуваат природни-автоморфни алувијално-делувијални почви, во чиј состав има голем принос на антропогени продукти.

Од минералозна гледна точка почвите од микролокалитетот доминантно се составени од глини, фелдспати и кварц [45-47]. Минералоскиот состав на почвата ќе се детерминира со XRD анализата.

Глините претставуваат природни алумо-силикатни хидроксици со различни видови на примеси (пред се кварц и фелдспат како реликтни матерјали, железоносни минерали, други силикатни матерјали итн). Карактеристично за глините е дека тие секогаш се сретнуваат во фина дисперзна состојба (несметајќи ги примесите). Од минералозна гледна точка, истите се продукти на целосно или делумно завршено распаѓање или трансформација на кристалните решетки на фелдспатни карпи.

Фелдспатите претставуваат алумо-силикати во чиј состав влегуваат јони на Na, K, и Ca, а поретко на Ba како главни катјони, а содржат и изоморфни примеси на Li, Rb, Cs, и Sr. Тие се едни од најраспространетите минерали во земјината кора. Опфаќаат околу 50% од масата, а во магматските и метаморфните карпи се застапени и до 90%. Се јавуваат и во некои седиментни карпи каде се застапени до 10%.

Кварцот е типичен полигенетски матерјал кој е многу застапен како главна компонента во редица магматски, метаморфни, и седиментни карпи. Содржината на SiO<sub>2</sub>, во различни карпи варира во широки граници, и согласно на тоа карпите се делат на базни, неутрални, и кисели. Во неутралните и киселите карпи се сретнува слободен SiO<sub>2</sub> во форма на кварц. Овој природен матерјал се создава во природата при ветрење (распаѓање) на карпи богати со кварц.

Карбонати исто така може да се сретнат во почвите од дефинираниот микролокалитет. Во природата се познати повеќе карбонатни минерали, кои претставуваат соли на јагленородната киселина со пред се литофилни елементи (Na, Ca, Mg, Sr, Ba и др.). Минералите од оваа група се последица на хидротермални промени, седиментација итн.

## **4.2. СТРАТЕГИЈА НА ЗЕМАЊЕ НА СРЕДНА ПОЧВЕНА ПРОБА ЗА АНАЛИЗА**

Основните карактеристики на почвата се определуваат исклучиво од таканаречената "средна проба" која претставува земено помало количество материјал за анализи, и истата мора да биде репрезентативна, што значи мора да ја претставува почвата со сите нејзини минеролошки, физички и хемиски карактеристики, односно реално да ја отсликува природната состојба на теренот - локалитетот. Тоа подразбира да во земеното количество почва за анализа мора да се содржани сите поединечни компоненти во пропорционален сооднос како во природата [48, 49].

Средна проба се зема по точно определени стандардизирани критериуми. Тоа е неопходно, бидејќи не соодветно земање на средна проба, е вовед во неточна анализа што на крај може да резултира со сосема погрешни резултати и погрешна оценка за почвата и нејзиниот степен на контаминираност. Дел од пробата за анализа мора да се чува определено време, како оригинален доказен примерок на извршените испитувања.

Стратегијата за земање на средна почвена проба за анализа се базира на врската помеѓу варијабилноста на почвата, големината на партикулатите, дистрибуцијата на полутантот, како и количината на земениот примерок за анализа.

Кај униформни хомогени почви, најчесто не е потребно да се отстапува од теоретските процедури. При анализи на хетерогени почви со различен хемиски, минералоски и гранулометриски состав се јавуваат проблемите од потребна за голема количина на материјал. Во најголем дел, постапките за земање на средна проба се во контекст на основната теорија. До отстапувања од теоријата доаѓа поради различните (специфични) услови на теренот што наметнува и соодветни техники на земање почвени проби.

Зависно од местото и состојбата на почвата се определува и начинот на земање како и количество на средната проба. Иако постојат бројни аналитички изрази за определување на количество на средна проба, сепак најчесто истата се зема по искуство. За покрупно зрнести и компактни почви се зема поголемо количество, а за поситно зрнести и растресети почви помало количество материјал. Заради поголема точност, кога е земена мостра од почва, неопходно е да се редуцира до помала количина таканаречна субмостра, потребна за анализа. Процедурата за земање субмостри се дефинира како секвенца од чекори според кои се добива "екстракт" од мострата од основниот материјал, во соодветна (помала) количина таканаречена - субмостра, која е погодна за понатамошна анализа. Процедурата на земање субмостри може да има значително влијание врз добиените резултати од анализите.

Најчесто редуцирањето на примарната количина материјал земен за анализа се изведува со едноставен метод на квартирање. Материјалот се постила на рамна основа во вид на сплесната купа, и истата се дели со дијагонали на четири дела. Два спротивни дела (пр: 1 и 4) се отстрануваат, а останатите (2 и 3) се мешаат при што постапката се повторува се до редуцирање на материјалот до потребното количество за планираните испитувања. Постапката на земање средна проба може да се и повторува во различни фази од процесот на подготовка, зависно од карактеристиките на почвата и методите на испитување.



Слика 10. Редукција на средна проба со метод на квартирање

Контролни мостри се користат како стандарди за определување (потврдување) на точноста на аналитичкиот метод, односно за проценка на отстапувањето. Исто така постои двојно земање на мостри за анализа заради проверка и репродукцибилност на резултатите, односно, доколку примарно е позната количина на полутантот во почвата, со секундарното мерење се рефлектира точноста на аналитичкиот метод.

Композитната мостра често се препорачува за намалување на трошоците при земањето мостри за анализа, но нормално тоа влијае на прецизноста на резултатите. Со композитните мостри се обезбедува брза проценка на ситуацијата на теренот и истите се користат како показател за определување на стратегија за дополнително попорезивно и точно детерминирање на полутантите во наредната фаза. Притоа треба многу внимателно и прецизно да се формираат композитите.

Времето потребно за дизајнирање на композитот може да создаде проблем, доколку се потребни реанализи за оние мостри кои не поминале на скрининг тестот. Ова особено доаѓа до израз кога за аналитичките методи се потребни и неколку недели. За повеќето тешки метали ова може да не е проблем, но со органските соединенија се јавуваат проблеми поради што се исклучува примената на овој пристап.



Неконкретноста и непрецизноста се главните недостатоци на композитната мостра поради намалувањето на концентрацијата на полутантот од контаминираната област. Со специфицирање на минималниот детектиран лимит (MDL) за аналитичката процедура и таканареченото ниво на акција (AL), максималниот број на примероци во композитот е даден со равенката:

$$n \leq AL / MDL \quad (1)$$

Употребата на оваа равенка за скрининг мострите овозможува да се редуцира бројот на мостри и да се дефинира единечен композит кога е измешан со (n-1) мостри без полутант. Постои статистички тест за дефинирање на било која мостра од групата на мостри комбинирани во комозитот.

За редуцирање на варијабилноста на мострата може да се примени земање на мостри по слоеви. Словите се идентификувани како региони кои имаат своја горна и долна долна граница, униформни, хомогени и компактни со мали варијации во составот и структурата внатре во самиот слој. Точките во слоевите при земањето мостри може да се систематски селектирани или случајно избрани. Земањето на почвени проби за анализа по слоеви најчесто се употребува во втората фаза, каде стратегијата на земање мостри е базирана на податоците од првата фаза, или пак со употреба на скрининг техники.

Во случаи каде е достапен, методот за употреба на брза скрининг алатка со низок детекционен лимит, може лесно да се имплементира. Само специфичните мостри треба да бидат анализирани во детали. Оние кои не поминуваат на скрининг тестот се анализираат индивидуално, односно мострите кои се многу над или под детекциониот лимит не треба да се испраќаат во лабораторија. Само оние кои се блиску со вредностите треба да се испратат во лабораторија за дополнителни и детални анализи.

Кога има недоволно и несоодветни податоци за развивање на стратегиски модел, возможно е да биде неопходно и произволното земање на проби за анализа. При тоа се применуваат соодветни статистички концепти и математички модели на веројатност при селекцијата, при што секоја точка од испитуваниот локалитет мора да има подеднакви шанси да биде селектирана.

Проблемот на овој пристап е тоа што води кон неверодостојна наука и погрешни констатации. Поради непрецизно земената средна проба што може да резултира со нерепрезентативност на мострата, односно субмострата за анализа. Треба да се избегнува произволното земање на проби за анализа, освен во крајно невообичаени ситуации кои налагаат брза детерминација на полутантот, или пак кога ефектите од контаминацијата се веќе сретнати на тој локалитет во минатото.

#### 4.2.1. СТАТИСТИЧКИ КОНЦЕПТИ ЗА ЗЕМАЊЕ НА СРЕДНА ПОЧВЕНА ПРОБА

Многу погрешно е да се земаат мостри произволно, односно по некоја нетемелна брза проценка на состојбата на локалитетот кој е цел на испитувањата. За тоа постојат одредени геостатистички концепти за моделирање, со што се обезбедува проценка на концентрацијата на полутантите.

Има повеќе статистички концепти кои се важни при земањето мостри од почвата за анализа. Без примена на соодветните статистички концепти, не постои механизам за креирање на соодветна стратегија за да се определат точките од каде што ќе бидат земени примероци за детерминација на степенот на контаминираност на почвите од испитуваниот локалитет. Статистичките концепти за земање на мостри за анализа предвидува точно дефинирани локации. Бројот на локации (места) од кои се зема материјал се зголемува, доколку искуството индицира поголема варијабилност на составот и структурата кај почвата за анализа.

Систематскиот план за земање на проба обезбедува подобро опфаќање на почвената површина што се испитува, отколку планот за едноставно произволно и стратифицирано земање на проба. Се обезбедува поинтегрално испитување на локалитетот, со униформно покривање на локалитетот, а со добиените податоци може и да се изработи и геохемиски атлас. Статистичките техники кои се применуваат при земањето мостри се дизајнирани за прецизно определување на точките од испитуваниот локалитет од каде ќе се земат мостри за анализа.

Најголем акцент при стратегијата на земањето на средни почвени проби за анализа треба да се стави на точното дефинирање на систематските мрежи. Мрежите се вид на форма на стратешко земање на проби од одреден локалитет, составени од колони и редови. Ориентацијата и почетната точка на мрежата се определуваат според претходно добиени сознанија. Од прецизноста на мрежата зависи точноста на резултатите како и нивната репродуцибилност.



Слика 11. Систематско земање на проба - мрежест шаблон

Средната почвена проба може да се базира на концептот за случајна селекција на мострата и субмострата за анализа. Овој тип на земање на проба се употребува кога постои недостаток на информации за студираната област или за дистрибуцијата на загадувачи.

Во ситуации кога има несоодветни податоци за развивање на концептуален модел, можно е да биде неопходно произволното земање на проби. Притоа секоја точка од локалитетот кој е цел на истржувањата треба да има еднаква веројатност да биде селектирана. Произволните проби се избираат од страна на некои методи кои ја користат шансата како одлучувачки фактор за селекцијата, при што можноста на селекција може да биде пресметана со користење на законите на веројатноста.

Меѓутоа ваквите стратегии за земање мостри базирани врз законите на веројатноста во основа не обезбедуваат коректни примероци за анализа. Мострите врз основа на проценка, често се нерепрезентативни поради брзата и недоволно точна и прецизна проценка, што резултира со појавување на низа проблеми при анализата. Произволно земената мостра е вовед во неточна анализа што на крај може да резултира со сосема погрешни резултати.

#### 4.2.2. СТАДИУМИ ПРИ ИСПИТУВАЊАТА НА КОНТАМИНИРАНИ ЛОКАЛИТЕТИ

Искусството покажало дека испитувањата на контаминираните локалитети се најефикасни кога се реализираат во две или повеќе фази. Мултифазното земање мостри се применува кога има оскудни или нема информации за испитуваниот локалитет. Фазите во студиите се реализираат sukcesивно една по друга со пократок или подолг интервал помеѓу нив зависно од условите.

Првата е прелиминарна истражувачка фаза, односно прелиминарна пилот студија. Во неа најчесто се третира поголем реон со поголем број проби, но со побрзи, поефтини и помалку точни аналитички методи. Со резултатите од прелиминарната пилот студија се детерминира локалитетот, идентификуваат загадувачите, и согледуваат можните реперкусии врз околината. Резултатите добиени во првата фаза од студиите се користат како показатели за развивање на стратегијата за втората фаза, односно како база за дефинирање на концептуалниот модел на понатамошните фази на проектот.

Во секундарната фаза се анализираат помали конкретни области, кои се идентификувани како области со висок степен на контаминација во примарната фаза. Таму има погусто мрежно покривање, и се користат попрецизни аналитички методи.



Кога веќе е формиран композитот (составен од повеќе примероци) потребно е добро мешање и хомогенизација, како и правилна редукација на неговата количина (волумен), за да се прилагоди на лабораториските услови.

Процесот на хомогенизација и редукација на материјалот до репрезентативна мостра за анализа се состои од неколку чекори.

- Маркација на границите на неуниформните сегменти од примерокот;
- Сепарација на сегментите со шпатула или нож;
- Повторно помешување на неуниформните сегменти во композит, пропорционално на нивниот удел;
- Редукација на количината на композитот до субмокра за анализа.

Кога се работи на влажни и глинести почви материјалот се поставува на рамна површина и со лопатка или шпатула од нерѓосувачки челик добро се хомогенизира и редуцира се додека не се дојде до потребната количина за лабораториски услови.

Во анализираните почви често пати може да се сретнат и покрупни цврсти фрагменти, односно карпи, парчиња дрво, метални и градежни остатоци итн. Кога големината на партикулатите ја оневозможува правилната хомогенизација и редукација на количината на материјалот за анализа, треба да дојде до нивно уситнување со дробење или мелење доколку е потребно.

Понекогаш свесно може да се преземе одредена доза на ризик, за да се избегнат проблемите со покрупните и тврди фрагменти при нивното уситнување, па истите се сепарираат надвор од мострата и посебно се анализираат, или пак нивната контаминација со полутантот се пресметува теоретски, односно математички. Образложението е дека најчесто полутантите доминантно се асоцирани за пофините почвени партикулати, а покомпактните фрагменти имаат многу понизок степен на контаминација.

Особено внимание со примена на специфични процедури е потребно при подготовката на почвените примероци кои содржат растворливи или лесноиспарливи полутанти, бидејќи има големи проблеми при нивното квантитативно детерминирање. Транспортот, складирањето, хомогенизацијата, и редукацијата на количината на мострата, се само дел од потенцијалните точки каде полутантите можат да се изгубат од мострата.

Доколку лабораторијата има услови, најдобро е целиот сегмент да се подложи на анализа, што сепак претставува реткост. За да се одржи непроменет составот на мострата, потребно е истата од времето на земање до анализа да биде во недопрена форма.

Сушењето исто така е задолжително во процесот на подготовка на мострите. Доколку почвите што се испитуваат се контаминирани со лесно испарливи полутанти, сушењето е доста специфично и треба да се изведува на собна температура.

#### 4.2.5. ГРЕШКИ ПРИ ЗЕМАЊЕ НА СРЕДНА ПОЧВЕНА ПРОБА ЗА АНАЛИЗА

При земање на средна проба постојат два основни модели кои обезбедуваат целосна евалуација на концентрацијата и дистрибуцијата на полутантите:

- Континуиран модел кој ја зема во предвид континуираната варијабилност на особините на почвата со времето и просторот;
- Независен модел кој ја зема во предвид дискретната природа на различните фрагменти, нивна дистрибуција во почвата, како и хетерогената конституција на почвата.

Хетерогениот состав (СН) е варијабла својствена за целокупниот материјал како и за секоја честичка која го сочинува. Со (L) се означува единица материјал на мостра, односно количина (волумен) на почва земена за анализа. Хетерогеноста во составот и структурата на почвата земена за анализа, во комбинација со грешката поради агрегација и сегрегација (GE), може да доведе до фундаментална грешка (FE). Слободното (неправилно) земање на мостри за анализа лесно може да доведе до ваква грешка.

Хетерогеноста во составот и структурата произлегува од начинот на дистрибуција на партикулатите (DN). Грешката поради агрегација и сегрегација (GE) зависи од начинот на кој различните по состав и структура зрна се дистрибуирани низ почвата.

Факторот на агрегирање се рефлектира врз распределбата на партикулатите во примерокот земен за анализа, и се зголемува со зголемувањето на бројот на партикулатите. Теоретски овој фактор е нула кога примерокот се состои само од една честичка. Факторот на сегрегација е мултипликатор или корекционен фактор. Вредноста на овој фактор зависи од степенот на хетерогеност во рамките на материјалот.

На овие фактори пред се треба да се внимава кога се испитуваат микро конституентите во почвите кои се застапени во трагови.

Гравитацијата која не може да се превенира ја индуцира сегрегацијата за време на транспортот и складирањето. Според ова, бенефитите од

хомогенизацијата се привремени, освен доколку хомогенизацијата не се реализира непосредно пред анализата, со што се надминуваат проблемите кои можат да се случат за време на транспортот и складирањето на мострите. Добрата хомогенизација има големо влијание врз точноста на резултатите од анализите и треба да се прилагоди на методите за анализа кои се користат во лабораторијата.

Некои почви гледани на макро ниво се хомогени, но на микро ниво се хетерогени. Затоа од голема важност е примерокот за анализа (мострата) во процесот на подготовка добро да се хомогенизира. Хомогенизацијата на мострите ги редуцира грешките поради различната дистрибуција на различните компоненти низ основната маса. Мострите кои биле подложени на процес на уситнување имаат поголем потенцијал за точна и прецизна анализа. Односно со мелење на материјалот до пофини димензии на партикулати се редуцира веројатноста за грешка од хетерогеноста на почвата.

Хетерогеноста на почвата комбинирана со дистрибуцијата на партикулатите може да доведе до флукуациона грешка со тесен опсег ( $CE_1$ ), што во суштина е случајна дисконтинуирана функција, и често се случува при земањето на мостри за анализа. Флукуациона грешка од широк опсег ( $CE_2$ ), се генерира од хетерогеноста на материјалот, и во суштина е неслучајна, континуирана функција. Флукуациона грешка поради периодична хетерогеност ( $CE_3$ ), е континуиран термин генериран со процесирањето на материјалот земен за анализа. Грешката е неслучајна и циклусна.

Еден од најчестите фактори кои треба да се земат во предвид при земањето мостри за анализа од почвата се сезонските врнежи. Фреквентните полутанти под влијание на водата може да мигрираат за време на врнежливиот период, што може да резултира со циклусна промена концентарција на одредени полутанти во зависност од сезоната (годишниот период).

Континуираната селекциона грешка ( $CE$ ), ги опфаќа флукуационите грешки од тесен и широк опсег, како и флукуациона грешка поради периодична хетерогеност.

$$CE = (FE + GE) + CE_2 + CE_3 \quad (2)$$

До грешка при земањето на средна проба може да дојде и поради несоодветната (недоволна) количина на земен материјал за анализа. Ова резултира од некоректното дефинирање на обликот и масата на материјалот кој треба да биде земен за анализа. До екстракциона грешка ( $EE$ ) најчесто доаѓа поради непрецизната екстракција на мострата за анализа од дефинираниот почвен примерок.

Со грешка резултира и неточната проценка при селекцијата на примероците земени за анализа. Составена е од шест алки кои се појавуваат во синџирот на земање мостри. Се нарекува како селекциона грешка при земање

мостри и е означена како (SE). Ги опфаќа грешките од секој чекор во постапката на земање мостри:

$$SE = FE + GE + DE + EE + CE_2 + CE_3 \quad (3)$$

Тоталната грешка (TE) при земање на мостри за анализа е сума од грешките од секој чекор во процедурата на земање и подготовка на мостри за анализа. Во секоја фаза на подготовка постои можност за грешка, почнувајќи од дробењето и мелењето, сеењето, складирање итн. Сумата на грешките од поединечните чекори во процесот на земање на мостри ја создава вкупната или тоталната грешка при земањето на средна почвена проба за анализа. Тоа е синџир на настани и е цврст колку што е и неговата најслаба алка, при што степенот на грешка во крајниот резултат најмногу зависи фазата во која е направена самата грешка. Односно доколку грешката е направена во почетните фази на подготовка, степенот на грешка во крајниот резултат е поголем.

### 4.3. ДЕФИНИРАЊЕ НА ПРОБНИТЕ МЕСТА

Со резултатите од досегашните истражувања, микролокалитетот И-СИ-ЈИ од фабриката ОХИС е детерминиран како реон чии почви имаат висок степен на контаминираност со арсен. Бидејќи се работи за микролокалитет од геолошка гледна точка не би требало да има поголеми отстапувања во составот и структурата на почвата. Но поради природните услови возможна е појава на одредени микроваријации во квантитативниот минералошки состав во различните слоеви од вертикалниот профил на почвата. Со цел да се дефинира влијанието на минералошкиот состав и структурата врз феномените на миграција на арсен во почвата, а имајќи ја во предвид и ружата на ветрови, земени се почвени проби за анализа од две пробни места во границите на дефинираниот локалитет, во чии рамки постои релативно хомогена дистрибуција на арсен како контаминент во горниот слој на почвата. Дефинираните места во понатамошниот текст од докторската дисертација се означени како: Пробно место 1 и Пробно место 2.

**Пробно место 1** - пред населбата Драчево, поточно во непосредна близина на мостот на Маркова Река;

**Пробно место 2** - во близина на железничката станица во Драчево, околу 200 m од пругата





Слика 13. Географска местоположба на пробните места

И од двата микролокалитета земени се примероци за анализа и од обработлива и од необработлива почва.



Слика 14. Пробно место 1.1  
- обработлива почва



Слика 15. Пробно место 1.2  
- необработлива почва



Слика 16. Пробно место 2.1  
- обработлива почва



Слика 17. Пробно место 2.2  
- необработлива почва

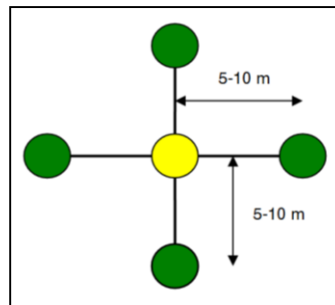
#### **4.4. ЗЕМАЊЕ НА ПОЧВЕНИ ПРОБИ ЗА АНАЛИЗА**

Почвените примероци за анализа претставуваат интегрален сегмент од вертикален профил од дупки ископани до длабочина од 1 m, поделени на пет еднакви слоја: 0 - 20 cm, 20 - 40 cm, 40 - 60 cm, 60 - 80 cm и 80 - 100 cm. Секој дефиниран слој од вертикалниот профил на почвата претставува засебен сегмент, на кој ќе бидат реализирани сите планирани испитувања.



Слика 18. Ископана дупка за земање на проба за анализа

Секоја почвена проба за анализа претставува композитна средна проба, т.е. репрезент од 5 проби земени согласно наведената шема на опробување (слика 19). Материјал за анализа е земен од примарно дефинираното место, но и од неговата непосредна околина, со цел да се редуцира веројатноста за грешка.



Слика 19. Шема на опробување

Со цел да се дефинира еден сегмент од механизмот миграцијата на арсенот, ќе се детерминира неговата концентрација во секој слој од вертикалниот профил на почвата, како и во присутните растенија, со што би се добила интегрална слика за реалната состојба на теренот.



Слика 20. Почвена проба за анализа Слика 21. Проби од раститенија за анализа

## 4.5. ЛАБОРАТОРИСКА ПОДГОТОВКА НА ПОЧВЕНИТЕ ПРОБИ ЗА АНАЛИЗА

Вкупната маса на секоја проба изнесува околу 1,5 - 2 kg. Секоја проба, согласно со минералошко-петрографските карактеристики на дефинираниот микролокалитет на агрокултурните почви, претставува варијабилен композит кој доминатно е составен од: песок-чакал-глина-вода.

Земените проби од терен лабораториски се подготвувани по следната процедура и методологија:

- Примарно се раздробени со рака за да се деагломерираат грутките;
- Долготрајно сушење на собна температура во лабораторија (при приближно 25°C), во текот на летните месеци (јули-август), во период од два месеци;
- Од сувите почвени проби извршено е селектирање и отстранување на разните грубо кластични фрагменти (од чакал и други карпи), како и отстранување на останати разни органски фрагменти (коренчиња, стебла, тревки итн.);
- Редуцирање на пробата со метод на квадрирање и земање на репрезентативна средна проба од приближно 0,5 kg;
- Шифрирање, регистрирање на секоја проба и пакување на истата во полиетиленски кеси.

На овој начин, пробите се подготвени за понатамошен третман со останатите методи и анализи.



Слика 22. Почвена проба во фаза на сушење

## 4.6. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ПОЧВАТА

За да може прецизно да се дефинираат механизмите на миграција и трансформација на арсенот, примарно потребно е да се карактеризира почвата од контаминираниот микролокалитет. Потребна е минералозна и хемиска идентификација на почвата по вертикалните профили, гранулометриска анализа, како и дефинирање на останатите физичко-хемиски особини [50, 51].

### 4.6.1. ГРАНУЛОМЕТРИСКА АНАЛИЗА

Земените почвени проби за анализа претставуваат смеса на зрна со различен минералоски и хемиски состав кои што исто така имаат и различна димензија. Важно е да се знае гранулометрискиот состав на почвата, бидејќи различните димензиони фракции на зрна имаат различен хемиски и минералоски состав. Поради тоа различните димензиони фракции на зрна имаат и различен степен на контаминираност со арсен, бидејќи различните минерални фази кои што влегуваат во составот на почвата имаат и различен афинитет спрема арсенот. За да се дефинира гранулометрискиот состав на сите длабински слоеви по вертикалниот профил, направена е ситова анализа. Бидејќи се работи за финозрнест материјал чии зрна се склони кон агломерирање, а со цел да се добијат прецизни податоци кои ја отсликуваат реалната состојба, направена е мокра ситова анализа [52-54].



Слика 23. Серија стандардизирани сита

Анализите се направени на проби од 50 g, кои претходно се сушени во сушара на температура од 105°C до константна маса. Притоа се користени стандардни сита со дијаметар на отвор: 0,25 mm, 0,1 mm, 0,071 mm, и 0,032 mm.

Материјалот за анализа се разматува со вода и неколку капки амонијак (за да се раздвојат зрната поради електролитското влијание), се загрева, и по ладењето се пропушта низ комплетот сита со слаб млаз вода, како средство за промивање. Постапката трае се до избистрување на водата од најфиното сито.

Резултатите изразени во масени проценти се дадени во следните табели:

Табела 3. Гранулометриски состав на пробно место 1.1

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20 )	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
(+0,25 mm)	16,20	20,46	18,53	12,46	22,96
(-0,25 +0,1 mm)	34,90	37,67	38,77	35,23	36,63
(-0,1 +0,071 mm)	12,56	9,17	10,93	16,47	10,77
(-0,071 +0,032 mm)	19,23	13,90	14,13	14,51	17,93
(-0,032 mm)	17,11	18,80	17,64	21,33	11,71
ВКУПНО	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Табела 4. Гранулометриски состав на пробно место 1.2

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20 )	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
(+0,25 mm)	15,26	16,56	20,76	22,86	29,33
(-0,25 +0,1 mm)	38,37	36,00	34,72	38,33	31,53
(-0,1 +0,071 mm)	12,43	14,67	11,27	10,67	9,40
(-0,071 +0,032 mm)	14,33	15,50	13,75	12,80	12,47
(-0,032 mm)	19,61	17,27	19,50	15,34	17,27
ВКУПНО	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Табела 5. Гранулометриски состав на пробно место 2.1

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20 )	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
(+0,25 mm)	16,33	16,83	25,27	22,17	26,93
(-0,25 +0,1 mm)	28,00	22,43	22,07	20,93	28,70
(-0,1 +0,071 mm)	12,57	13,43	11,51	9,73	8,97
(-0,071 +0,032 mm)	21,47	20,07	12,26	15,82	14,27
(-0,032 mm)	21,63	27,24	28,89	31,35	21,13
ВКУПНО	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Табела 6. Гранулометриски состав на пробно место 2.2

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20 )	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
(+0,25 mm)	12,60	14,73	20,27	28,47	44,93
(-0,25 +0,1 mm)	26,00	25,60	24,23	25,10	27,90
(-0,1 +0,071 mm)	13,04	11,87	9,93	8,47	7,20
(-0,071 +0,032 mm)	19,67	20,80	13,50	15,93	9,47
(-0,032 mm)	28,69	27,00	32,07	22,03	10,50
ВКУПНО	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Евидентно е дека кај пробно место 1, доминантна фракција во сите длабински слоеви и кај обработливата и кај необработливата почва е фракцијата (-0,25 +0,1 mm), која што хомогено е дистрибуирана низ сите длабински слоеви. Нејзиниот масен удел е повисок во однос на другите фракции и во сите слоеви е 30 % (скоро над 35 %). Останатите фракции на зрна се со помал масен удел со одредени минимални варијации во различните длабински зони.

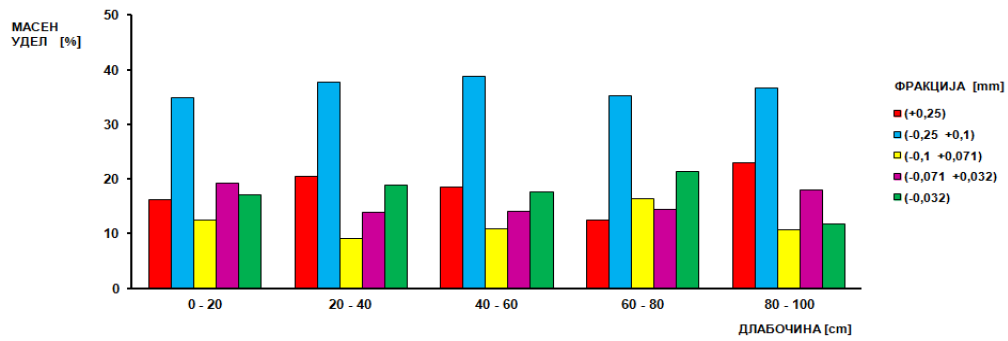
Кај пробното место 2 нема доминантна фракција. Исклучок има само во најдолниот длабински слој (80 - 100 cm) кај пробно место 2.2, каде што масениот удел на најкрупната фракција (+0,25 mm) изнесува 44,93 %. Масениот удел на оваа фракција континуирано расте кон подолните длабински слоеви, а рапиден скок има токму во овој длабински слој. Тоа е во корелација и со резултатите од хемиската односно минералошката анализа каде се евидентира доминантен удел на кварц од 43,26 % токму во оваа длабинска зона (табела 16).

Компаративно гледано, најфината фракција (-0,032 mm) во која што доминантен удел има глиневата компонента (табела 19 и 20), има поголем масен удел кај пробното место 2 во однос на пробното место 1. Ова има свое значење бидејќи најфините глинене зрна поради своите карактеристики претставуваат главен носач на арсенот и останатите микро елементи.

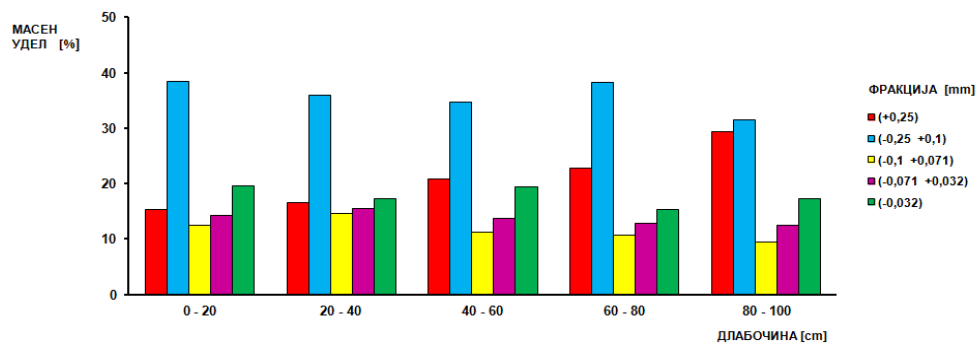
Одредените варијации во гранулометрискиот состав пред сè се резултат на миграцијата на најфините зрна чии димензии се помали од порите на почвата па зависно од надворешните услови вертикално мигрираат низ длабинските зони. При поројни дождови најфините честички поради хидрофобниот карактер на доминантната глинена компонента (рационална анализа табели 19 и 20) се прилепуват за воздушните меури и мигрираат кон погорните слоеви. И обратно при подолги сушни периоди кога доаѓа до собирање на почвата и зголемување на порозноста, под влијание на гравитацијата најфините честички мигрираат кон подолните слоеви.

Со извршената мокра ситова анализа, определен е гранулометрискиот состав на почвата. Добиените податоци прецизно го дефинираат уделот на различните димензиони фракции на зрна за сите длабински зони од вертикалниот профил, што е еден од основните параметри за карактеризација на почвата.

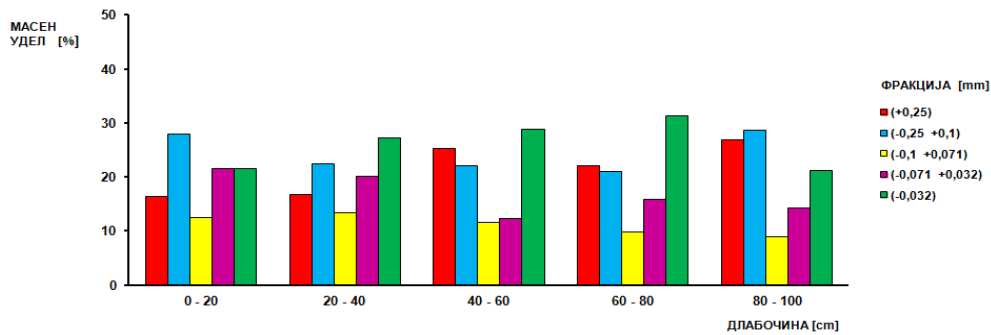
Реалната состојба на почвата најексплицитно се согледува од хистограмите за масен удел на димензионите фракции на зрна (слика 24-27).



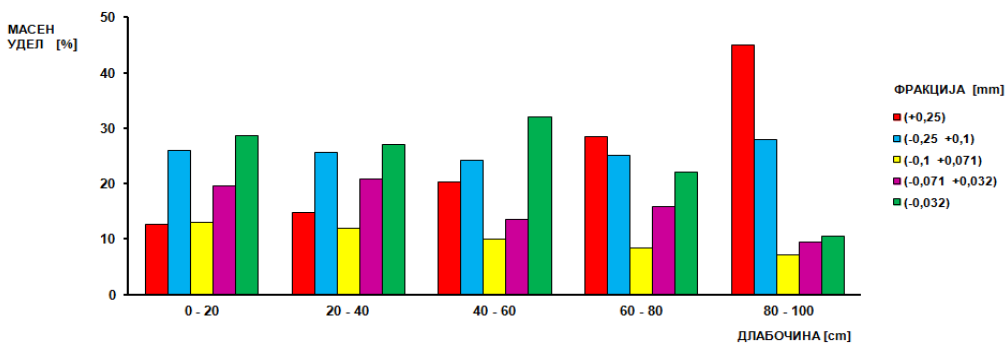
Слика: 24. Хистограм на гранулометриски состав на пробно место 1.1



Слика 25. Хистограм на гранулометриски состав на пробно место 1.2



Слика 26. Хистограм на гранулометриски состав на пробно место 2.1



Слика 27. Хистограм на гранулометриски состав на пробно место 2.2



#### 4.6.2. РЕНДГЕНТСКА СТРУКТУРНА АНАЛИЗА

Деталните испитувања за квалитативно-квантитативната контаминација на почвите со тешки метали ја налагаат и потребата од нивна целосна карактеризација. Тоа само по себе ја наметнува и потребата од минералозна идентификација на конституентите во дефинираните длабински слоеви на почвата по целиот вертикален профил, како и на различните димензиони фракции на зрна.

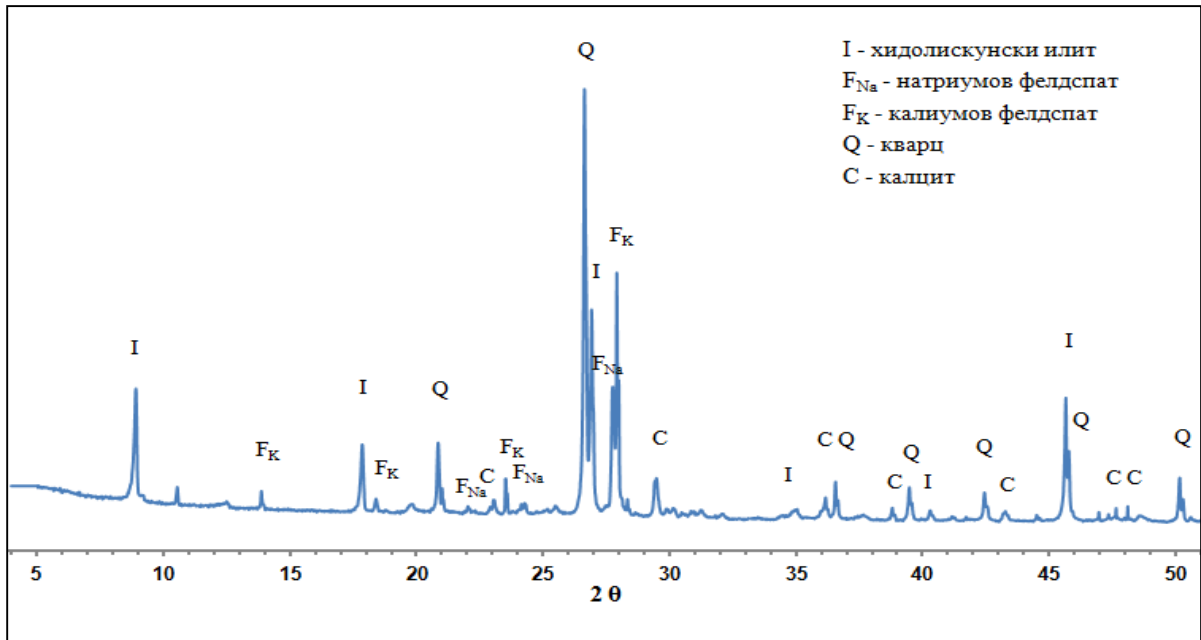
Рендгентско структурните испитувања покажуваат најдобри резултати при идентификацијата на минералите, односно при нивна квалитативна анализа, а поретко се применуваат за квантитативна анализа. Притоа може да се добијат и соодветни податоци за присуството на различите фази во системот. Исто така може да се детерминира структурата на кристалната решетка, како и одредени деформации и дефекти во самата кристална решетка [55].

Идентификацијата на минералите присутни во почвите кои се земени за анализа при изработката на оваа докторска дисертација е направена преку рендгентско структурни испитувања кои се реализирани на Rigaku Ultima IV дифрактометар. Применето е  $\text{CuK}\alpha$  зрачење со бранова должина  $\lambda = 1,54056 \text{ nm}$ . Интервалот на испитување за  $2\theta$  е во границите од  $5 - 50^\circ$ . Дифрактометарот работи при константни услови  $U_A = 40 \text{ kV}$  и  $I_A = 40 \text{ mA}$ , со брзина од  $5^\circ/\text{min}$ .

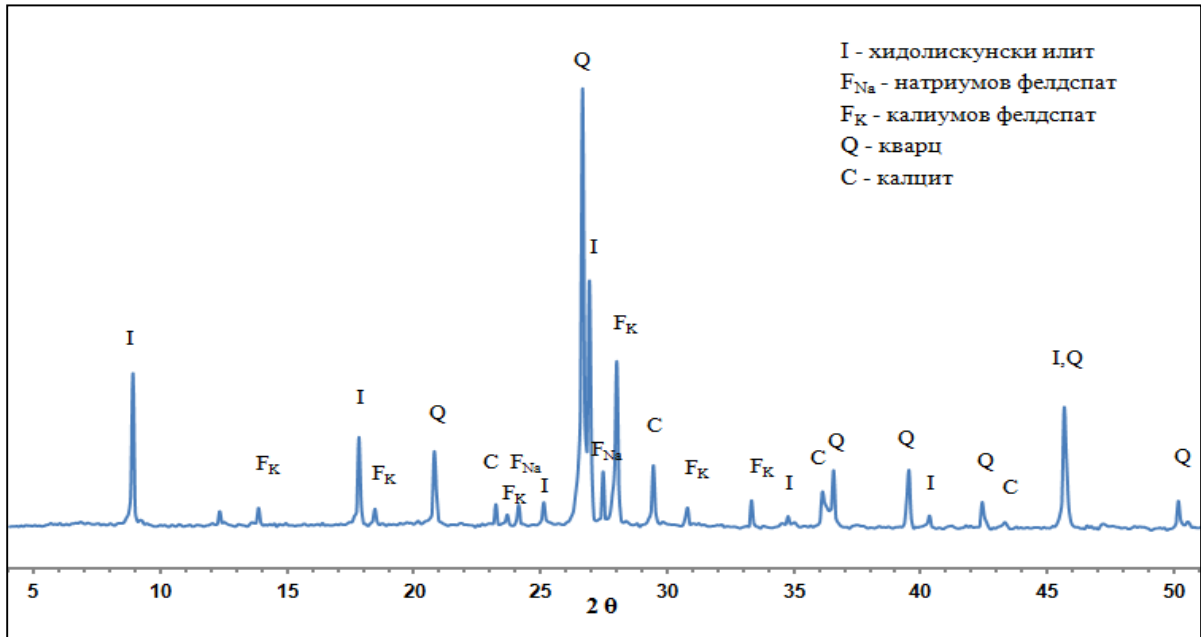


Слика 28. Rigaku Ultima IV рендгентски дифрактометар

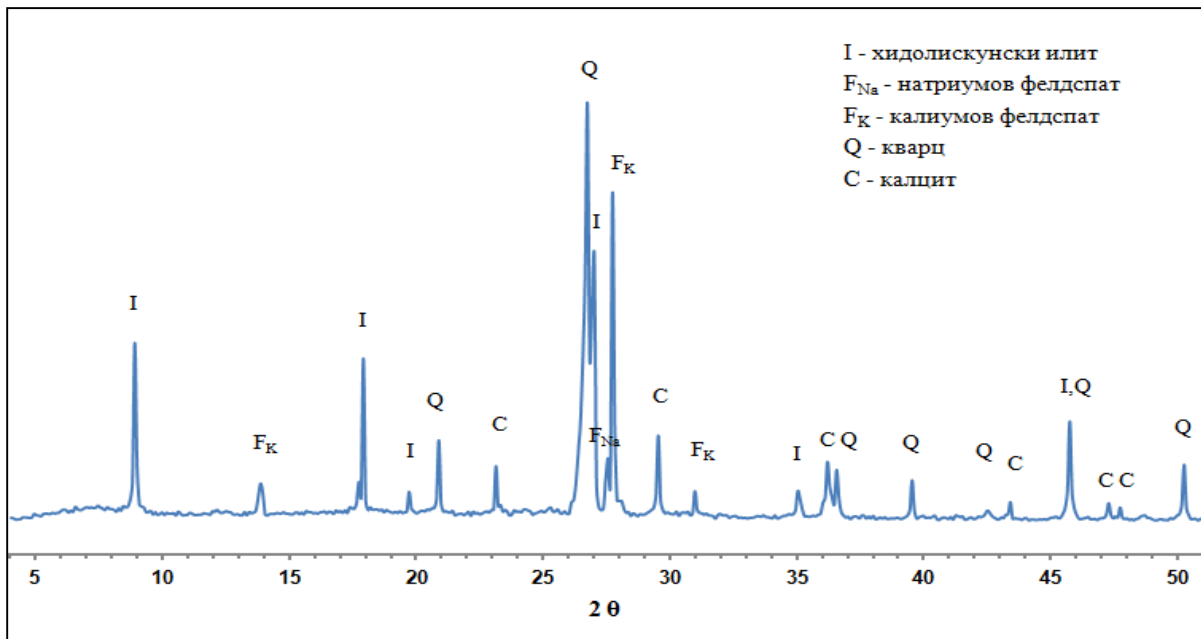
При изработката на докторската дисертација испитувани се почвите од две пробни места во границите на контаминираниот микролокалитет, при што земени се примероци за анализа и од обработлива и од необработлива почва. Бидејќи растојанието помеѓу обработливата и необработливата почва кај еден ист локалитет е занемарливо мало (max 30 m), не се очекуваат одредени отстапувања во минералоскиот состав (во контекст на ова се и резултатите од рационалната анализа). Затоа направени се рендгентско структурни испитувања за двете пробни места само од обработлива почва (пробно место 1.1 и пробно место 2.1) по цел вертикален профил за сите длабински слоеви. Дифрактограмите се презентирани на слика 29-38.



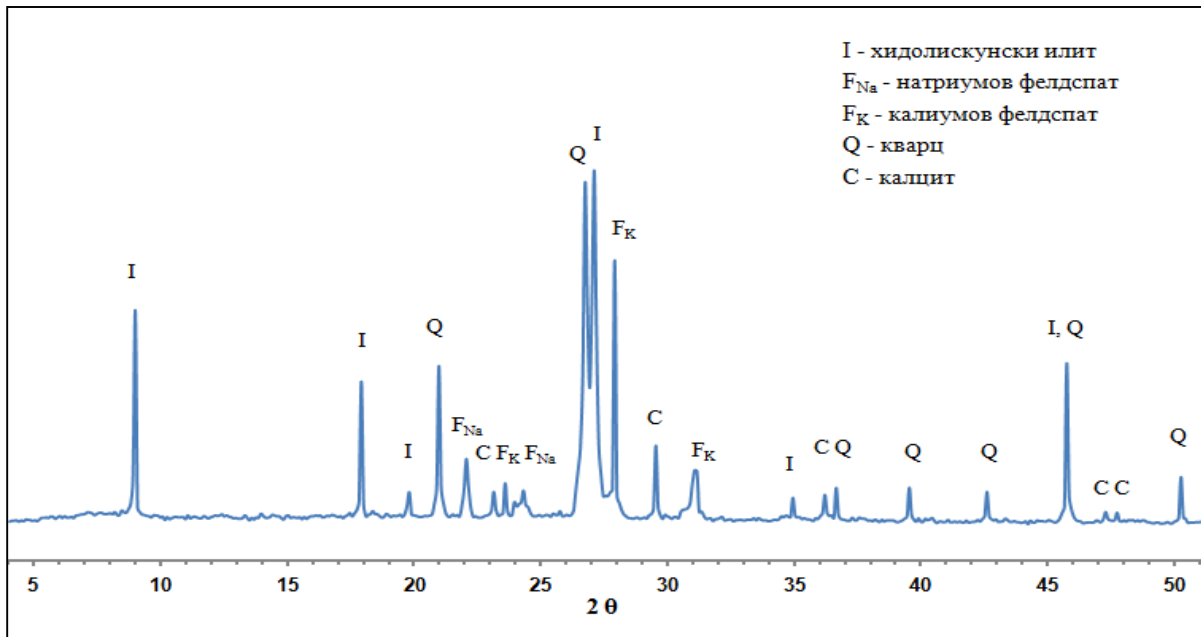
Слика 29. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (0 - 20 cm)



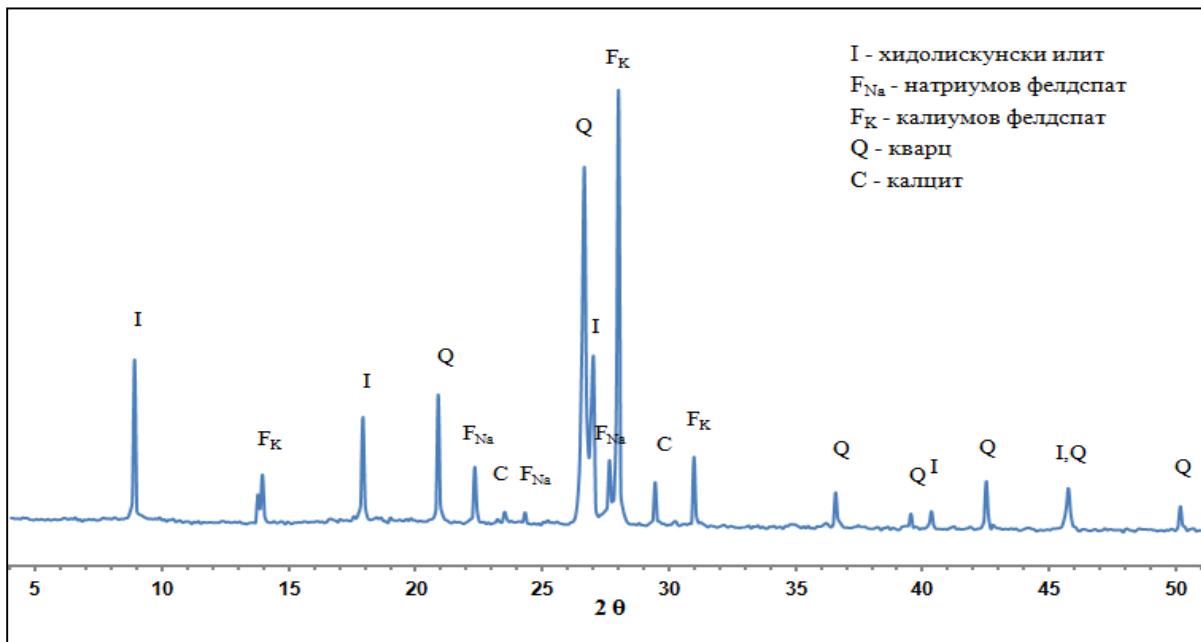
Слика 30. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (20 - 40 cm)



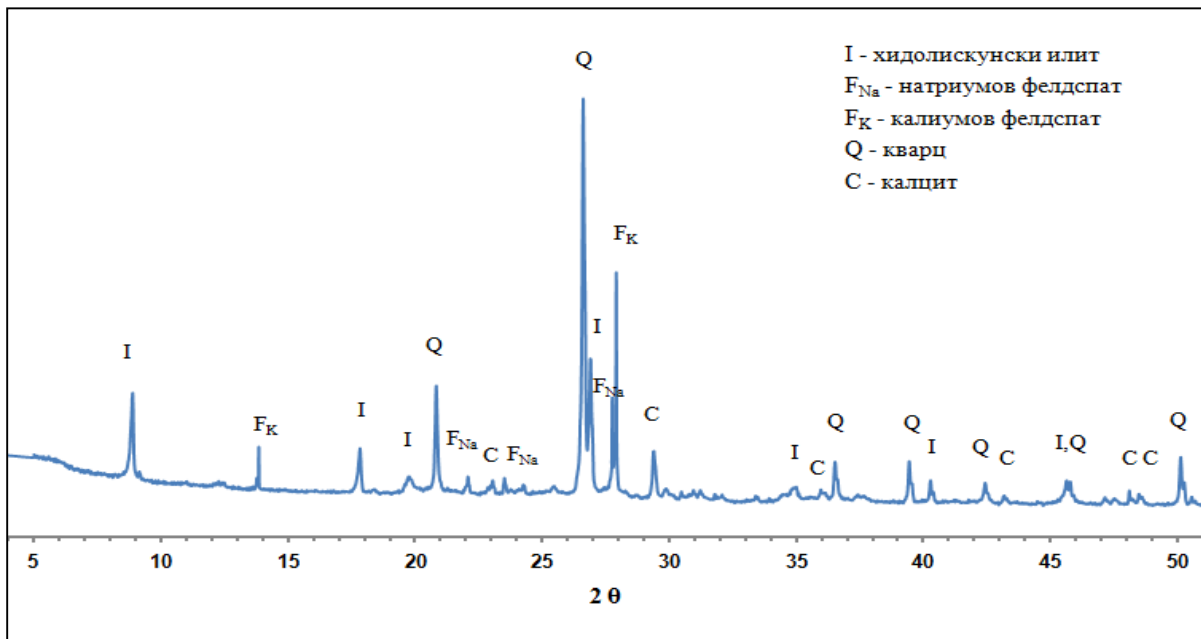
Слика 31. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (40 - 60 cm)



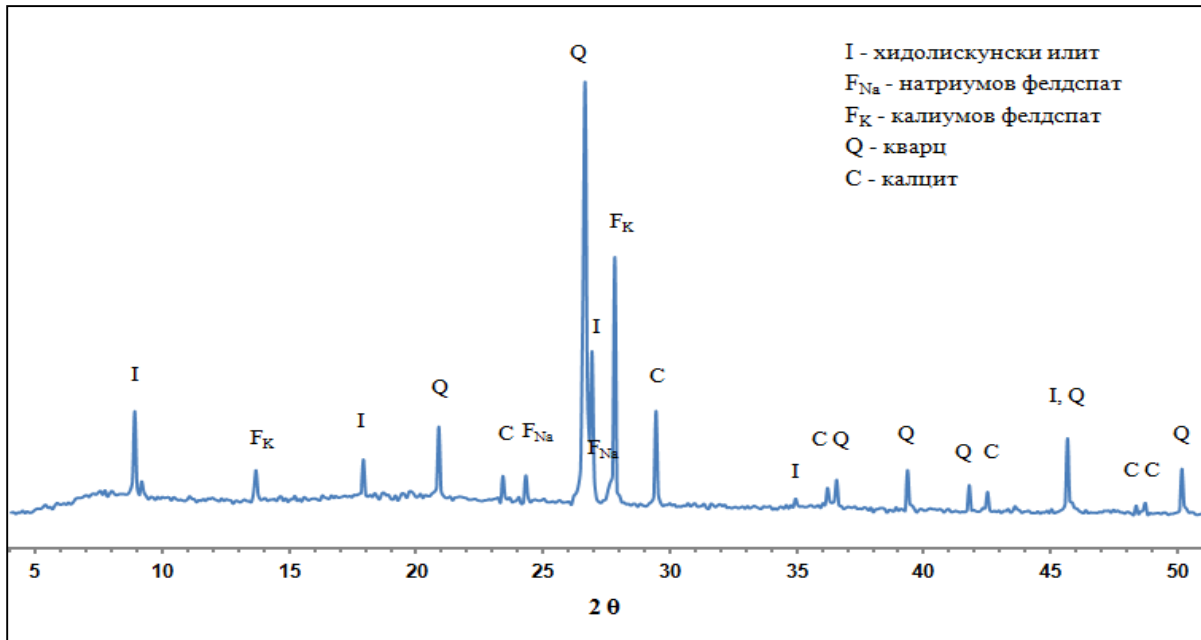
Слика 32. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (60 - 80 cm)



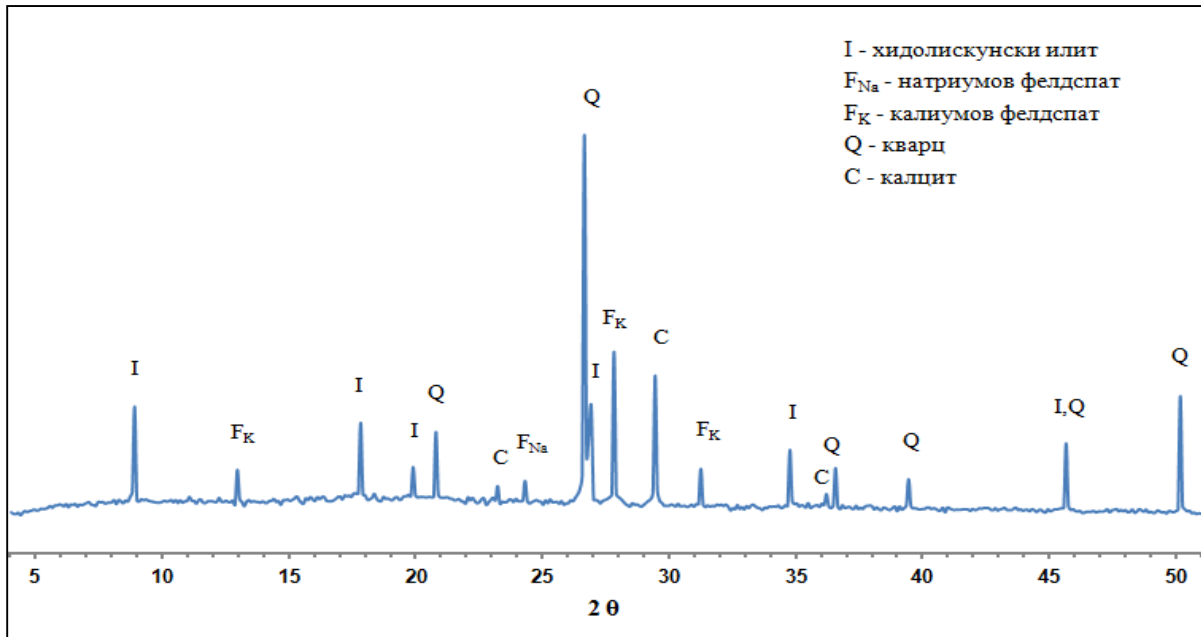
Слика 33. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (80 - 100 cm)



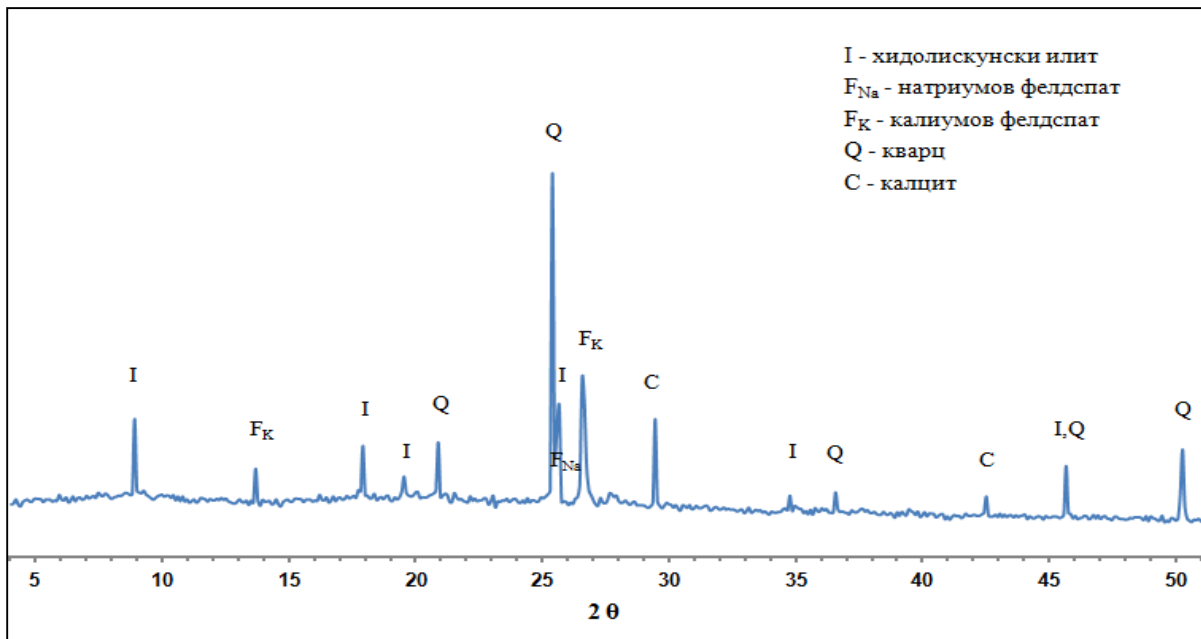
Слика 34. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (0 - 20 cm)



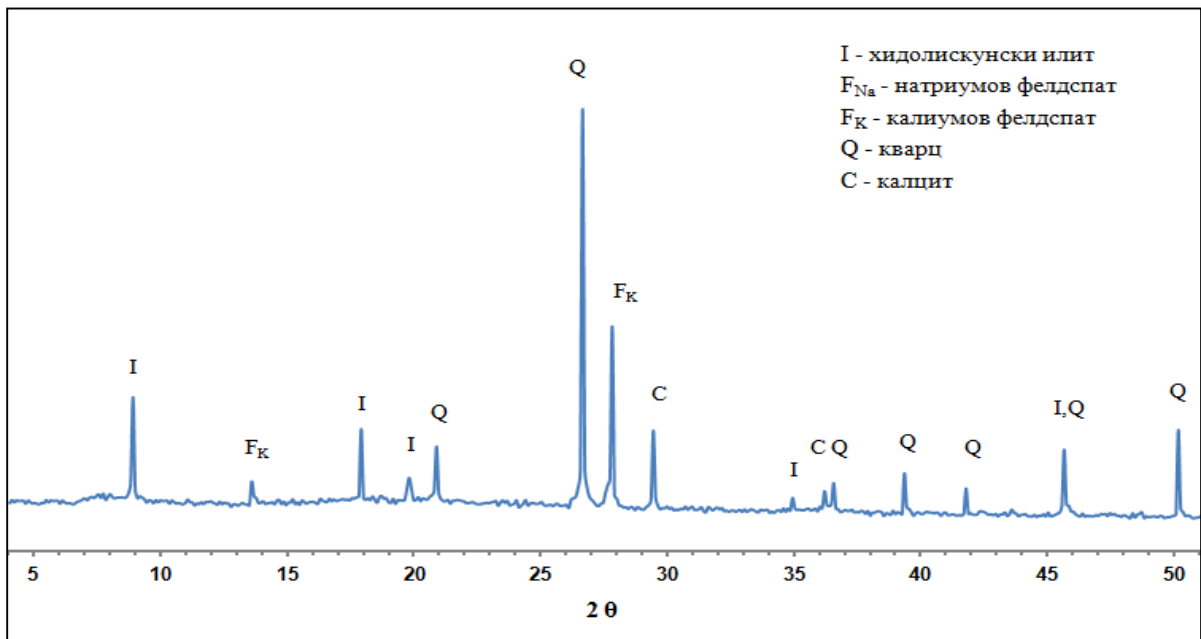
Слика 35. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (20 - 40 cm)



Слика 36. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (40 - 60 cm)



Слика 37. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (60 - 80 cm)



Слика 38. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (80 - 100 cm)

Компаративно гледано, помеѓу презентираниите дифрактограми постои висок степен на идентификациона корелација. Идентификуваните минерални фази се присутни скоро во сите длабински слоеви по верикалниот профил [56-58]. На дифрактограмите детерминирани се следните минерални фази:

- глини - хидролискуни илит
- Na фелдспат - албит
- K фелдспат - ортоклас
- кварц
- калцит.

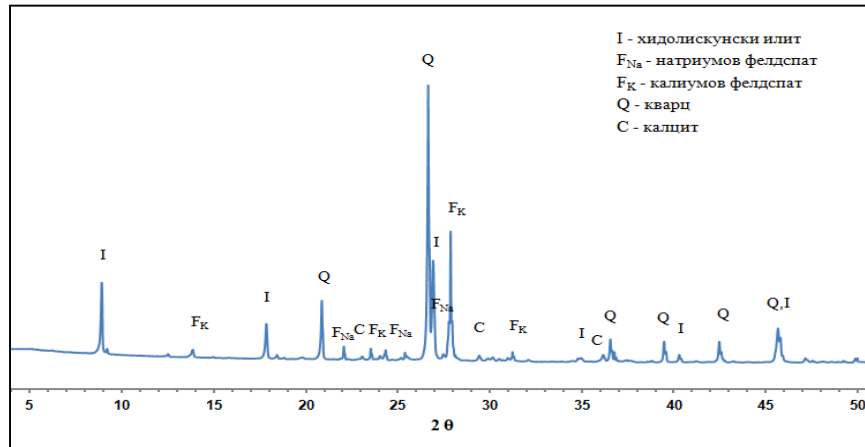
Квантитативно, според соодносот на интензитетот на дифракционите пикови, може да се констатира дека во почвите преовладуваат глината, фелдспатите и кварцот, а со минимален удел егзистира калцитот, што е во корелација со рационалната анализа [59, 60]. На дифрактограмите се регистрирани дифракциони пикови со различен интензитет за иста минерална фаза во различните длабински зони, што укажува на одредени варијации во квантитативниот минералошки состав. Масените удели на различните минерални фази во различните длабински зони приближно се пресметани со рационална анализа (табела 13-16).

Исто така дефинирани се и присутните минерални фази во различните димензиони фракции на зрна само за горните длабински слоеви (0 - 20 cm).

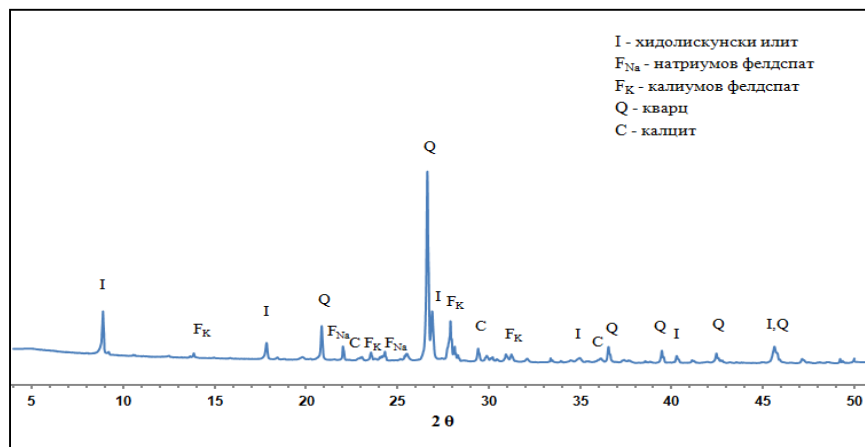
Дифрактограмите се презентирани на слика 39-44.

Од дифрактограмите се гледа дека во секоја димензиона фракција на зрна се застапени сите претходно идентификувани минерални фази. Компаративно гледано дифрактограмите на исти димензиони фракции од различни локалитети имаат висок степен на квантификациона корелација. Меѓутоа доколку компаративно се анализираат дифрактограмите на различните димензиони фракции на зрна од ист локалитет се забележуваат специфични разлики (идентични кај двата локалитети).

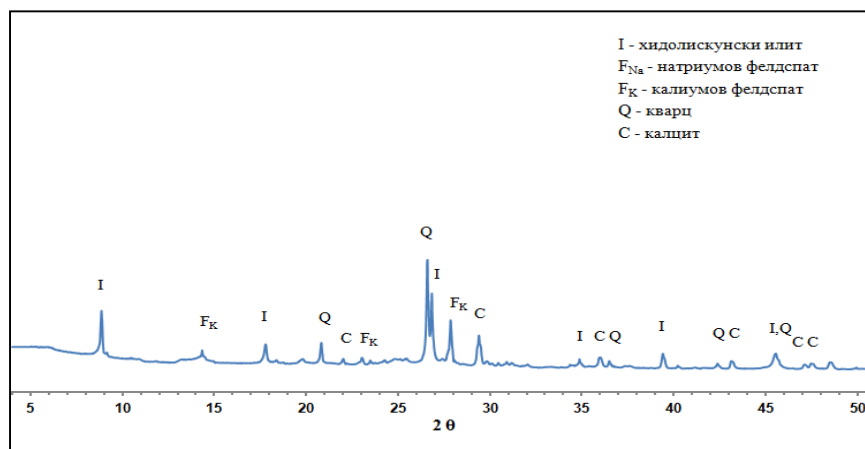
Имено интензитетот на дифракционите пикови на кварцот континуирано опаѓа од крупните кон фините фракции. Со максимален интензитет се кај фракцијата (+0,1 mm), а со минимален интензитет кај фракцијата (-0,032 mm). Спротивно пак е со дифракционите пикови на глината, каде нивниот интензитет расте кон фините фракции. Сето ова недвосмислено наведува на констатацијата дека квантитативно гледано од крупните кон фините фракции масениот удел на кварцот опаѓа, а расте масениот удел на глината, што е повторно во корелација со резултатите од рационалната анализа.



Слика 39. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (0 - 20 cm) фракција (+0,1 mm)

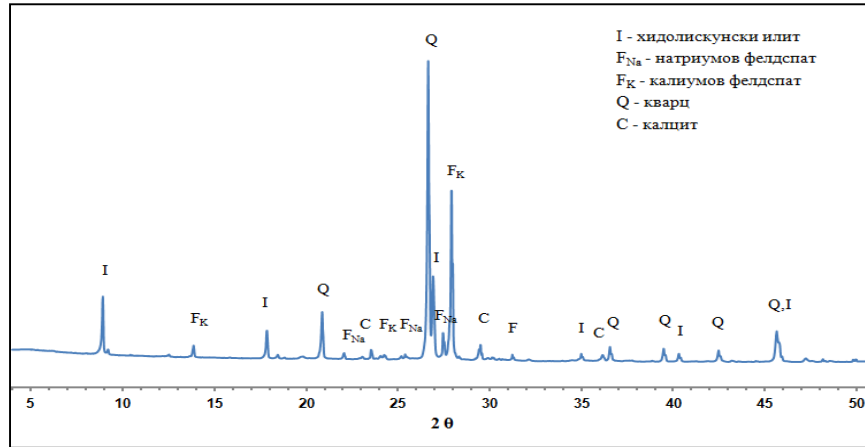


Слика 40. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (0 - 20 cm) фракција (-0,1 +0,032 mm)

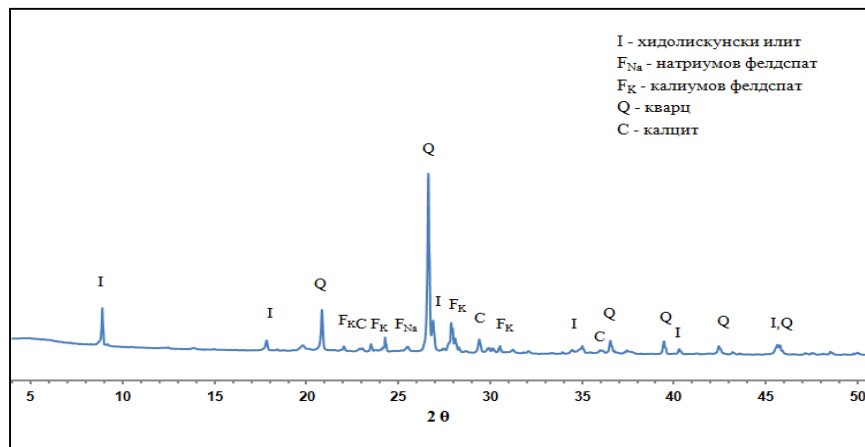


Слика 41. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (0 - 20 cm) фракција (-0,032 mm)

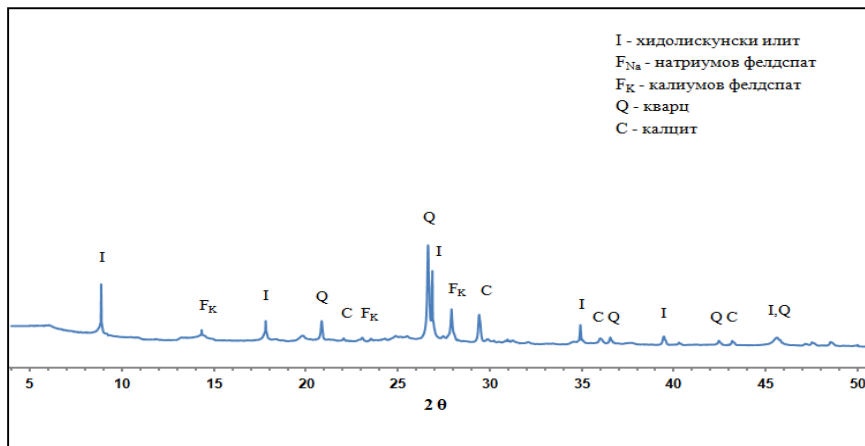




Слика 42. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (0 - 20 cm) фракција (+0,1 mm)



Слика 43. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 2.1 (0 - 20 cm) фракција (-0,1 +0,032 mm)



Слика 44. Рендгентски дифрактограм - Пробно место 1.1 (0 - 20 cm) фракција (-0,032 mm)

Генерално, со реализираните рендгентско структурни испитувања извршена е идентификација на минералните компоненти присутни во почвите. Дефинирани се минералните фази кои егзистираат во различните длабински зони по вертикален профил и кај двата локалитети. Исто така детерминирани се од минералозна гледна точка и доминантните конституенти на различните димензии фракции на зрна.

Потребната идентификација на минералите како основни макроконституенти на почвите, е со цел да се согледа асоцираноста на арсенот и останатите тешки метали, односно да се увиди во колкава мера природниот основен геолошко-петрографски матрикс има влијание врз детерминираниите контаминации, а со крајна цел разграничување на природното од антропогеното потекло на арсенот и останатите тешки метали.

#### 4.6.3. СИЛИКАТНА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

Силикатната хемиска анализа дава преглед на составот на почвата во однос на присутни елементи и загуба на маса при жарење. Со податоците добиени со хемиската анализа квалитативно и квантитативно се детерминира составот на почвените примероци земени за анализа [61, 62].

Силикатната хемиска анализа претставува сложена процедура која покрај специфичните постапки ги користи и стандардните видови на хемиски анализи. Хемискиот состав се определува од растворена состојба на испитуваниот материјал. Бидејќи во случајот се работи за почвени примероци што се во цврста форма, со доминантен удел на неметални (силикатни) компоненти кои најчесто се и нерастворливи во вода или минерални киселини, се наметнува потребата од нивно преведување во раствор. За таа цел се применува постапка на топење со алкални карбонати.

Содржината на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SO}_3$  е определна гравиметриски, содржината на алуминиум, железо, калциум и магнезиум во вид на оксиди ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ) е определена волуметриски со титрација со Комплексон III по стандардни постапки. Содржината на алкалните оксиди  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  во испитуваната проба се определува на пламен фотометар тип Evans Electro Selenium Ltd.

Почвата во својот состав често содржат и испарливи - согорливи компоненти како што се: хидроксилна вода,  $\text{CO}_2$ , органски примеси и други. Нивната процентна застапеност се определува гравиметриски со жарење на температура од  $1000^\circ\text{C}$ .

За да се дефинира хемискиот состав на почвите од контаминираниот микролокалитет, направена е хемиска анализа на обработлива и необработлива почва за сите длабински зони од вертикалниот профил од двете пробни места. Резултатите од хемиската анализа изразени во масени проценти се дадени во следните табели:

Табела 7. Хемиски состав на пробно место 1.1

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
SiO <sub>2</sub>	63,52	65,86	63,04	62,38	69,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,38	17,12	18,14	19,55	16,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	2,47	2,57	2,95	1,81
CaO	2,82	2,25	2,85	2,44	2,64
MgO	0,53	0,42	0,60	0,40	0,35
K <sub>2</sub> O	2,40	2,09	2,19	1,80	1,42
Na <sub>2</sub> O	2,33	2,50	2,17	2,23	2,50
SO <sub>3</sub>	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ
з.ж	8,28	7,19	8,32	8,16	5,26
<b>ВКУПНО</b>	<b>99,91</b>	<b>99,90</b>	<b>99,88</b>	<b>99,91</b>	<b>99,89</b>

Табела 8. Хемиски состав на пробно место 1.2

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
SiO <sub>2</sub>	62,52	64,14	65,15	65,69	66,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,67	18,19	17,09	17,35	17,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	2,33	2,14	2,58	2,10
CaO	2,66	2,51	2,82	2,30	2,15
MgO	0,55	0,36	0,60	0,45	0,32
K <sub>2</sub> O	2,62	2,23	2,30	1,85	1,57
Na <sub>2</sub> O	2,41	2,65	2,20	2,07	2,12
SO <sub>3</sub>	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ
з.ж	7,96	7,48	7,61	7,63	7,42
<b>ВКУПНО</b>	<b>99,90</b>	<b>99,89</b>	<b>99,91</b>	<b>99,92</b>	<b>99,91</b>

Табела 9. Хемиски состав на пробно место 2.1

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
SiO <sub>2</sub>	62,95	61,12	61,24	63,85	68,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,96	20,78	19,77	18,10	15,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,58	2,68	2,80	2,93	2,75
CaO	2,28	2,13	2,41	2,30	2,21
MgO	0,58	0,50	0,66	0,58	0,62
K <sub>2</sub> O	2,20	2,00	2,40	2,51	2,40
Na <sub>2</sub> O	2,41	1,86	1,88	1,47	1,53
SO <sub>3</sub>	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ
з.ж	7,94	8,85	8,73	8,17	7,10
<b>ВКУПНО</b>	<b>99,90</b>	<b>99,92</b>	<b>99,89</b>	<b>99,91</b>	<b>99,90</b>

Табела 10. Хемиски состав на пробно место 2.2

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
SiO <sub>2</sub>	62,08	61,22	62,58	66,04	71,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,53	20,59	19,81	17,72	14,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,66	2,53	2,46	2,05	1,89
CaO	2,53	2,37	2,32	2,34	2,21
MgO	0,40	0,33	0,47	0,51	0,30
K <sub>2</sub> O	2,20	1,94	1,87	1,60	1,56
Na <sub>2</sub> O	2,34	2,05	1,66	1,42	1,35
SO <sub>3</sub>	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ
з.ж	8,16	8,86	8,74	8,22	6,76
<b>ВКУПНО</b>	<b>99,90</b>	<b>99,89</b>	<b>99,91</b>	<b>99,90</b>	<b>99,91</b>

Сите испитани локалитети имаат релативно хомоген хемиски состав на длабинските слоеви по вертикалниот профил. Компаративно гледано помеѓу двата локалитети нема големи отстапувања, што се објаснува со фактот дека се во непосредна близина со минимално воздушно растојание, (околу 3 km), што значи имаат исто педогено потекло.

Во хемискиот состав  $\text{SiO}_2$  има доминантен удел од 61,22 - 71,14%, со тенденција на зголемување кон подолните длабински слоеви. Содржината на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  е во границите од 14,70 - 20,78%, при што со одредени минимални отстапувања, неговата содржина опаѓа, одејќи кон подолните слоеви. Содржината на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  изнесува 2,95 - 1,81%. Поради присуството на фелдспати кои се идентификувани со рентгеноструктурните испитувања, во хемискиот состав се детерминирани и алкалните оксиди со содржина на  $\text{Na}_2\text{O}$  (1,35 - 2,65%) и  $\text{K}_2\text{O}$  (1,42 - 2,62%). Присуството на  $\text{CaO}$  (2,13 - 2,85%) и  $\text{MgO}$  (0,30 - 0,66%) потекнува од присуството на карбонатна компонента, која исто така е идентификувана со рентгеноструктурните испитувања, но и од изоморфната замена во глините и фелдспатите.

Испарливите компоненти се определени преку загубата на жарење на температура од 1000°C. На таа температура се одделуваат хигроскопната и хидроксилната (врзаната) вода,  $\text{CO}_2$  од присутните карбонати, органските материи и друго. Загубата при жарење на температура од 1000°C е во граници од 5,26 - 8,86%. Исто така определена е и загубата при жарење на температура од 600°C. При оваа температура испарливите материи доминантно се од органски карактер, кои изразени во масени проценти се презентирани во табела 11.

Табела 11. Загуба на жарење (масени %) на температура од 600°C

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
Пробно место 1.1	2,64	1,78	2,25	2,43	1,12
Пробно место 1.2	2,81	2,42	2,30	1,76	1,21
Пробно место 2.1	3,00	3,18	3,91	2,46	1,97
Пробно место 2.2	2,84	2,65	3,68	3,43	2,23

Измерена е и рН вредноста на почвата, која е во интервал  $\text{pH} = 7 - 7,5$ .

Табела 12. рН вредност на почвата

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
Пробно место 1.1	7,13	7,18	7,22	7,20	7,21
Пробно место 1.2	7,22	7,26	7,28	7,31	7,24
Пробно место 2.1	7,10	7,16	7,22	7,18	7,05
Пробно место 2.2	7,04	7,12	7,16	7,20	7,16

Врз основа на податоците добиени со хемиската анализа пресметани се приближните рационални состави на почвите [63].

При пресметувањето на приближните рационални состави, како основни компоненти кои се застапени во почвите се прифатени минералите кои се детерминирани на дифрактограмите добиени при рентгеноструктурните испитувања:

- глини:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- фелдспати:  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
- кварц:  $\text{SiO}_2$
- карбонати:  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ .

Примарно, од количеството на алкални оксиди  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (добиено со хемиска анализа) стехиометриски се пресметува содржината на Na-фелдспат и K-фелдспат, како и количеството на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  врзани во нив. Разликата помеѓу вкупниот  $\text{Al}_2\text{O}_3$  добиен со хемиската анализа и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  што се содржи во фелдспатите ја дава количината на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  врзан во глината. Од него стехеометриски се пресметува количеството на глина, како и содржината на  $\text{SiO}_2$  во глината. Бидејќи на дифрактограмите добиени при рентгеноструктурните испитувања не се детерминирани железоносни минерали, вкупната содржина на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  целосно се третира како изоморфна замена на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  во глината. Кварцот се определува како разлика на врзан  $\text{SiO}_2$  во глината и фелдспатите од вкупниот  $\text{SiO}_2$  добиен со хемиската анализа. Од количеството на  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  добиени со хемиска анализа стехеометриски се пресметува содржината на карбонати во почвата.

Рационалните состави на сите локалитети за длабински зони по вертикален профил се дадени во табела 13, 14, 15 и 16.

Со податоците пресметани со рационалната анализа, се гледа дека станува збор за почви составени од глини (од хидролискунски-илитски структурен тип), фелдспати (Na-фелдспат и K-фелдспат), кварц и карбонати (калцит), што се потврдува со дифрактограмите што се добиени со рентгеноструктурните испитувања.

Притоа како доминантни компоненти се глините, фелдспатите и кварцот. Масениот удел на глините се движи во границите од 31,14% - 44,70%, на фелдспатите од 20,63% - 36,74%, а на кварцот од 21,47% - 43,26%. Карбонатите се јавуваат во минимален масен удел кој се движи во интервал од 4,67% - 6,46% во различните длабински слоеви [64].

Табела 13. Рационален состав на пробно место 1.1 (масени %)

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
кварц	23,28	28,90	26,36	24,28	33,95
фелдспати	33,68	33,62	31,29	29,86	28,73
глини	36,74	32,46	35,89	40,62	31,77
карбонати	6,17	4,91	6,34	5,16	5,45
вкупно	99,87	99,89	99,88	99,92	99,90

Табела 14. Рационален состав на пробно место 1.2 (масени %)

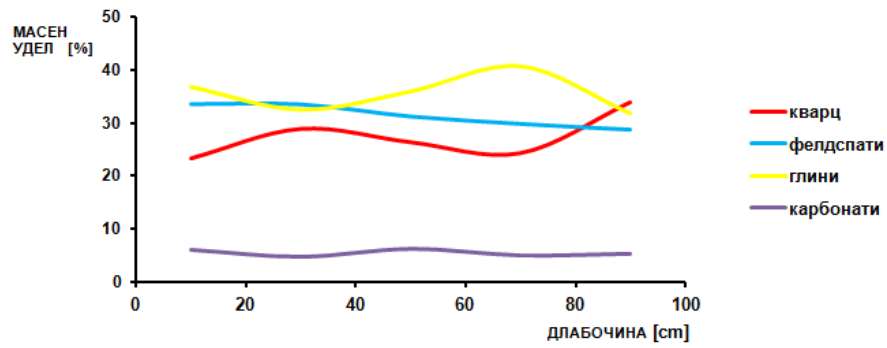
	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
кварц	22,37	25,36	28,42	30,23	32,44
фелдспати	36,74	35,62	33,63	28,86	27,15
глини	34,87	33,68	31,40	35,57	35,62
карбонати	5,89	5,23	6,46	5,24	4,67
вкупно	99,87	99,89	99,91	99,90	99,88

Табела 15. Рационален состав на пробно место 2.1 (масени %)

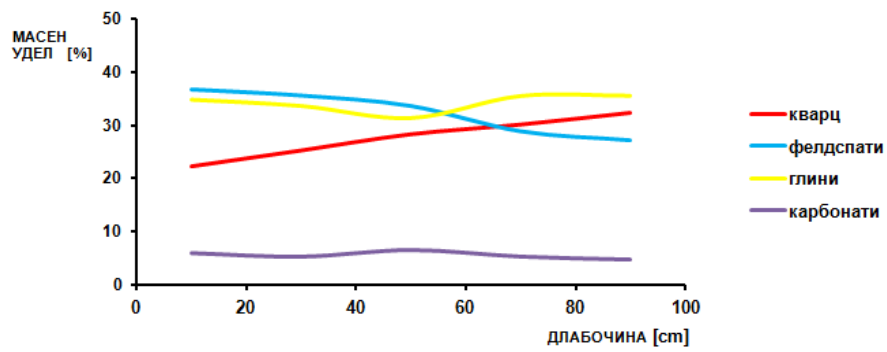
	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
кварц	24,17	23,10	23,40	28,26	35,91
фелдспати	33,52	27,55	29,23	27,27	27,30
глини	36,94	44,36	41,56	39,07	31,44
карбонати	5,26	4,87	5,68	5,31	5,25
вкупно	99,89	99,88	99,87	99,91	99,90

Табела 16. Рационален состав на пробно место 2.2 (масени %)

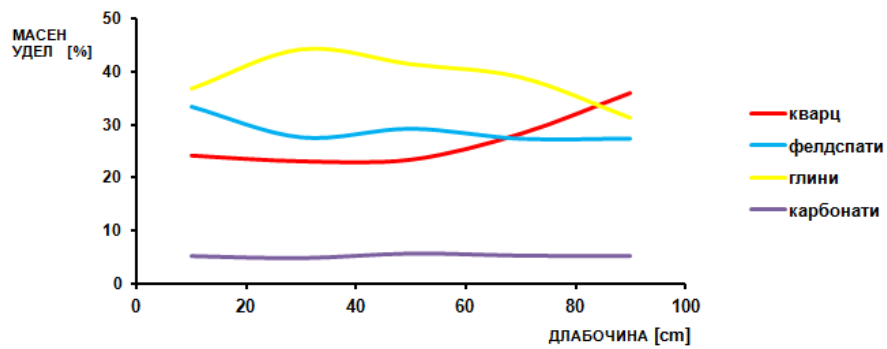
	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
кварц	22,24	21,47	26,45	34,12	43,26
фелдспати	33,14	28,79	25,13	21,47	20,63
глини	39,12	44,70	43,21	38,78	31,14
карбонати	5,39	4,94	5,12	5,53	4,84
вкупно	99,89	99,90	99,91	99,90	99,87



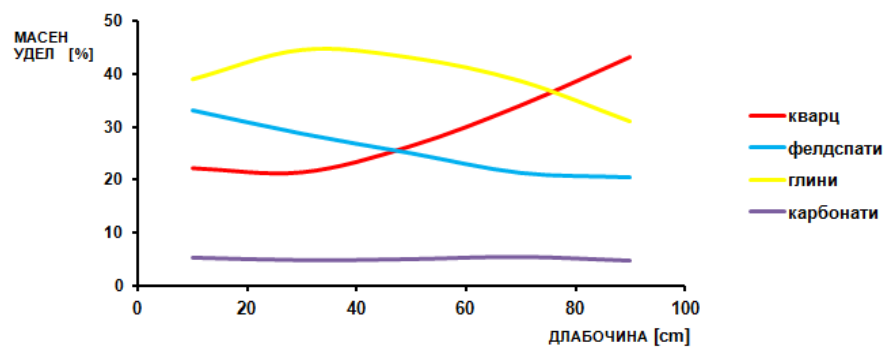
Слика 45. Дијаграм на рационалниот состав пробното место 1.1



Слика 46. Дијаграм на рационалниот состав пробното место 1.2



Слика 47. Дијаграм на рационалниот состав пробното место 2.1



Слика 48. Дијаграм на рационалниот состав пробното место 2.2



Реалната состојба на теренот доста експлицитно се согледува на дијаграмите, каде што е прикажана промената на минералошкиот состав на почвите по вертикален профил (слика 45-48). Од дијаграмите егзактно се согледува претходно констатираното дека станува збор за почви доминантно составени од глина, фелдспати и кварц, како и минимален удел на карбонати. Притоа само карбонатите се хомогено дистрибуирани, а кај сите останати компоненти постојат одредени отстапувања, што резултира со појава на варијабилност во минералошкиот состав на различните длабински слоеви.

Масениот удел на глините варира од еден во друг длабински слој, поради миграцијата на пофините зрна чии димензии се помали од порите на почвата, со што го менуваат минералошкиот состав. Ваквата миграција често доаѓа со поројните дождови, при што најфините зрна носени од водата мигрираат од еден во друг длабински слој. Дека најфините зрна (фракција  $-0,032\text{ mm}$ ) се доминантно глиненни потврдува и рационалната анализа (табела 19 и 20). Масениот удел на фелдспатите континуирано опаѓа кон подолните длабински слоеви. Минимални отстапувања има само кај пробното место 2.1, поради тоа што станува збор за обработлива почва која што е подложна на механичка обработка при земјоделските активности. Содржината на кварц (со минимални отстапувања) расте кон подолните длабински слоеви, што е најизразено кај пробното место 2.2, каде што има рапиден скок на масениот удел на кварцот особено во најдолниот длабински слој (80 - 100 cm), поради што почвата во оваа длабинска зона може да се окарактеризира и како песоклива. Ова е во корелација и со резултатите од гранулометриската анализа (табела 6) каде што исто така има рапиден скок на масениот удел на крупната фракција ( $+0,25\text{ mm}$ ) која доминантно е составена од кварцни зрна (табела 19 и 20).

Хемискиот и минералошкиот состав на различните димензиони фракции на зрна е даден во табела 17-20.

Од табелите се потврдува хетерогеноста во минералошкиот состав на различните димензиони фракции на зрна [65]. Тоа е резултат на непретрпената механичка деструкција во процесот на подговка на почвените примероци, поради што во различните димензиони фракции доминираат и различни минерали. Притоа и кај двата локалитета, компаративно гледано, истите димензиони фракции на зрна имаат многу сличен минералошки состав. Имено во најкрупната фракција ( $+0,25\text{ mm}$ ) доминира кварц, а во најфината фракција ( $-0,032\text{ mm}$ ) доминира глина. Од покрупните кон пофините фракции опаѓа уделот на кварц, а расте уделот на глина. Фелдспатите се хомогено дистрибуирани, со исклучок на најкрупната и најфината фракција каде што имаат нешто помал удел. Карбонатите се позастапени во покрупните фракции.

Табела 17. Хемиски состав (мас. %) на димензионите фракции од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од пробно место 1.1

	Фракција [mm]				
	(+0,25)	(-0,25 +0,1)	(-0,1 +0,071)	(-0,071 +0,032)	(-0,032)
SiO <sub>2</sub>	74,93	70,14	64,31	56,31	51,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,27	11,16	16,95	24,56	27,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54	2,73	3,21	4,54	5,12
CaO	3,23	3,88	1,92	1,12	0,85
MgO	0,65	0,70	0,41	0,25	0,22
K <sub>2</sub> O	2,37	2,53	2,44	2,36	1,85
Na <sub>2</sub> O	1,44	2,19	2,29	2,12	1,77
SO <sub>3</sub>	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ
з.ж	5,46	6,58	8,36	8,64	10,48
вкупно	99,89	99,91	99,89	99,90	99,91

Табела 18. Хемиски состав (мас. %) на димензионите фракции од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од пробно место 2.1

	Фракција [mm]				
	(+0,25)	(-0,25 +0,1)	(-0,1 +0,071)	(-0,071 +0,032)	(-0,032)
SiO <sub>2</sub>	73,63	69,14	64,57	56,62	51,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,76	11,65	17,68	23,80	28,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,63	2,96	3,38	4,68	5,24
CaO	3,20	3,82	1,96	0,98	0,75
MgO	0,75	0,78	0,53	0,51	0,20
K <sub>2</sub> O	2,14	2,57	2,38	2,05	1,62
Na <sub>2</sub> O	1,91	2,24	2,18	2,40	1,87
SO <sub>3</sub>	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ	ТРАГИ
з.ж	5,88	6,75	7,22	8,85	10,73
вкупно	99,90	99,91	99,90	99,89	99,89

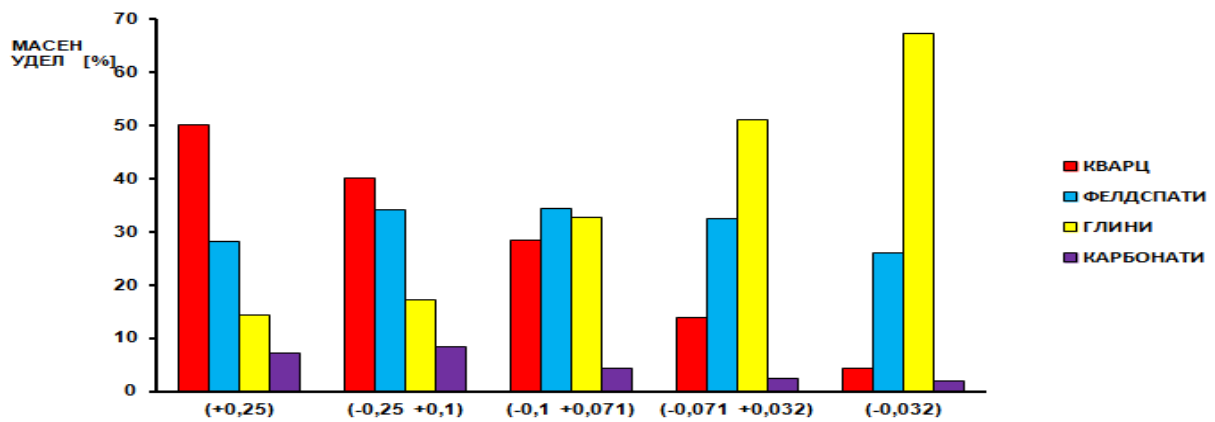
Табела 19. Рационален состав (мас. %) на димензионите фракции од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од пробно место 1.1

	Фракција [mm]				
	(+0,25)	(-0,25 +0,1)	(-0,1 +0,071)	(-0,071 +0,032)	(-0,032)
кварц	50,13	40,10	28,51	13,75	4,38
фелдспати	28,20	34,08	34,46	32,49	26,10
глини	14,45	17,32	32,67	51,15	67,46
карбонати	7,14	8,41	4,25	2,51	1,96
вкупно	99,92	99,91	99,89	99,90	99,90

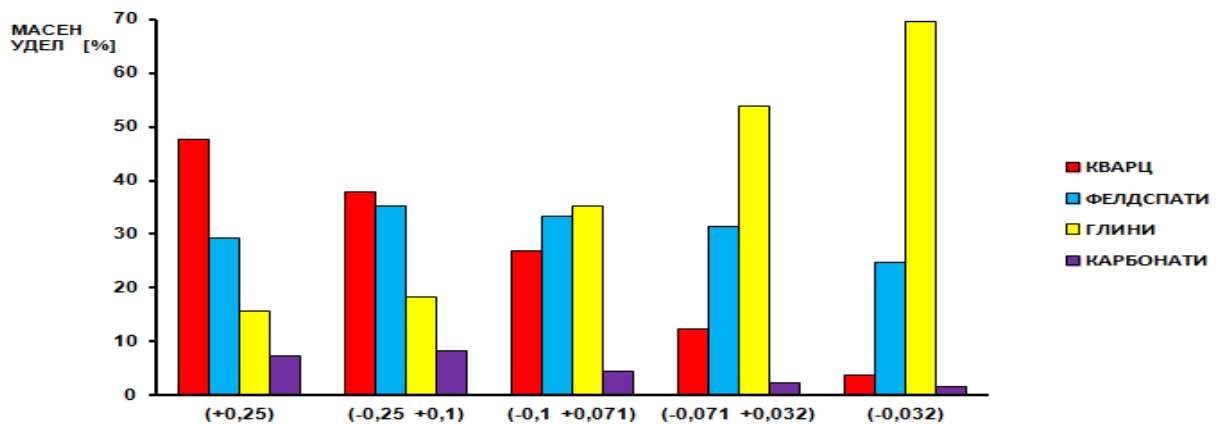
Табела 20. Рационален состав (мас. %) на димензионите фракции од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од пробно место 2.1

	Фракција [mm]				
	(+0,25)	(-0,25 +0,1)	(-0,1 +0,071)	(-0,071 +0,032)	(-0,032)
кварц	47,65	37,76	26,86	12,42	3,76
фелдспати	29,32	35,28	33,30	31,36	24,75
глини	15,67	18,43	35,23	53,84	69,65
карбонати	7,28	8,44	4,50	2,28	1,75
вкупно	99,92	99,91	99,89	99,90	99,91

Хетерогеноста на минералошкиот состав на различните димензии фракции на зрна, најезактно се согледува од следните хистограми:

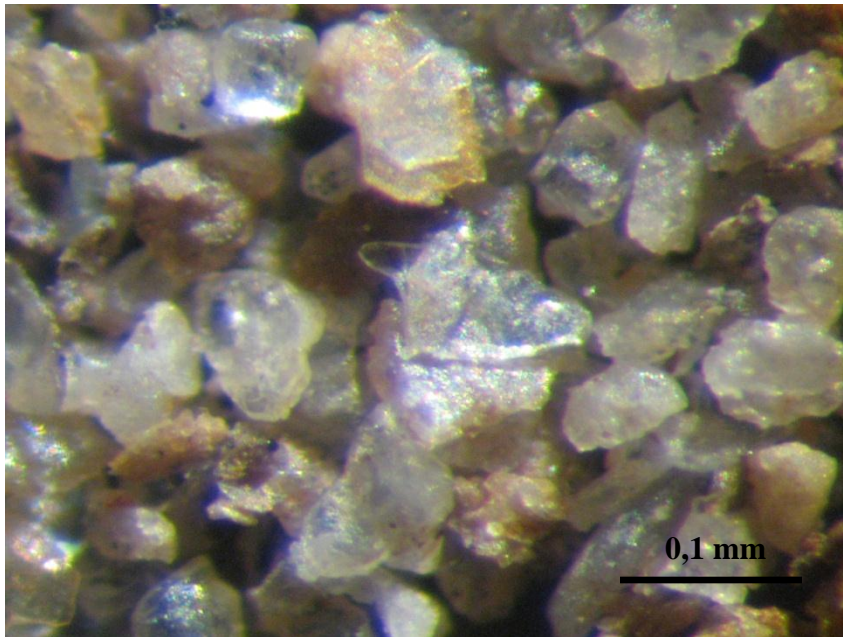


Слика 49. Хистограм на рационалниот состав на димензионите фракции од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од пробното место 1.1

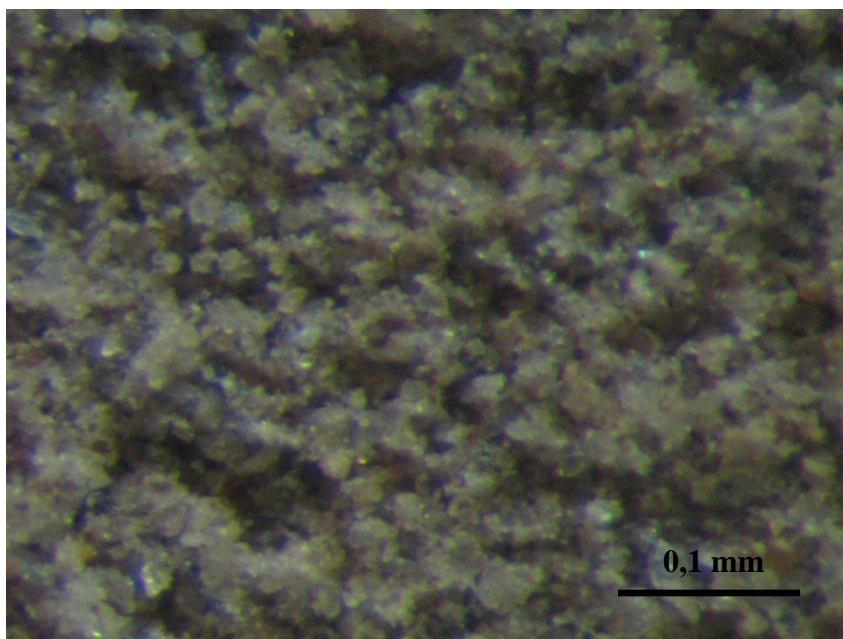


Слика 50. Хистограм на рационалниот состав на димензионите фракции од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од пробното место 2.1

Со бинокуларниот преглед на различните димензиони фракции на зрна се потврдува доминацијата на кварцот во крупните фракции, односно доминацијата на глината во најфинита фракција.



Слика 51. Фотографија од димензионата фракција на зрна (+0,1 mm)



Слика 52. Фотографија од димензионата фракција на зрна (-0,032 mm)

#### 4.6.4. ФУРИЕ ТРАНСФОРМИРАНА ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА

Со IR спектроскопија се испитуваат вибрационите и ротационите премини во молекулите на соединението. Доколку испитуваниот примерок се постави во IR спектометар, и се подложи на континуирана промена на озрачување со бранови должини од IR спектралното подрачје, при определени бранови должини ќе дојде до апсорбирање на дел од влезното зрачење, кое пак ќе побуди одредени енергетски нивоа во молекулите на испитуваниот примерок, кои што одговараат на прецизно дефинирани молекуларни вибрации и ротации.

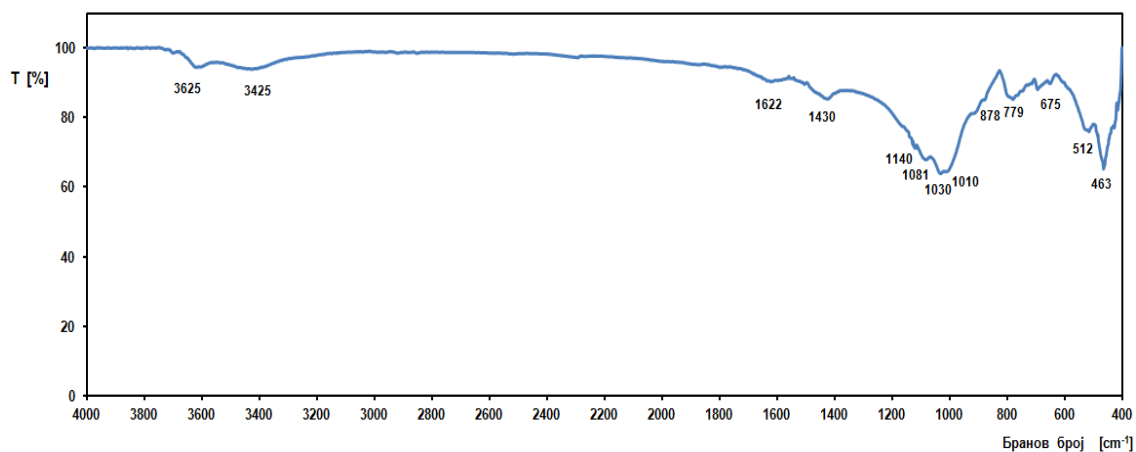
FTIR (Fourier Transform Infra Red Spectrometer) спектрометрите се понова генерација на спектрометри, каде се обединети два метода: физички (интерферометрија) и математички (Фуриева трансформација). Основниот принцип на работа е интерферометријата и добивање интерферограм, кој потоа преку софтверска обработка со Фуриева трансформација се преведува во вообичаениот облик на спектар. Со Фуриевата трансформација на интерферограмот директно се добива интензитетот на зрачењето што поминало низ испитуваниот примерок, во зависност од брановиот број или фреквенцијата [66].

За да се дефинира горниот длабински слој (0-20 cm), земени се примероци за анализа од различните димензиони фракции на зрна (+0,1 mm), (-0,1 +0,032 mm) и (-0,032 mm) од обработливата почва [67].

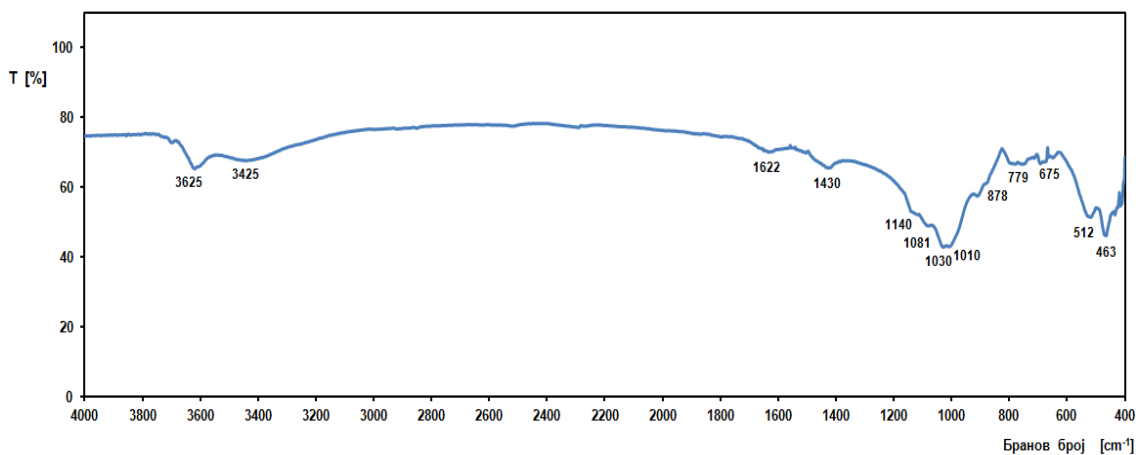
Спектрите на почвените примероци земени за анализа се снимени на Perkin-Elmer FTIR system 2000 interferometer, по методата на пресувана таблетка од KBr во опсег од 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. При снимањето на спектрите беше земен по 1 mg од секоја почвена проба, и диспергиран низ 250 mg KBr. Спектралната резолуција на инструментот е подесена на 4 cm<sup>-1</sup>, а секој спектар е добиен со усреднување на 16 скенови. Добиените FTIR спектри се прикажани на слика 54 - 59.



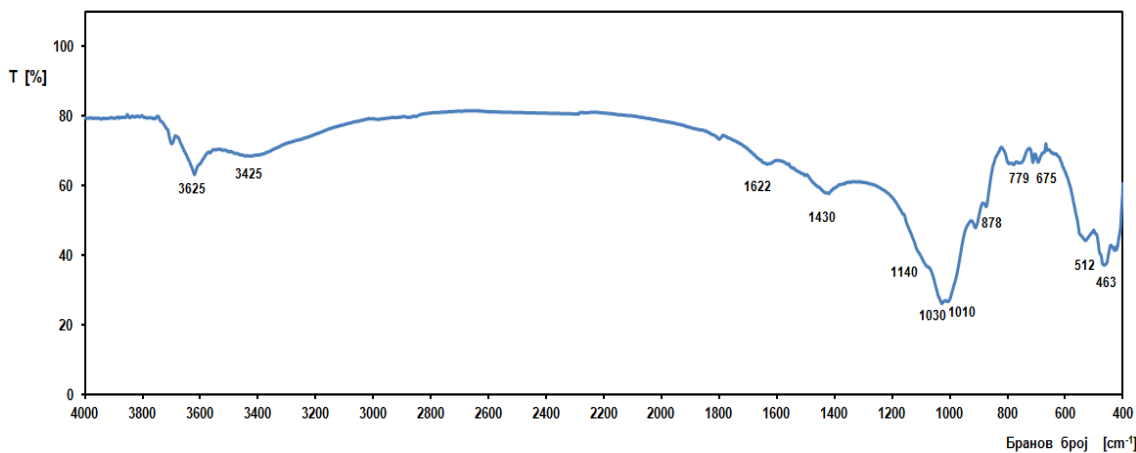
Слика 53. Perkin-Elmer FTIR system 2000 interferometer



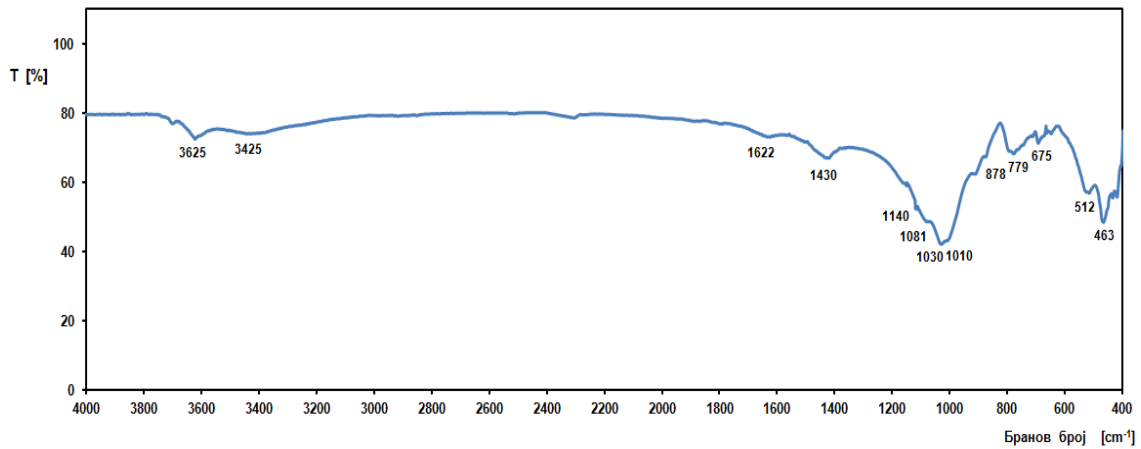
Слика 54. FTIR спектар - Пробно место 1.1, (0 - 20 cm), фракција (+0,1 mm)



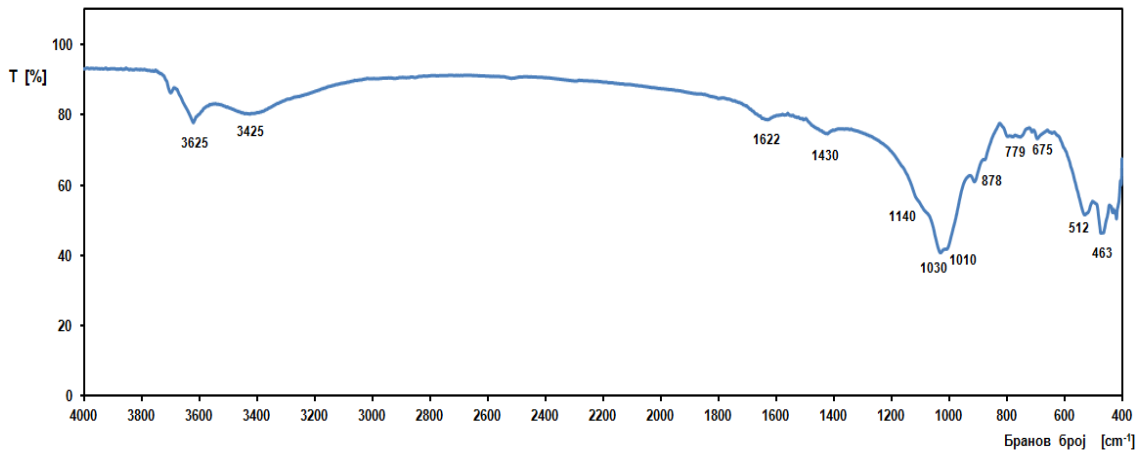
Слика 55. FTIR спектар - Пробно место 1.1, (0-20 cm), фракција (-0,1 +0,032 mm)



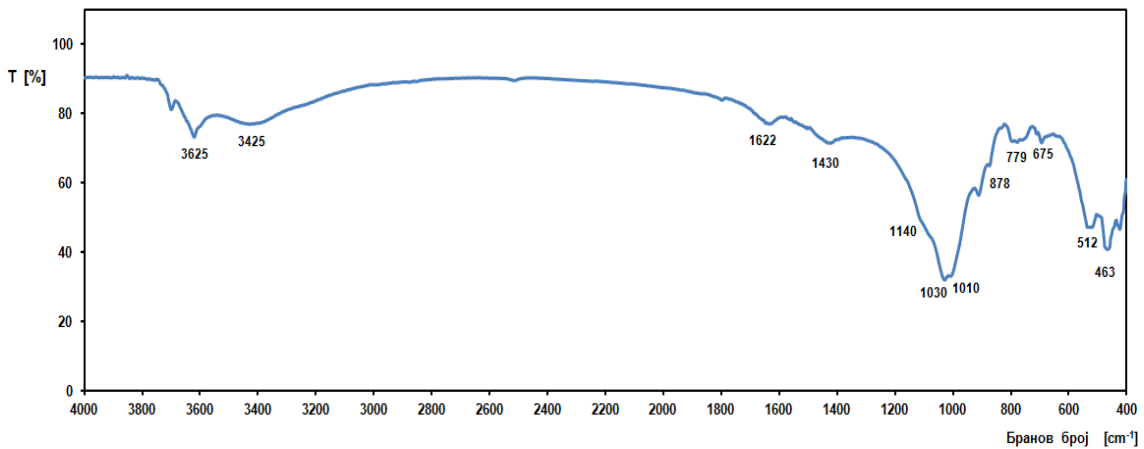
Слика 56. FTIR спектар - Пробно место 1.1, (0-20 cm), фракција (-0,032 mm)



Слика 57. FTIR спектар - Пробно место 2.1, (0-20 cm), фракција (+0,1 mm)



Слика 58. FTIR спектар - Пробно место 2.1, (0-20 cm), фракција (-0,1 +0,032 mm)



Слика 59. FTIR спектар - Пробно место 2.1, (0-20 cm), фракција (-0,032 mm)

Резултатите од FTIR спектрометриската метода се во корелација со останатите резултати. Добиените спектри од анализата на почвените примероци го потврдуваат присуството на претходно дефинираните минерални фази со рентгено-структурните испитувања, како и со пресметаните рационални состави базирани на резултатите од хемската анализа.

Апсорпционите ленти при 463, 512, 779, 1081  $\text{cm}^{-1}$ , го потврдуваат присуството на кварцот. Апсорпционите ленти при 1010, 675, 1140  $\text{cm}^{-1}$ , се резултат на присутните фелдспати во почвата. Лентата при 675  $\text{cm}^{-1}$  укажува на врската Al-O-Si-O, карактеристична за фелдспатите. Идентификацијата на присутната глинена компонента - хидролискунски илит се базира на лентите при 1030, 1622, 3425, 3625, 3692  $\text{cm}^{-1}$ . Апсорпционата лента при 1622  $\text{cm}^{-1}$  е резултат на деформационата вибрација на структурната вода во глината. Широката комплексна лента при 3425  $\text{cm}^{-1}$  и острата лента при 3625  $\text{cm}^{-1}$  се резултат на валентните вибрации на структурните води во глината. Апсорпционите ленти при 878, 1430  $\text{cm}^{-1}$  го потврдуваат присуството на калцит во почвата [68, 69].

Интензитетот на лентите во FTIR спектрите недвосмислено ја потврдуваат констатацијата дека квантитативно гледано од крупните кон фините фракции масениот удел на кварцот опаѓа, а расте масениот удел на глината, што исто така е во корелација со резултатите од рентгено-структурните испитувања и пресметаниот рационален состав.

#### 4.6.5. ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СПЕЦИФИЧНА ПОВРШИНА

Специфичната површина на почвените зрна е значаен параметар при атсорпцијата на водорастворлив арсен присутен во почвениот раствор [70].

Физичката атсорпција на гасовите наоѓа практична примена при определувањето на специфичната површина на тврди тела. Релацијата помеѓу атсорбираното количество и притисокот при константна температура се нарекува атсорпциона изотерма. Во литературата познат е голем број на равенки на атсорпциони изотерми изведени за различни модели на атсорпција од кои може да се определи атсорбираното количество потребно за покривање на површината на тврдото тело со мономолекуларен слој. Оваа големина, наречена мономолекуларен капацитет на тврдото тело, се користи за определување на специфичната површина.

Атсорпцијата со азот има поголем степен на точност во однос на атсорпцијата со водена пара бидејќи поради поларниот карактер на молекулата на водата се јавува дополнителна интеракција атсорбент-арсорбат.



Најчесто применувана адсорпциона изотерма за полимолекуларна адсорпција е BET - равенката изведена од Brunauer, Emmet, и Teller. Постојат одредени критички на BET - методата за определување на специфична површина. Но според литературни податоци е потврдено дека BET методот дава коректни резултати, без поголеми отстапувања од реалната состојба [71].

Специфичната површина на почвените примероци земени за анализа е определена со микрометрички анализатор за определување на специфична површина од типот Tristar II 3020 (слика 60).

При постапката примерокот во предтретман се загрева на температура од 350°C, со цел да се отстранат сите контаминенти од површината. Потоа на така подготвениот примерок за анализа се мери масата, по што се внесува во атмосфера на азот под криогени услови. Притоа специфичната површина на примерокот се детерминира со имплементација на BET - адсорпционата изотерма со повеќе точки.



Слика 60. Микрометрички анализатор за специфична површина Tristar II 3020

Детерминирани се специфичните површини на различните дименциони фракции на зрна (+0,1 mm), (-0,1 +0,032 mm) и (-0,032 mm) од горниот длабински слој (0 - 20 cm) од обработлива почва. Кај необработливите почви не би требало да има поголеми отстапувања, бидејќи растојанието помеѓу обработливата и необработливата почва кај еден ист локалитет е минимално, па нема драстични пореметувања во минералошкиот состав на почвата.

Табела 21. Специфична површина [m<sup>2</sup>/g]

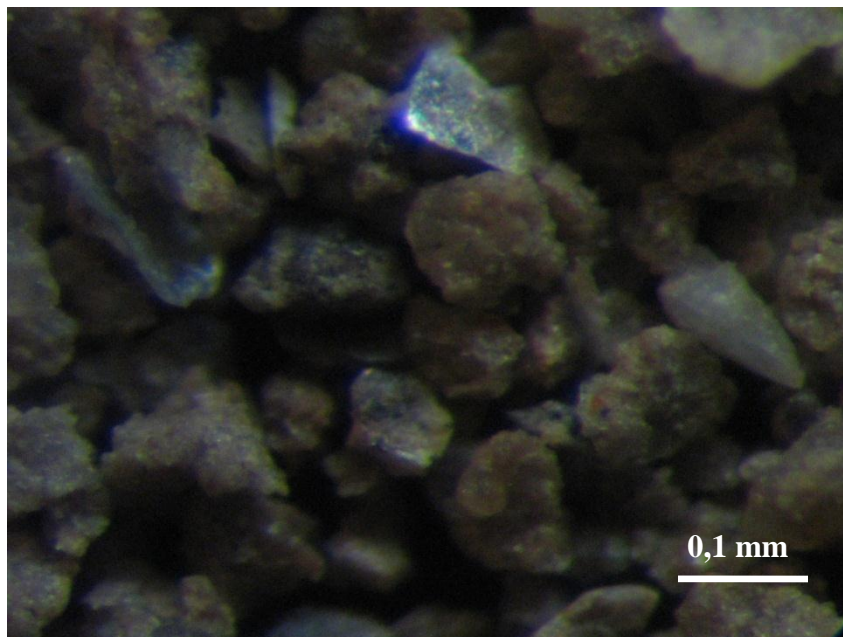
Фракција	ПРОБНО МЕСТО 1	ПРОБНО МЕСТО 2
(+0,1 mm)	2,98	3,47
(-0,1 +0,032 mm)	16,60	18,40
(-0,032 mm)	35,04	39,77

Поголемата специфична површина овозможува поголем степен на адсорпција на водорастворливиот арсен присутен во почвениот раствор [72].

Специфичната површина зависи од големината, формата и порозноста на зрната [73]. Поради тоа специфичната површина се зголемува од покрупните кон пофините фракции на зрна. Во крупните фракции како минерална фаза доминира кварц (рационален состав), а глината е доминантна во пофините фракции.

Нормално е поради природата на почвата да се очекува реалната вредност на специфичната површина да биде нешто повисока поради агрегирањето на најситните честички. Поради своите површински карактеристики глинените честички тежнеат кон агрегирање, па затоа ваквото отстапување е поизразено кај пофините фракции.

Колоидите ги слепуваат честичките на глина и прав во микроагрегати. Притоа свој удел имаат и електростатските привлечни сили како и van der Waals - овите сили. Создавањето на макроагрегатите се состои од две sukcesivни фази: формирање на агрегатите под влијание на механички сили и нивна стабилизација со цементирање. Формирањето на агрегатите е под влијание на разни механички сили кои на примарните честички и микроагрегатите од раздробената кохерентна почвена маса им делуваат да се приближат и привлечат за да меѓусебно се агрегираат во макроагрегати. Процесот на агрегација зависи од климатогени, биогени и антропогени фактори.



Слика 61. Фотографија на фракцијата (-0,25 +0,1 mm) од сува ситова анализа

Агрегираноста на глинените честички експлицитно се согледува при бинокуларниот преглед на крупните димензиони фракции добиени при мокра и сува ситова анализа. При мокра ситова анализа, материјалот се разматува со вода и додаток на некој електролит (амонијак), поради што почвените агрегати се деагломерираат, па затоа крупните фракции доминантно се составени од кварцни зрна (слика 51). Спротивно на тоа во крупните фракции од сува ситова анализа покрај кварцни зрна се среќаваат и почвени агрегати (слика 61).

Високата специфична површина на глината, како една од доминантните минерални фази во почвата, заедно со нејзините површински карактеристики, ја прават истата основен носител и фиксатор на арсенот.

#### **4.7. АНАЛИЗА СО АТОМСКА ЕМИСИОНА СПЕКТРОСКОПИЈА СО ИНДУКТИВНО СПРЕГНАТА ПЛАЗМА**

Индуктивна спрегната плазма - Атомска емисиона спектроскопија (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) како метода често се применува при детекцијата на тешките метали во почвите, пред се поради високата осетливост на методата, нискиот детекционен праг и мала хемиска интерференција [74-76].

Индуктивната спрегната плазма се создава во високофреквентно електромагнетно поле. Изворот се состои од три кварцни цевки концентрично поставени во индукционен калем со навои, кој е поврзан со радиофреквентен генератор. Низ надворешната цевка струи аргон кој делува како разладувач и го редуцира загревањето на горилникот. Низ средната цевка струи аргон кој ги обезбедува примарните електрони и јони за создавањето на плазмата. Низ централната цевка во плазма се воведува аргон во кој се содржи и примерокот за анализа во форма на аеросол.

Почвените примероци за анализа се преведуваат во раствор кој со пневматски распрскувач се диспергира на ситни капки-аеросоли. При преминот низ ICP кој е со времетраење од неколку милисекунди, честичките од анализираниот примерок се изложени на влијанието на температурата на плазмата која може да биде во интервал од 6000-10000 K. Поради тоа примерокот испарува и дисоцира на слободни атоми и јони, кои што преминуваат во високоенергетска возбудена состојба. Возбудената состојба во многу нестабилна, така што при повторен премин во енергетски пониската стабилната состојба, спонтано се емитира вишокот на енергија.

Аксијалниот канал, кој е на температура 5000 - 8000 К, особено е погоден за мулти-елементарна спектрометриска анализа, бидејќи степенот на јонизација досегнат со најмногу елементи е висок. Може да се постигне склоп на оперативните услови кој овозможува оптимални резултати за повеќето елементи. Додека се одвива јонизацијата во централниот аксијален канал, бројот на честички во страничниот простор е мал, па загреаната проба се однесува како тенок оптички извор. Како резултат на тоа, самоапсорпцијата е главно занемарлива и конструираниите калибрирани криви се линеарни за последните три реда големини. Високиот динамички опсег дозволува истовремено или секвенциско определување на главните, споредните и елементите во трагови во истиот примерок, без разредување.

Атомска емисиона спектроскопија (AES) е инструментална метода која се базира на емитираното зрачење на атомите или јоните кои се наоѓаат во возбудена состојба. Секој елемент емитира зрачење со карактеристична бранова должина, по која присутните елементи квалитативно се идентификуваат. Бидејќи има процепи, истовремено се пропуштаат и анализираат повеќе емитирани зрачења со различни бранови должини, така што добиениот емисионен спектар е со многу линии поради големиот број на различни атоми и јони во анализираниот примерок, па неопходен е спектрометар со висока резолуција. Интензитетот на зрачењето зависи од квантитативната застапеност на елементот во пробата за анализа. Квантитативна анализа се прави преку калибрациона крива со компарација на интензитетот на емитираното зрачење [77-80].

#### 4.7.1. СОДРЖИНА НА АРСЕН ВО ПОЧВА

Со примена на ICP-AES методата определена е содржината на арсен во почвите (обработлива и необработлива) од двете пробни места по цел вертикален профил за сите длабински слоеви [81-84]. Анализите на почвените примероци се реализирани на атомски емисионен спектрометар со индуктивно спрегната плазма тип Varian 715-ES (слика 62).

При подготовката за анализа почвените проби се сушат на собна температура и се просејуваат низ сито со дијаметар на отворите од 2 mm за да се отстранат покрупните механички примеси. Потребното количество на проба за анализа дополнително се меле во ахатен млин до големина на зрна од 0,125 mm. Потоа на аналитичка вага во сува и тефлонска чаша се мери приближно околу 0,25 g од примерокот. Се додава 1-2 капки дестилирана вода и 5 cm<sup>3</sup> концентрирана HNO<sub>3</sub>. Растворањето се изведува со додавање на HF и HClO<sub>4</sub> на решо врз азбестна мрежа на умерена температура во дигестор, скоро

до суво. На крај се додава  $1 \text{ cm}^3$  HCl,  $5 \text{ cm}^3$  дестилирана вода и се остава растворот неколку минути да се излади. Се филтрира, при што филтратот се собира во колба од  $25 \text{ cm}^3$  и се дополнува со дестилирана вода, кој оди на ICP - AES анализа [85-88].



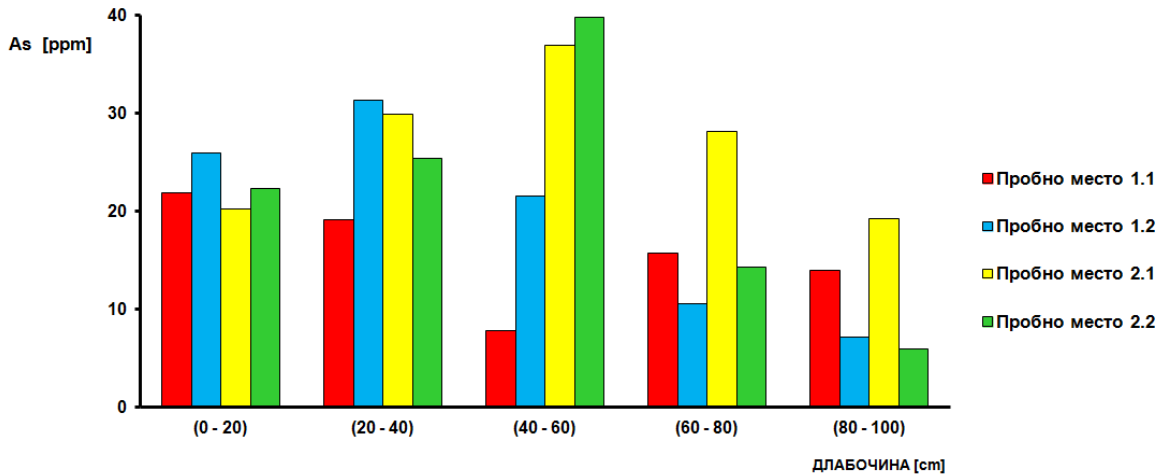
Слика 62. Атомски емисионен спектрометар со индуктивно спрегната плазма Varian 715 - ES

Табела 22. Содржина на арсен [ppm] во почвата

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
Пробно место 1.1	21,89	19,13	7,84	15,75	13,97
Пробно место 1.2	25,95	31,30	21,56	10,58	7,19
Пробно место 2.1	20,17	29,87	36,92	28,09	19,24
Пробно место 2.2	22,29	25,40	39,73	14,28	5,96

Со презентираниите резултати се потврдува зголемената содржина на арсен во почвите од дефинираниот микролокалитет И-СИ-ЈИ околу ОХИС. Не може прецизно да се дефинира нивниот степен на контаминираност бидејќи законска регулатива за МДК (максимална дозволена концентрација) на елементите во почви сеуште нема во Р. Македонија. Меѓутоа не постојат и унифицирани стандарди за дозволениот степен на контаминираност на почвите со арсен и во европските земји. Според најновите холандските критериуми граничната вредност за арсен во почви изнесува 29 ppm, согласно бугарските стандарди МДК за арсен во почви изнесува 20-25 ppm (зависи од рН), а според словенечките критериуми МДК за арсен во почви изнесува 20 ppm. Постои драстична разлика во МДК вредностите за арсен (и останатите тешки метали), зависно од тоа дали се почвите урбани или аграрни. Критериумите се далеку поригорозни за аграрните почви, според кои тие се класифицираат на следните категории: неконтаминирани со As (до 9,5 ppm), почви со гранична-интермедијарна содржина на As (9,5-12 ppm), слабо контаминирани почви со As (12-16 ppm) и интензивно контаминирани почви со As (>16 ppm).

Од добиените резултати може да се констатира дека не постои хомогена дистрибуција на арсенот во различните длабински зони во почвениот профил на контаминираниот локалитет, што егзактно се гледа од хистограмот презентираан на слика 63.



Слика 63. Хистограм на содржината на арсен во различни длабински зони

Варијабилноста на концентрацијата во различните длабински зони на почвениот профил постои поради перманентната миграција и трансформација на арсенот во почвата [89-93]. Овие процеси пред се зависат од условите во почвата, која како медиум претставува комплексен систем што зависи од многу параметри. Нејзината состојбата е многу динамична и варијабилна, така што со еднократно и егзактно детерминирање на основните параметри се дефинира само моментална состојба, што може тотално да се разликува од состојбата во некое друго време во кое владеат други услови.

Арсенот од антропогено потекло во почвата егзистира во различни форми. Лесно може да се трансформира од една во друга форма, зависно од надворешните услови. Растворливите форми на арсен во почвениот раствор се потполно достапни, за разлика од нерастворливите форми кои доминатно се адсорбирани од страна на цврстата фаза на почвата т.е. почвените минерали и имаат редуцирана достапност.

Миграцијата на растворливите форми на арсен (и останатите тешки метали) доминантно ја диктира состојба во која се наоѓа почвениот раствор. Постои перманентна транслокација на почвениот раствор низ почвата, зависно од особините на почвата и надворешните фактори, како: гравитација, капиларни појави, хидролошки услови, концентрациски градиент, осмотски притисок итн.

Во почва заситена со вода, почвениот раствор во некапиларните пори се движи од места со поголем гравитационен потенцијал (повисоки позиции) кон места со помал гравитационен потенцијал (пониски позиции). Притоа брзината на движењето на водата ќе биде поголема доколку движечката сила т.е. разликата во потенцијали е поголема. Затоа водата во некапиларните пори се движи само во еден правец - надолу под влијание на гравитационата сила.

Движењето на почвениот раствор во почвата во прв ред зависи од порозноста. Интензитетот зависи од бројот, дименијата и континуитетот на порите, т.е. интензитетот е поголем доколку порозноста е повисока, со поголем удел и поголеми димензии на некапиларните пори. Исто така важно за процесот е и стабилноста на порозниот систем.

Во незаситена со вода почва, основна движечка сила е матричната сила (тензијата). Водата на која што делуваат привлечните сили на матриксот (цврстата фаза) има негативен потенцијал бидејќи за нејзин транспорт потребно е да се совладаат привлечните сили. Колку тензијата е поизразена толку негативниот потенцијал е поголем, т.е. има помал позитивен потенцијал. При вакви услови водата се движи од места со поголем позитивен потенцијал (помал негативен, помала тензија) кон места со помал позитивен потенцијал (поголем негативен, поголема тензија).

Под влијание на гравитацијата, почвениот раствор може да допре и до подземните води. Во подземните води тензијата е еднаква на нула, а во почвата над нивото на водата тензијата е поизразена така што водата од подземните води се движи нагоре (спротивно на гравитацијата) низ микропорите. Ова се нарекува капиларно качување на водата. Водата капиларно ќе се качува нагоре под влијание на кохезионите и адхезионите сили се до воспоставување на рамнотежа т.е. додека силите не се избалансираат. На качувањето на водата движечка сила е тензијата, а негативно влијае гравитацијата и висината на водениот столб. Висината и брзината на качување се поизразени доколку е поголема движечката сила.

Движењето на почвениот раствор зависи и од хидролошките услови. Поради постоење на градиент на степенот на влажност во почвата, почвениот раствор се движи од повлажните кон посувите места. Поради повисоката температура погорните површински слоеви на почвата побрзо се сушат. Поради тоа се јавува градиент во степенот на влажност на почвата помеѓу горните (површинските) и долните слоеви на почвата, што претставува движечка сила за миграција на капиларната вода во правец одоздола нагоре. Нормално брзината на движење на водата е поголема доколку градиент на степенот на влажност т.е. движечката сила е поголема. Меѓутоа, спротивно на тоа, колку почвата е посува толку е поизразена тензијата т.е. привлечните сили помеѓу цврстата и течната фаза на почвата, така што водата побавно се движи.

Составот на почвениот раствор е многу варијабилен, и зависи пред се од хемискиот и минералоскиот состав на цврстата фаза на почвата. Растворливоста на разните материи присутни во почвениот раствор зависи од нивната природа, од температурата, рН, присуството на други материи итн. Концентрацијата на почвениот раствор исто така е многу варијабилна. Поради динамичките природни услови таа постојано се менува, бидејќи почвениот раствор постојано добива или губи разни материи во јонска или молекуларна состојба. Концентрацијата на адсорбираните јони од страна на цврстата фаза е во динамичка рамнотежа со растворените јони во течната фаза т.е. почвениот раствор. Тој ги прима растворливите јони кои се истиснати од адсорпциониот комплекс, а во исто време и оддава растворени јони. Со тоа се пореметува составот т.е. односот помеѓу одделните јони, како во почвениот раствор, така и во адсорпциониот комплекс.

Движечка сила при процесите на миграција на растворените компоненти во почвениот раствор претставува и постоењето на концентрациски градиент, така што арсенот по пат на дифузија мигрира од местата со повисока концентрација на почвениот раствор.

Концентрацијата на почвениот раствор зависи и од хидролошките фактори. При повлажни услови поради поголемото количество на вода и постојаното промивање, концентрацијата на почвениот раствор рапидно опаѓа. Со зголемување на влажноста, односно со зголемување на количеството на присутна вода се раствораат и потешко растворливите материи. Исто така концентрацијата зависи и од годишните циклуси, бидејќи различните годишни времиња имаат различна количина на атмосферски талози.

Движечка сила за транслокација на почвениот раствор може да биде и осмотскиот притисок. Се манифестира со апсорпцијата на почвениот раствор од корењата на растенијата, при што (зависно од афинитетот на растението) се екстактира и дел од присутниот арсен. Поради тоа се јавува и концентрациски градиент, така што арсенот дифундира низ семипермеабилна мембрана каква што е мембраната на корењата на растенијата.

Претходно констатираното за арсенот како полутант, би можело да се однесува и за останатите тешки метали присутни во почвите од дефинираниот микролокалитет. Сепак постојат одредени отстапувања пред се поради различните особини на елементите. И кај останатите тешки метали се јавува варијабилност во концентрацијата при различните длабински зони во почвениот профил на контаминираниот микролокалитет, поради нивната перманентна миграција и трансформација во почвата.

Резултатите од ICP-AES анализата за содржината на тешките метали во почвите од дефинираниот микролокалитет се презентирани во табела 23 - 26.



Табела 23. Содржина на тешки метали [ppm] во почвата - пробно место 1.1

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
B	12,54	22,20	15,29	14,55	12,97
Ba	308	258	315	382	274
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	24,57	26,31	31,01	35,55	19,37
Cu	12,43	14,67	10,76	12,98	6,57
Li	20,44	19,43	23,12	28,05	15,17
Mn	378	341	345	378	276
Ni	20,53	19,23	24,26	26,61	15,15
P	458	324	268	313	280
Pb	26,16	9,33	13,33	20,43	20,09
V	42,25	43,35	43,55	48,50	32,14
Zn	56,17	45,85	52,43	58,88	33,40

Табела 24. Содржина на тешки метали [ppm] во почвата - пробно место 1.2

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
B	29,61	10,37	7,47	5,96	7,36
Ba	287	262	313	301	220
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	30,04	31,27	35,31	30,28	10,69
Cu	14,15	11,42	12,01	9,85	4,66
Li	23,51	19,64	22,43	20,04	9,04
Mn	372	369	445	390	219
Ni	22,58	22,67	25,79	19,79	8,84
P	367	367	398	337	171
Pb	33,08	14,95	16,21	8,82	8,30
V	44,37	39,63	56,95	41,85	15,90
Zn	58,09	51,58	56,88	45,53	28,13

Табела 25. Содржина на тешки метали [ppm] во почвата - пробно место 2.1

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
B	5,95	5,78	4,29	5,53	3,40
Ba	298	271	273	222	330
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	59,40	59,61	71,30	82,60	70,47
Cu	19,64	19,69	24,01	28,38	22,12
Li	27,51	26,55	31,29	36,83	32,25
Mn	499	475	553	510	546
Ni	54,94	51,25	60,82	76,30	63,11
P	494	439	421	449	397
Pb	23,76	20,29	20,07	28,08	24,28
V	58,63	69,16	80,32	90,70	84,41
Zn	68,48	65,18	76,36	84,65	73,59

Табела 26. Содржина на тешки метали [ppm] во почвата - пробно место 2.2

	Д л а б о ч и н а [cm]				
	(0 - 20)	(20 - 40)	(40 - 60)	(60 - 80)	(80 - 100)
B	9,38	5,30	4,22	3,73	5,55
Ba	314	261	226	311	293
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	65,14	69,79	81,23	61,63	34,43
Cu	22,39	21,68	26,29	19,61	12,75
Li	31,12	31,85	35,18	28,78	19,51
Mn	549	518	566	522	363
Ni	61,71	63,99	73,90	52,73	29,13
P	463	405	388	346	309
Pb	31,22	24,88	25,02	15,23	14,27
V	75,86	82,80	94,39	76,47	45,05
Zn	83,63	74,98	81,14	73,83	57,65

Според пресметаниот рационален состав, различните димензиони фракции на зрна имаат и различен минералоски состав (табела 19 и 20). Во крупните фракции доминира кварц, а во фините фракции доминира глина. Со цел да се детерминира која од присутните минерални фази од почвата е доминантен носач на арсенот, направени се ICP - AES анализи за содржината на тешките метали во различните димензиони фракции само од горниот површински слој (0 - 20 cm) од обработливите почви од двете пробни места [94].

Во табела 27 - 29 се презентирани резултатите.

Табела 27. Содржина на арсен [ppm] во различни димензиони фракции на зрна во површинскиот слој (0 - 20 cm) од обработлива почва

	(+0,1 mm)	(-0,1 +0,032 mm)	(-0,032 mm)
Пробно место 1.1	13,58	26,13	37,48
Пробно место 2.1	10,43	21,29	38,30

Табела 28. Содржина на тешки метали [ppm] во различни димензиони фракции на зрна во површинскиот слој (0 - 20 cm) од пробно место 1.1

	(+0,1 mm)	(-0,1 +0,032 mm)	(-0,032 mm)
B	8,23	15,45	19,32
Ba	283	329	341
Cd	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1
Cr	26,35	23,75	21,88
Cu	8,18	13,66	22,41
Li	11,72	30,15	27,42
Mn	226	578	448
Ni	22,23	19,06	18,45
P	321	686	435
Pb	18,48	32,18	36,79
V	27,56	55,87	58,72
Zn	36,55	73,06	78,53

Табела 29. Содржина на тешки метали [ppm] во различни дименциони фракции на зрна во површинскиот слој (0 - 20 cm) од пробно место 2.1

	(+0,1 mm)	(-0,1 +0,032 mm)	(-0,032 mm)
B	5,08	5,85	7,76
Ba	267	306	341
Cd	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1
Cr	49,17	65,47	71,21
Cu	13,09	21,51	30,23
Li	18,47	33,45	36,58
Mn	392	566	608
Ni	52,43	53,51	61,42
P	466	509	518
Pb	14,75	28,33	34,9
V	35,65	81,11	70,7
Zn	53,62	83,9	75,73

Евидентно е дека глината во однос на останатите почвени минерали претставува доминантен носач на арсенот. Тоа е пред се поради површинските карактеристики и минималните димензии на глинените зрна. Адсорбирањето на арсенот (кој во почвениот раствор егзистира во јонска форма со позитивен набој) е резултат на негативниот електричен набој на партикулатите на глината. Негативниот електричен набој на површината на глинените минерали се создава на два начина:

- Со изоморфна супституција во конститутивните тетраедри кај глината (илит) на  $\text{Si}^{4+}$  со  $\text{Al}^{3+}$ , односно на  $\text{Al}^{3+}$  со  $\text{Mg}^{2+}$ . При изоморфната супституција на катјони со понизок степен на оксидација, се пореметува дотогашната избалансирана електронеутрална состојба и партикулатите добиваат негативен електричен набој. Вака дефинираната новонастаната состојба е стабилна и не зависи од рН вредноста на почвениот раствор.

- Со јонизација (дисоцирање) на водородот од хидроксилните (ОН) групи, доминантно на периферните кристални единици на површината на партикулатите, со што повторно се пореметува дотогашната избалансирана електронеутрална состојба и се добива негативен електричен набој. Овој начин е карактеристичен за сите глинените минерали и зависи од рН вредноста на почвениот раствор, така што растење на рН се интензивира и процесот на дисоцијација.

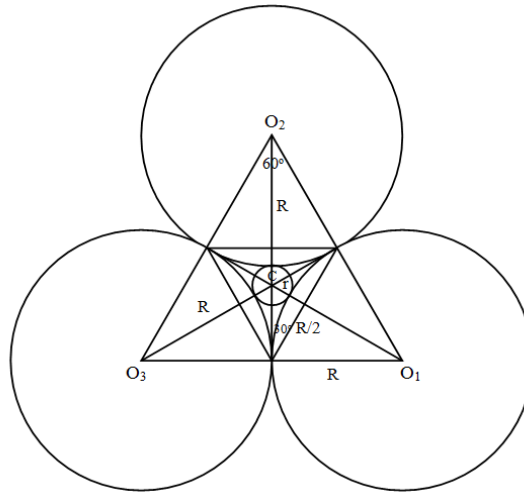
Новосоздадените партикулати со цел да го неутрализираат својот негативен електричен набој атсорбираат катјони. Арсеновите јони ( $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ) доминантно се атсорбираат на површината од партикулатите. Поради своите мали димензии т.е. големата специфична површина, овој тип партикулати покажува извонредна атсорпциона активност.

Вака атсорбираниот арсен интензивно мигрира и тоа индиректно преку транслокацијата на глинените честички, кои поради минималните димензии лесно мигрираат низ почвата како порозен медиум. Овој тип на миграција се базира на транспортот пред се на глинените зрна со димензии помали од димензиите на порите, низ кои што може да мигрираат.

Миграцијата на најмалите глинените честички низ почвата е многу комплексна и доминантно се одвива по вертикален правец, но може да биде во двете насоки. Со оглед на карактерот на почвата, која е со отворена порозност, транслокацијата на глинените честички доминантно се случува при услови кога после подолг сув период во почвата се донира голема количина на вода за краток временски интервал (поројни дождови). Поради поголемата специфична маса, водата со пенетрацијата низ почвата интензивно го истиснува воздухот од порите, при што се одвива природен процес на флотација, така што глинените честички се прилепуваат за новосоздадените воздушни меури (глината при суви услови има хидрофобен карактер), и мигрираат вертикално кон погорните слоеви. Меѓутоа така е само на почетокот и глинените честички мигрираат од подолните кон погорните слоеви, се додека не биде истиснат воздухот од почвата. Од моментот кога почвата ќе стане заситена со вода, а сеуште има поројни врнежи, почнува да се одвива миграција на најмалите глинените честички во спротивна насока од погорните кон подолните слоеви. Водата која што под влијание на гравитацијата се движи кон подолните слоеви, со себе ги носи и помалите глинените честички.

Овој вид на миграција зависи од порозноста на почвата и димензијата на глинените честички, бидејќи мигрираат само глинените честички кои се помали од димензиите на порите во микронзоната во која се наоѓаат. Порозноста директно зависи од структурата на почвата и степенот на нејзината агрегираност. Структурата на почвата е во динамичка рамнотежа бидејќи постојано има процеси на агрегација и дезагрегација. Со користење на соодветен геометриски модел возможно е индиректно да се пресметаат моменталните максималните гранични вредности на димензијата на глинените честички кои што мигрираат низ почвените пори, создадени доминантно од покрупните честички на кварц и делумно од фелдспат [95].

Моделот, врз основа на димензијата на агрегатите (апроксимативно е земено дека имаат сферична форма) ги дефинира димензиите на порите помеѓу нив, во услови на максимална густина на пакување, претставена со елементарен грозд со 13 честички.



Слика 64. Геометриски модел за определување на димензија на пора

Радиусот на пората во такви услови се пресметува по равенката:

$$r = \frac{R}{2} \cdot \operatorname{tg}30^\circ - \left( R - \frac{R\sqrt{3}}{2} \right) \quad (4)$$

каде е:

$r$  – радиус на пора;

$R$  – радиус на агрегат.

Како за пример во табела 30 се презентирани пресметаните димензии на почвените пори помеѓу агрегати со различни димензии.

Табела 30. Димензија на почвена пора зависно од димензија на агрегат

Димензија на агрегат [mm]	Димензија на пора [mm]
1	0,155
0,5	0,077
0,25	0,039
0,1	0,015
0,071	0,011
0,063	0,010

Формирањето на агрегатите се одвива под влијание на разни механички сили кои делуваат на примарните честички и микроагрегатите да се приближат и привлечат за да меѓусебно се агрегираат во агломерати. Механичката обработка на почвата при земјоделските активности се јавува како антропоген фактор при формирањето на агрегатите. Од биогените

фактори доминантен удел при формирањето на агрегатите има кореновиот систем на растенијата кој навлегува низ почвената маса и механички ја разорува. Присутните колоиди во почвата ги слепуваат честичките на глина, прав и поситен песок во микроагрегати, а потоа микроагрегатите во макроагрегати. Со коагулација на органските и минералните колоиди под дејство на катјоните, се добива стабилно врзиво. При сврзувањето на хумусните и полимерните органски материи со глинените исто така се добиваат стабилни агрегати, како и со коагулирање на хидратизираните оксиди на железото и алуминиумот.

Добро агрегираните почви ги карактеризира стабилна порозност со доминантен удел на макропори, поради што и се зголемува внесот на вода и протокот на воздух. Водата лесно пенетрира низ некапиларните пори во меѓуагрегатниот простор, од каде што по капиларен пат навлегува во самите агрегати. Вишокот на вода лесно се исцедува низ некапиларните пори. Притоа водата не испарува брзо, бидејќи некапиларните меѓумакроагрегатни пори се заситени со водена пара, а капиларните пори поради сферичната форма на агрегатите се допираат само на одделни точки. Директна поврзаност со поволниот воден режим има поволниот тоplotен режим. Водата кај почвите со стабилна зрнеста структура брзо се исцедува и порите не остануваат заситени со вода. Со тоа се намалува тоplotниот капацитет и тоplotиот воздух низ нив полесно пенетрира, така што брзо се загреваат.

Водопропустливоста на почвата е од големо значење за процесот на миграција, и директно влијае на пенетрацијата на арсен и до подземните води, Како макрофизичка особина е последица на досега дефинираните структура и особини на почвата. Бидејќи почвата претставува порозен медиум, за да математички прецизно се дефинира процесот, водопропустливоста апроксимативно може да се разгледувана како процес на филтрација со образување на талог [96]. Брзината на филтрација (водопропустливоста) директно се пресметува од изразот:

$$W_A = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon^3 \cdot d^2}{180 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot L} \quad (5)$$

каде е:

$\Delta P$  - разлика во притисок (погонска сила);

$\varepsilon$  - порозност на талогот (почвата);

$d$  - дијаметар на агрегат;

$\mu$  - вискозитет на течната фаза (водата);

$L$  - дебелина на талогот (почвениот слој).

Волуменот на собраниот филтрат (вода) се определува од следната равенка:

$$V_{\Phi} = V_{B.T} \cdot \frac{\rho_{B.T}}{\rho_{\Phi}} \cdot \left( \frac{x_2}{x_1} - 1 \right) \quad (6)$$

каде е:

$V_{\Phi}$  - волумен на собран филтрат (вода);

$V_{B.T}$  - волумен на влажен талог (почва);

$\rho_{B.T}$  - густина на влажен талог (почва);

$\rho_{\Phi}$  - густина на филтрационаост течност (вода);

$x_1$  - удел на цврста фаза во суспензијата;

$x_2$  - удел на цврста фаза во влажниот талог.

Почвата претставува природен комплексен систем чија што состојба е варијабилна и зависи од многу фактори. Влажнењето и сушењето ја реорганизира основната почвена маса, поради што се пореметува и порозноста. Со сушењето агрегатите се контрахираат и се јавуваат огромен број на фрактури во сите правци, при што се разоруваат. Посилен е ефектот на мрзнењето и одмрзнувањето на водата во почвата. Со мрзнењето водата во порите се шири и врши притисок врз околната маса која се деагрегира на поситни агрегати. Почвените агрегати се разоруваат и под дејство на напонот кој се јавува поради различните степени на бабрење на различните конститутивни минерални фази. Високиот степен на бабрење на глинените честички (иако уделот на монтморилонитот е мал), исто така ја редуцира порозноста на почвата со што се намалува и водопропустливоста. При разорувањето на почвените агрегати се ослободуваат глинените честички кои се диспергираат во почвата и ги затнуваат порите, со што се создава почвена маса со ниска порозност и минимален удел на некапиларни пори, која исто така ја редуцира пенетрацијата на вода и воздух во почвата.

Поради тоа, теоретски пресметаните вредности за водопропустливоста значително отстапуваат од реалните вредности, па затоа реализиран е експеримент за да се определи моменталната водопропустливост на почвата. Целта на експериментот е да се симулираат реални услови при пороен дожд кога има максимален проток на вода. За таа цел употребени се стаклени колони со прецизно дефиниран напречен пресек и волумен  $1000 \text{ cm}^3$ , во кои е поставен столб од почва (слика 65). Различните слоеви од почвата во колоните се поставени по идентичен и квантитативно пропорционален вертикален редослед како на самиот почвен профил. Потоа низ колоните се пропушта дестилирана вода (симулација на дождовна вода). Определена е водопропустливоста и кај двете пробни места само на обработливата почва. Не се очекуваат отстапки кај необработливата почва бидејќи растојанието во однос на обработливата е минимално (околу 30 m).





Слика 65. Колона за определување на водопропустливост

Водопропустливост (пробно место 1.1) =  $83 \text{ l/m}^2$  за 24 h

Водопропустливост (пробно место 2.1) =  $76 \text{ l/m}^2$  за 24 h

Евидентно е дека водопропустливоста кај пробното место 1 е минимално повисока во однос на пробното место 2. Тоа се должи на минимално поголемиот удел на глина во минералошкиот состав, која ја апсорбира водата и бабри, и притоа ја редуцира порозноста со што директно влијае на водопропустливоста на почвата.

Повисоката водопропустливост подразбира и можност за поголема количина на вода во почвата, со што се намалува концентрацијата на As јоните во почвениот раствор. Со тоа се пореметува претходно воспоставената динамичка рамнотежа, и се создаваат услови за миграција на As јоните од цврстата кон течната фаза на почвата. Интензитетот на оваа миграција зависи од содржината на водорастворлив арсен во почвата, поради што потребно е да се дефинира и тој параметар. Бидејќи максимална растворливост на арсен има при поројни дождови во услови на максимална влажност на почвата, за определување на содржината на водорастворлив арсен искористени се почвените (композитни) профили од колоните од кои е определена водопропустливоста, а се добиени со симулација на пороен дожд во времетраење од 24 часа. Почвата од колоните примарно е исушена на собна температура, а потоа и е направена ICP-AES анализа за да се определи содржината на арсен кој останал (водонерастворлив).

Од резултатите во табела 31 евидентно е дека само мал дел од присутниот арсен во почвата е водорастворлив. Компаративно гледано во однос на вкупната содржина на присутен As во почвата до длабочина од 1 метар, водонерастворливи се 92%, односно само околу 8% се водорастворливи. Поконкретно, кај пробно место 1.1 водорастворлив е 7,15%, а кај пробното место 2.2 водорастворлив е само 8,23% од вкупната содржина на арсен. Бидејќи станува збор за вертикален почвен профил составен од пет еднакви длабински слоја, вкупната содржина на арсен е теоретски пресметана. Во табела 32 се дадени резултатите и за останатите тешки метали.

Табела 31. Содржина на вкупен и водонерастворлив As [ppm] во цел почвен профил

Пробно место 1.1		Пробно место 2.1	
ВКУПЕН	ВОДОНЕРАСТВОРЛИВ	ВКУПЕН	ВОДОНЕРАСТВОРЛИВ
15,72	14,60	26,86	24,65

Табела 32. Вкупна и водонерастворлива содржина на тешки метали [ppm] во цел почвен профил

	Пробно место 1.1		Пробно место 2.1	
	ВКУПЕН	ВОДОНЕРАСТВОРЛИВ	ВКУПЕН	ВОДОНЕРАСТВОРЛИВ
B	15,51	14,27	4,99	4,64
Ba	307	288	279	263
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	27,36	25,67	68,68	56,87
Cu	11,48	10,66	22,77	18,83
Li	21,24	19,58	30,89	26,34
Mn	344	326	517	433
Ni	21,16	19,46	61,28	53,94
P	329	305	440	376
Pb	17,87	16,44	23,30	20,67
V	41,96	38,73	76,64	67,44
Zn	49,35	45,32	73,65	66,51

Со досегашните анализи за моменталната состојба на почвата и нејзиниот степен на контаминираност, арсенот се дефинира како конкретен полутант од антропогено потекло со идентификуван извор на загадување. Важно е да се дефинира и механизмот на контаминацијата на почвата за различни временски периоди во корелација со почвените карактеристики на микролокалитетот и изворот на загадување. Согласно резултатите од анализите при моменталниот временски пресек, може да се претпостави механизмот на постепена контаминација на почвата со арсен од нулто време па се до престанокот на влијанието на изворот кога воедно е достигнат и максимумот на степенот на контаминираност на почвата.

Првата количина на арсен во почвата тежнее кон најстабилната негова форма, која од аспект на хемиска термодинамика претставува интензивно атсорбиран (делумно и со хемисорпција) арсен на површината од зрната на минералните почвени конституенти (доминатно глинени честички). Се дефинира како врзан арсен, и мигрира само со носачот.

Со тек на време и донирањето на нови количини, концентрацијата на арсен во почвата расте, при што доаѓа до заситување на слободната површина на минералните зрна кои го атсорбираат арсенот (атсорпционен капацитет). Поради тоа новодонираните количини на арсен со послаб интензитет се атсорбирани од страна на минералните зрна или пак остануваат во почвениот раствор, при што се воспоставува динамичка рамнотежа помеѓу количеството на атсорбирани јони и концентрацијата на слободни јони во почвениот раствор. Динамичката рамнотежа претставува реверзибилен процес каде што постои размената на јони во еквивалентни количини. Рамнотежата лесно може да се наруши со промената на концентрацијата, односно, при повлажни услови се намалува концентрацијата на јони во растворот со што дел од атсорбираните јони може да се повратат во растворот. Оваа количина на арсен се дефинира како слабо врзан арсен која делумно мигрира со носач, а делумно како слободен во почвениот раствор, зависно од условите.

Останатата количина претставува водорастворлив арсен кој мигрира со почвениот раствор.

Растенијата зависно од афинитетот го екстрахираат присутниот арсен во почвениот раствор и ја пореметуваат воспоставената динамичка рамнотежа, со што се создаваат услови за преод на слабо атсорбираниот арсен од површината на минералните зрна во почвениот раствор.

Степенот на мобилност на тешките метали (како и на арсенот) во почвата [97], се дефинира преку индексот на миграција:

$$MI = \sum_{i=1}^n (P/P_T) \cdot d \quad (7)$$

каде е:

i - почвен примерок за анализа;

P - содржина на арсен во примерокот за анализа;

P<sub>T</sub> - сума на содржината на арсен во сите примероци за анализа;

d - длабочина на дефинираниот почвен профил.

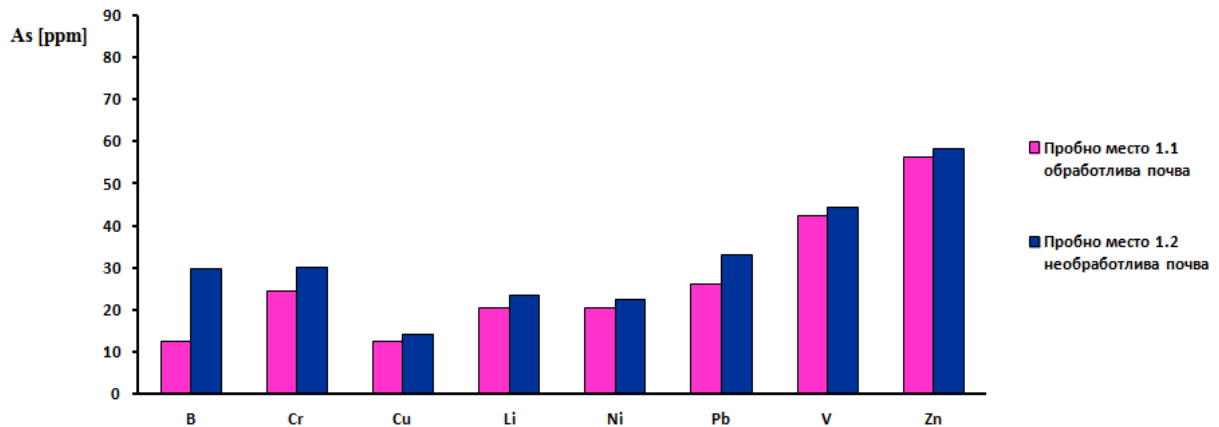
Во нашиот случај дефинираниот индекс на миграција претставува само еден сегмент од вкупната миграција (претходно опишана). Поради мноштвото на параметри кои што влијаат на миграцијата, невозможно е истата да се дефинира со единствен математички израз. Миграцијата може егзактно да се дефинира само преку комплексни и конкретни испитувања на почвениот систем според презентираниот методологија.

Миграцијата на арсенот во почвата зависи од многу фактори и е варијабилна со времето. За прецизно и егзактно да се дефинира потребно е да бидат дефинирани и многу други параметри како: содржината на арсен во почвата, содржината на останатите тешки метали, составот и структурата на почвата, водопропустливоста на почвата, хидролошките услови, итн.

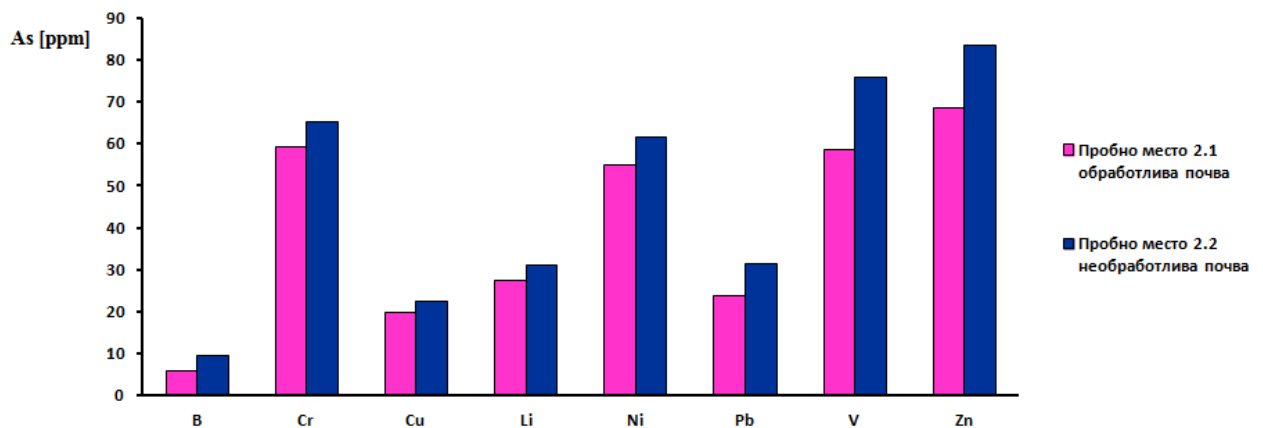
Со оглед на тоа дека изворот (фабриката ОХИС) не работи веќе десетина години и нема донирање на нови количини, растенијата преку екстракцијата на растворливата и делумно слабоврзана но достапна форма, континуирано ја редуцираат вкупната содржина арсен во почвите од контаминираниот микролокалитет. Овој процес е во спротивен правец од претходно опишаниот процесот на постепено контаминирање на почвата. Истиот ќе запре во моментот кога ќе се екстрахира целата количина на водорастворлив и достапен арсен, така што ќе остане арсен само колку што почвата има капацитет да го атсорбира, и кој е во стабилна форма и релативно безбеден.

Претходно констатираното е прикажано на слика 63, каде што е презентирани хистограмот за содржината на арсен во различните длабински зони. Евидентно е дека концентрацијата на арсен во горниот површински слој (0 - 20 cm) е минимално поголема кај необработливата почва во однос на обработливата, поради континуираната екстракција на арсен од страна на растенијата преку кореновиот систем. Тоа е карактеристично за површинскиот слој бидејќи станува збор за обработливи почви на кои што најчесто се засадуваат житни култури (пченица), кои што имаат плиток коренов систем, и истите се отстрануваат од самото место со собитање на културите.

Нормално постојат одредени отстапувања кај останатите тешки метали, зависно од особините на хемискиот елемент и видот на растенијата, т.е нивниот афинитет кон нив. На слика 66 и 67 компаративно се дадени и содржините на тешките метали во обработлива и необработлива почва. За В, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, V и Zn, може да се каже дека се однесуваат слично како As.



Слика 66. Хистограм на содржината на арсен во површинскиот слој (0 - 20 cm) за обработлива и необработлива почва од пробното место 1



Слика 67. Хистограм на содржината на арсен во површинскиот слој (0 - 20 cm) за обработлива и необработлива почва од пробното место 2

#### 4.7.2. СОДРЖИНА НА АРСЕН ВО РАСТЕНИЈА

Со цел да се детерминира содржината на екстрахиран арсен во растенијата, извршена е ICP-AES анализа на различните растителни видови кои што егзистираат на контаминираниот локалитет. Тенденција е да се дефинира афинитетот на растенијата кон достапните форми на арсен, што би претставувал важен показател за евентуалната ремедијација на почвата [98, 99].

Растенијата од обработливата почва циклусно се отстрануваат од почвата (берба), а со нив и екстрахиранот As, со што континуирано се редуцира неговата содржина. Со тоа се пореметува воспоставената рамнотежна состојба

помеѓу достапните и недостапните форми на арсен во почвата, со што се создаваат услови за негова повторна трансформација и миграција. Тоа не е случај со необработливата почва, каде што растенијата не се отстрануваат. Затоа земени се примероци за анализа од растенија само од обработлива почва, од двете пробни места.

Афинетот на растенијата кон арсенот е во корелација со составот на почвата во зоните на кореновиот систем. Затоа за анализа се земени примероци од растенија и со плиток и со длабок коренов систем (слика 68 - 71).

#### Пробно место 1.1

- Пченица (плиток коренов систем)
- Орех (длабок коренов систем)

#### Пробно место 2.1

- Пченица (плиток коренов систем)
- Багрем (длабок коренов систем)

Пченицата има голема распространетост во светот, а тоа се должи пред сè на нејзиниот полиморфизам, односно големиот број на видови, вариетети и сорти. Најзначајни се два типа и тоа: меката пченица *Tr. aestivum L. (vulgare)* и тврда пченица *Tr. Durum Desf.*. Во Македонија доминатна е меката пченица со околу 95 % од вкупно засадените површни со пченица. Во државната листа се регистрирани околу 300 домашни и странски сорти.

Пченицата има жилчест (брадест) коренов систем, чија што главна маса на кореновите жили се наоѓа во ораничниот слој. Се разликуваат два вида на корења: примарни - ембрионални и секундарни - стеблени. Пченицата 'рти со 3 - 5 ембрионални коренчиња, но може и со повеќе. Вообичаено зимската пченица 'рти со 3, а летната со 5 ембрионални коренчиња. Со почетокот на фазата братење започнува и формирањето на секундарните корења. Така секоја нова братимка формира сопствени секундарни корења кои својот максимален пораст го достигнуваат во фазите на класење и цветење. Во текот на развојот на пченицата, на секундарните корења се формираат гранки и влакненца, кои што меѓусебно се испреплетуваат и формираат жилчест или брадест коренов систем. Оптималната температура за растење и зголемување на кореновата маса изнесува 20°C, при што се формираат многу разгранети тенки жили со темна боја. Оптималната влажност за развој на коренот е во границите од 60 - 70 % од полскиот воден капацитет. Исто така и степенот на аерација на почвата влијае на бројот на корења. Недоволната влажност на почвата, како и поголемата содржина на воздух доведува до редуцирање на развојот на коренот што резултира со намален принос [100].

Почвите со повисок степен на збиеност во ораничниот слој, па и по целиот профил, го редуцираат растењето на коренот и способноста за продирање во длабочина. Влијанието на светлината и  $\text{CO}_2$  врз развојот на коренот е индиректно преку надземната маса на растението. Поголемата обезбеденост на растението со нив овозможува развој на помокен коренов систем. Формирањето на мокен и длабок коренов систем директно влијае на висината на приносот на пченицата.

Развојот на коренот е во одредена рамнотежа со развојот на надземниот дел на пченицата, така нивниот однос е во границите од 15 - 30 %.



Слика 68. Пченица  
пробно место 1.1 - обработлива почва



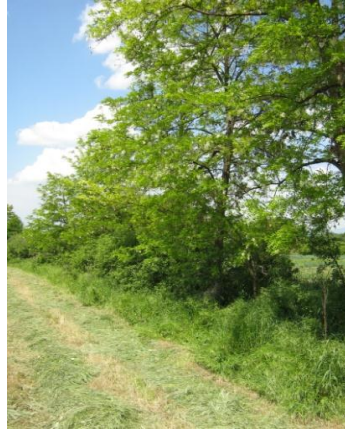
Слика 69. Пченица  
пробно место 2.1- обработлива почва

Орегот припаѓа на фамилијата *Juglandaceae*. Станува збор за разгрането листопадно дрво со висина од 10 - 25 m, кое што достигнува старост повеќе од 300 години. На почетокот кората на дрвото е мазна, а подоцна распукува. Листовите се големи, непарно перести со карактеристичен мирис. Машките цветови се организирани во зеленкасти реси, додека пак женските се развиваат поединечно или во помали групации на врвот од гранчињата. Плодовите созреваат во септември.



Слика 70. Орев, пробно место 1.1 - обработлива почва

Багремот припаѓа на фамилијата *Fabaceae*, голема и распространета фамилија со околу 12000 вида. Бел багем - *Robinia pseudoacacia L.* претставува дрво кое се карактеризира со многу брз раст. Белиот багем преферира длабока, растресита, плодна и песоклива почва. Чест вид е на деградираните шумски површини и свлечишта, а како култивирано растение претежно егзистира и во парковите. Поради многу разгранетиот коренов систем се користи и за спречување на ерозивните процеси.



Слика 71. Багем, пробно место 2.1 - обработлива почва

Пробите од растенијата за анализа се земени во почетокот на месец мај. Тоа е годишен период во кој вегетативниот пораст на повеќето растенија е со висок интензитет, поради што максимално апсорбираат хранливи материи, а исто така и арсен (и други тешки метали) од контаминираната почва. Притоа примероците за анализа претставуваат интегрални проби од надземниот дел на растението, т.е. содржат стебло, лист и плод.

Примероците од растенијата за анализа класично се третирали во процесот на подготовка [85-87].

Растенијата се оставени да се исушат на собна температура во лабораторија (не на директна сончева светлина), во текот на летните месеци јули и август. Потоа истите се регистрирани и спакувани во полиетиленски кеси, за понатамошните испитувања. За определување на содржината на тешки метали користена е ICP-AES методата, поради што потребно е сувите примероци да се разложени и преведени во раствор. Затоа во тефлонски сад, кон претходно измерени 0,5 g од сувиот примерок (на аналитичка вага), се додадени 5 cm<sup>3</sup> концентрирана HNO<sub>3</sub>. Тефлонскиот сад се поставува во карусел, кој пак оди во микробранова печка на температура од 180°C во времетраење од 20 минути. По ладењето содржината се филтрира низ густ филтер, при што филтратот се собира во колба од 25 cm<sup>3</sup>, и се дополнува со дестилирана вода, со што е подготвен за анализа со ICP-AES методата.



Резултатите од анализата на растенијата со ICP - AES методата за количеството на екстрахиран арсен се прикажани во табела 33.

Табела 33. ICP-AES, содржина на арсен во растителни примероци

As [ppm]	Пробно место 1.1		Пробно место 2.1	
	ПЧЕНИЦА	ОРЕВ	ПЧЕНИЦА	БАГРЕМ
	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,35

Од презентираниите резултати евидентно е дека најголема екстрахирана количина на арсен во себе содржи багремот. Поседува солиден афинитет спрема арсенот, поради што се наметнува како потенцијано растение кое би се користело при процесот на евентуалната биоремедијација на контаминираната почва со арсен. Потврдените екстракциони карактеристики на багремот се од особено значење поради фактот што климатските услови во Македонија му овозможуваат идеален развој. Останатите испитани растенија пченица и орев не покажуваат афинитет за екстракција на арсен од почвата. Содржината на арсен во нив е минимална и е под долната детекциона граница на ICP - AES методата, која што важи за софистицирана, прецизна и осетлива метода со низок детекционен праг.

Според литературните податоци најдобри резултати за екстракција на арсен покажува кинескиот папрат - *Pteris vittata*. *Pteris vittata* е повеќегодишно растение кое има силен хабитус со развиен коренов систем. Отпорен е на болести и пестициди и врши голема продукција на биомаса. Има способност за хиперакумулација дури и при ниски концентрации на арсен во почвата. Исто така добар афинитет за екстракција на арсен од почви манифестираат и тревите *Vetiveria zizanioides* и *Vetiveria nemoralis*. Добро виреат во различни типови почви со различен степен на контаминираност.

Поради присуството на тешки метали растението расте и се развива со редуциран интензитет. Растенијата ги апсорбираат само за нив достапните растворливи форми на арсен (и други тешки метали) преку процесот на осмоза. Осмозата се дефинира како дифузија која подразбира размена на материи преку семипермеабилна мембрана. Основна движечка сила за процесот на осмоза е осмотскиот притисок кој се манифестира поради постоењето концентрациски градиент. Поради различната концентрација на растворените материи (арсен) во почвениот раствор и во коренот на растението се одвива процес на дифузија преку клеточна мембрана, се до воспоставување на рамнотежна изотонична состојба при исти концентрации на двете страни од семипермеабилната мембрана.

Во табела 34 дадени се и содржините на останатите тешки метали присутни во испитуваните растенија. Од презентираниите резултати багремот делумно може да се дефинира и како парцијален екстрактор за кадмиум и никел. Оребот манифестира тенденција за екстракција на железо, цинк и бор, а пченицата за бакар и манган од почвата.

Табела 34. ICP-AES, содржина на тешки метали [ppm] во растителни примероци

	Пробно место 1.1		Пробно место 2.1	
	ПЧЕНИЦА	ОРЕВ	ПЧЕНИЦА	БАГРЕМ
Al	112	650	118	471
B	886	1411	918	970
Ba	271	302	340	136
Ca	1684	6993	1540	3466
Cd	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07
Co	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cr	020	026	017	021
Cu	696	146	500	671
Fe	260	734	226	464
K	11181	9319	11374	8513
Li	004	006	002	003
Mg	435	1025	400	655
Mn	252	185	239	113
Na	346	235	366	319
Ni	221	249	171	508
P	1330	1582	1641	1737
Pb	0,68	0,51	0,47	0,49
V	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09
Zn	185	271	181	199

## 4.8. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА ПОТЕНЦИЈАЛНИ МАТЕРИЈАЛИ ЗА РЕМЕДИЈАЦИЈА НА КОНТАМИНИРАНИТЕ ПОЧВИ СО ПАСИВНА ДЕКОНТАМИНАЦИЈА

### 4.8.1. ДИЈАТОМЕЈСКА ЗЕМЈА ОД ЛОКАЛИТЕТОТ СЛАВИШКО ПОЛЕ

Првиот испитуван материјал е дијатомејска земја од локалитетот Славишко поле, кое како некогашна езерска средина од плиоценска старост, има потенцијал за експлоатација на биогени седименти [101].

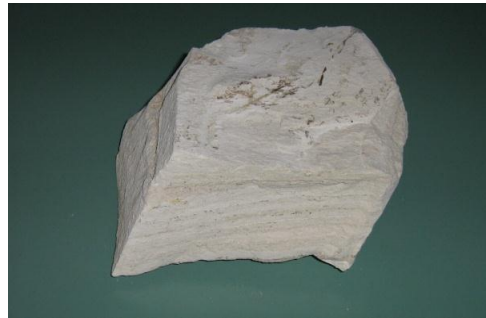
Наведеното лежиште на суровината се наоѓа во крајниот североисток на Р. Македонија, во близина на селото Ветуница, општина Ранковце, како дел од Славишко поле. Од аспект на пошироката геолошка поставеност и географски, микролокалитетот се наоѓа во граничната зона на Кратовско-Злетовската вулканска област со Српско-Македонскиот масив.

Примерокот (слика 73) се карактеризира со бела боја и финозрна структура. Лесно се рони меѓу прсти, при што се добиваат зрна со мали димензии, но груби на допир.



Слика 72. Географска поставеност на лежиштето

Ова укажува дека суровината претставува слабо врзана карпа. Истата лесно апсорбира вода, што наведува на значителна порозност, при што добива сивкасто-бела боја. Потребно е значително време да ја ослободи впиената вода и да ја поврати примарната бела боја. Поради високата порозност примерокот е забележително лесен. Со загревање на 100°C материјалот потемнува, што укажува на присуство на органска материја. Пробата лесно се гребе, без значителен отпор, при што од истата многу лесно се ослободуваат финозрни минерални честички. Пробата се карактеризира и со извесна слоевитост, со промена на бојата во кремкаста до бела, во тенки прослојци со димензии од 1-2 mm. Согласно со наведените макроскопски карактеристики, материјалот може да се дефинира како слабо врзан седимент од силициски карактер - силицит.

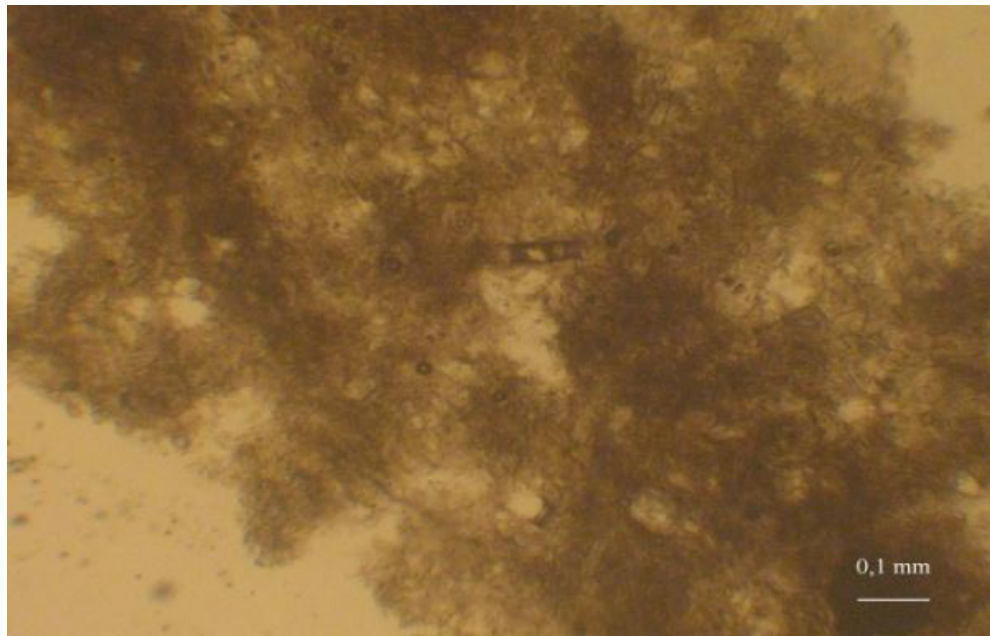


Слика 73. Макроскопски изглед на дијатомејската земја од Славишко поле

Минералошко-петрографските карактеристики на материјалот се реализирани со микроскопски и рендгентски испитувања. Микроскопските испитувања со извршени со трансмисиона поларизациона метода, на микроскопот SM-POL, Leitz-Wetzlar, Germany. Микроскопскиот преглед потврдува дека во препаратот максимално е застапена (преку 95 %) криптокристалестата основна маса. Во наведената маса (веројатно доминантно аморфна) во износ од неколку проценти се сретнуваат, многу fini зрна од кварц и фелдспат со димензии од околу 0,005 - 0,01 mm до околу 0,05 - 0,1 mm. Зрната на кварцот и фелдспатот имаат извесна заобленост. Фелдспатите се карактеризираат со полисинтетски близначки ламели од кисели плагиокласи од албит-олигокласов тип.



Слика 74. Фотографија од оптичка трансмисиона микроскопија - полисинтетски близначки ламели на фелдспатите (бар = 0,1 mm)



Слика 75. Фотографија од оптичка трансмисиона микроскопија - пресек на финозрна дијатомеја инкорпорирана во криптокристалеста основна аморфна опалова маса каде се гледаат зрна на фелдспат и кварц (бар = 0,1 mm)



Слика 76. Фотографија од оптичка трансмисиона микроскопија - спикула од спонголит инкорпорирана во основна криптокристалеста аморфна маса од опал (бар = 0,1 mm) (N+)

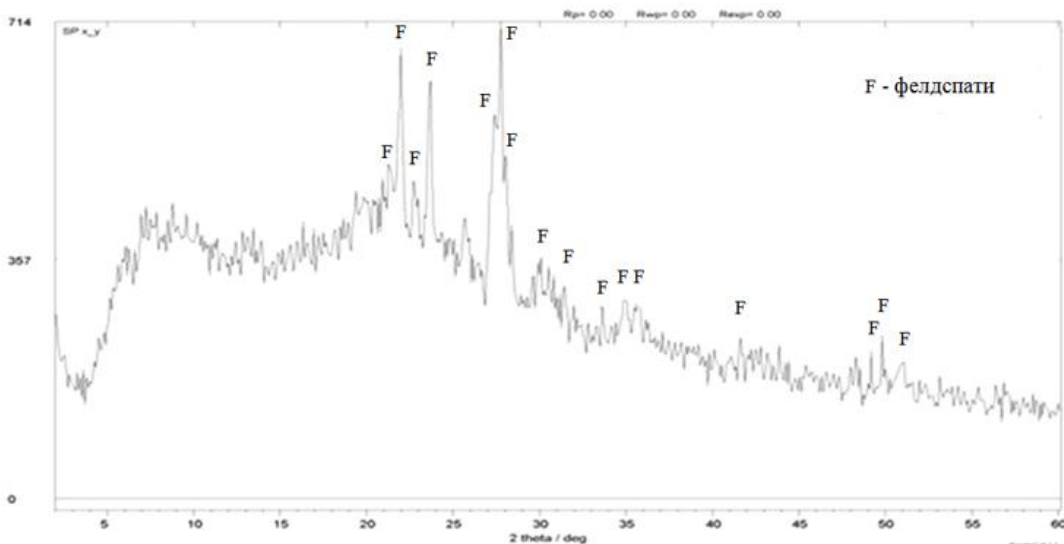
Во основната криптокристалеста маса неретко се сретнуваат и долги (приближно 0,1 mm) стапчиња од алги - дијатомеи (слика 75). Овие стапчиња се карактеризираат со типични издолжени форми.

Некои од стапчињата по својата должина, во средината, се омеѓени со една симетрална линија, па овие реликти потсетуваат на спикубли силицити од типот на спонголити (слика 76).

Структурата на карпата е криптокристалеста до аморфна, додека текстурата е многу слабо слоевита до масивна и хомогена. Врз основа на горенаведеното, се укажува на фактот дека карпата претставува силицит од типот на диатомит и има биогено (фитогено) - седиментно потекло [102-104].

Карпата настанала со таложење (седиментација) на опали од биогено потекло - поранешни плиоценски алги - дијатомеи, кои од езерската средина заради својата егзистенција го екстрахирале силициумот и го вградувале во своите скелети. По изумирањето, овие опалови алги се седиментирале на езерското дно заедно со механички внесените финозрни честички од кварц и фелдспати.

Рендгентските испитувања се реализирани на апаратот DRON-UM1 во БАН, Софија. Рендгентски дифрактограм на материјалот е направен при следните услови: дијапазон на снимање:  $2\theta = 2^\circ - 60^\circ$ ; 30 kV/20 mA; брзина на снимање: 9 импулси/1 s. Интерпретацијата на рендгентскиот дифрактограм е извршена на база на податоци од ICPDS.



Слика 77. Рендгентски дифрактограм на дијатомејската земја од локалитето Славишко поле

Специфичниот облик на дифракционата крива и подигнатиот фон на истата, недвосмислено укажува на голема содржина на аморфна (опалова) супстанца во испитуваната проба. Од дифрактограмот се детерминирани и

фелдспати (F). Во пробата квантитативно многу послабо е манифестиран кварцот (на граница на осетливост на методата). Во регионот помеѓу аглите  $2\theta = 7-13^\circ$ , во дифрактограмот се манифестирани дифракциони линии кои поради нивниот многу слаб интензитет тешко може да се детерминираат. Имено, во наведениот агловен регион се застапени аналитички најосетливите дифракциони максимуми на некои природни зеолити, па за истите би можело да се каже дека се само од хипотетички карактер.

За детерминирање на хемискиот состав на материјалот применета е класична хемиска анализа со алкално топење.

Табела 35. Хемиски состав на дијатомејска земја од Славишко поле (масени %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	з.ж	Σ
72,07	12,09	1,00	2,95	1,41	1,90	2,10	траги	5,76	99,28

Според масениот удел на SiO<sub>2</sub> кој изнесува приближно 72% материјалот може да се класифицира како дијатомит од типот 1 (за 70-80 % SiO<sub>2</sub>), според British Standard Specification (BS 1795:1976).

Од физичките карактеристики на материјалот, определени се: специфична маса, волуменска маса, водовпивање, порозност, како и специфична површина на фракцијата (3 - 5 mm). Резултатите од испитувањата се презентирани во табела 36.

Табела 36. Физички карактеристики на дијатомејската земја од Славишко поле

Специфична маса [g/cm <sup>3</sup> ]	2,355	
Волуменска маса [g/cm <sup>3</sup> ]	0,928	
Водовпивање [%]	50,20	
Порозност [%]	отворена	46,59
	затворена	13,99
	вкупна	60,58
Специфична површина [m <sup>2</sup> /g] фракција (3 - 5 mm)	65,73	

Според извршените испитувања на природната суровина од локалитетот во Славишко поле и презентираниите резултати, може да се констатира дека се работи за седиментна силицитна карпа од доминантно биогено потекло од типот на дијатомит.

#### 4.8.2. ТРЕПЕЛ ОД ЛОКАЛИТЕТОТ СУВОДОЛ, БИТОЛА

Географската местоположба на локалитетот е во близина на селата Суводол и Брод-Гнеотино, околу 15 km источно од Битола, во реонот на Селечка планина [105,106]. При ископување на јаглен за потребите на РЕК Битола сегмент од раскривката слој од трепел [107].



Слика 78. Географска местоположба на локалитетот

Материјалот претставува седиментна карпа од биогено потекло доминантно составена од опал, а како примеси со минимален удел содржи и кварц, фелдспати, илити, хлорити итн.

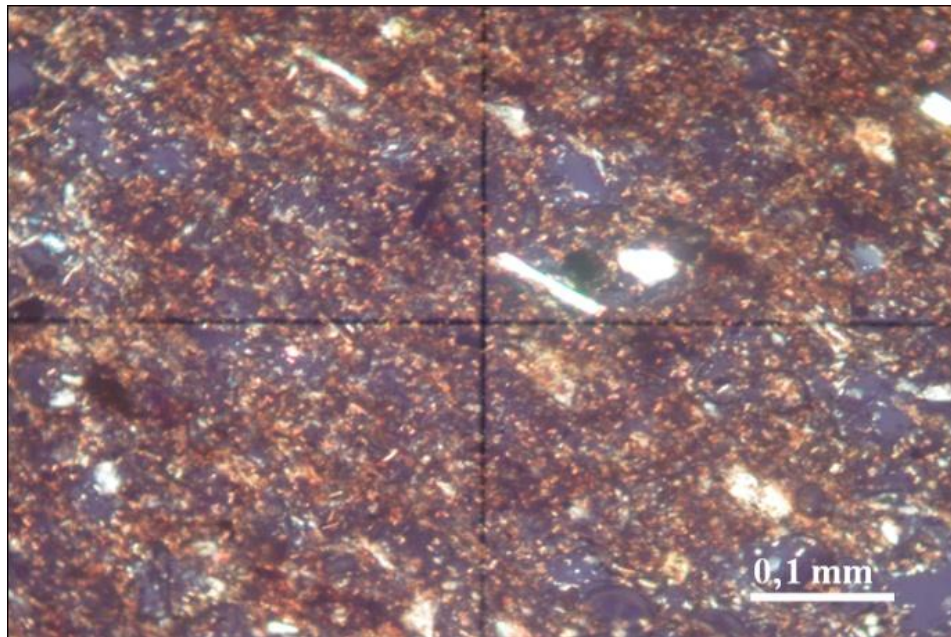
Има сивкаста до сивкасто-бела боја. Лесен е што укажува на висока порозност, па во контекст на тоа и лесно апсорбира вода. Доста е мек (1-2 Mohs), па затоа материјалот лесно се гребе, без значителен отпор. Се карактеризира со суперфина зрнеста структура. Сето ова наведува на фактот дека суровината претставува слабо врзана карпа.



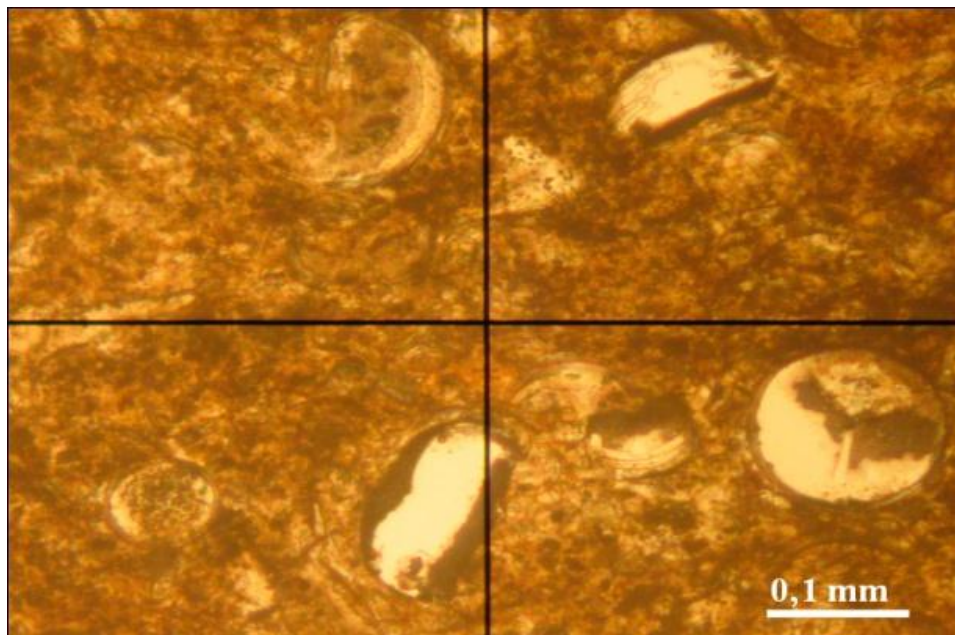
Слика 79. Макроскопски изглед на трепелот од Суводол

Минералошко-петрографските карактеристики на материјалот се дефинирани со микроскопски и рендгентски испитувања. Микроскопските испитувања (трансмисиона поларизациона метода) се реализирани на микроскоп тип SM-POL, Leitz-Westlar, Germany.

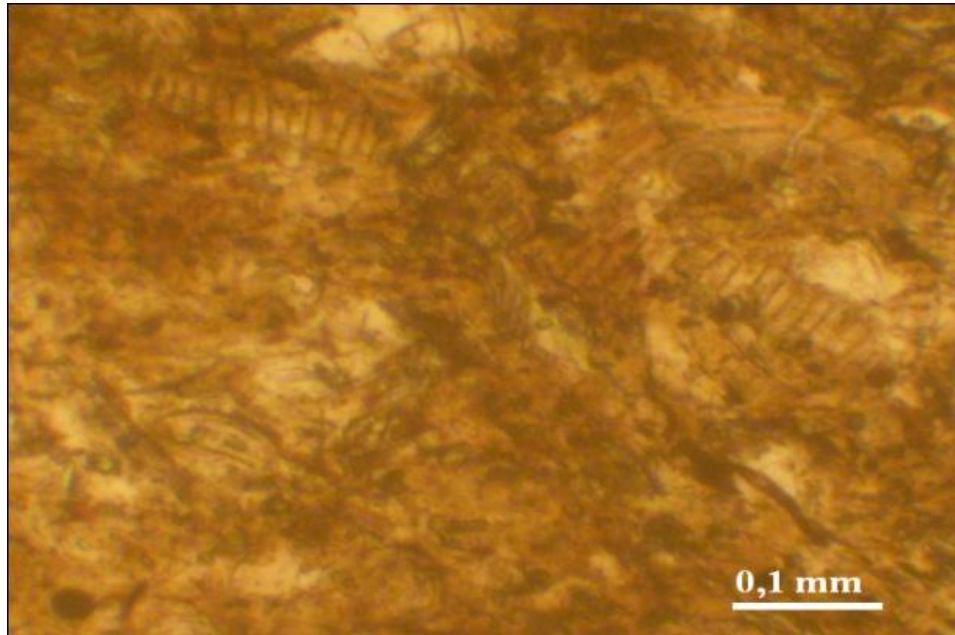




Слика 80. Фотографија од оптичка трансмисиона микроскопија - суперфини зрна од кварц, фелдспати, илити, хлорити инкорпорирани во основна опалова маса од биогено потекло (бар = 0,1 mm)



Слика 81. Фотографија од оптичка трансмисиона микроскопија - изотропни структури на трепел составени од глобули на опал (бар = 0,1 mm)



Слика 82. Фотографија од оптичка трансмисиона микроскопија - ретки реликти од алги дијатомеи (бар = 0,1 mm)

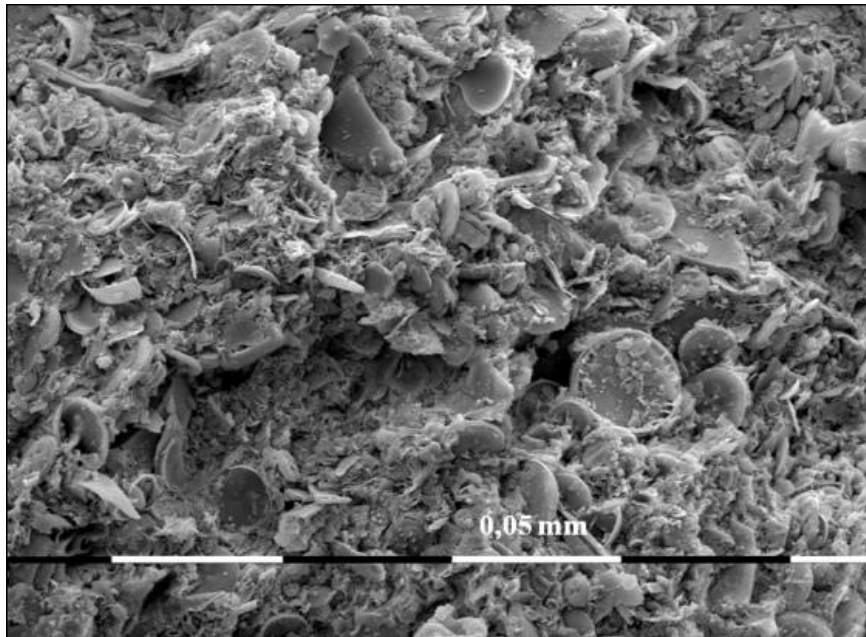
Од микроскопскиот преглед се гледа дека во материјалот доминантно е застапена микро-криптокристалеста основна опалова маса, низ која се диспергирани суперфини зрна од кварц, фелдспати, илити, хлорити итн.

Во материјалот е застапен опал со глобуларна изотропна структура, а текстурата е масивно хомогена. Во одредени секции се сретнуваат фрагментирани глобуларни структури на опал (од растително потекло) со дијаметар од 0,05 - 0,1 mm (слика 81). На слика 82, се прикажани реликти од алги дијатомеи кои ретко се сретнуваат. Исто така евидентирани се и многу ретки биогени фрагменти од фитогено потекло со влакнеста форма (потсетуваат на корења), и недефиниран карактер.

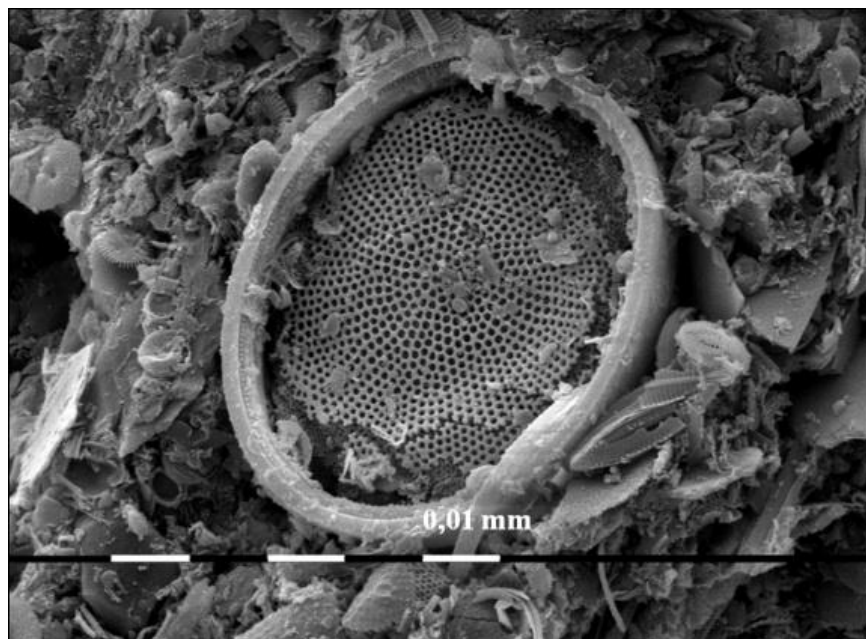
За да се потврди биогениот карактер на глобуларните структури и погзактно да се дефинира порозноста, направени се SEM- анализи. На SEM фотографиите (слика 83 и 84) се гледаат целосни и фрагментирани глобули од алги дијатомеи.

Рендгентските испитувања се реализирани на апаратот DRON-UM1 во БАН, Софија. На материјалот е направен рентгенски дифрактограм при следните услови: дијапазон на снимање:  $2\theta = 2^\circ - 60^\circ$ ; 30 kV/20 mA; брзина на снимање: 9 импулси/1 s. Интерпретацијата на рентгенскиот дифрактограм е извршена на база на податоци од ICPDS.

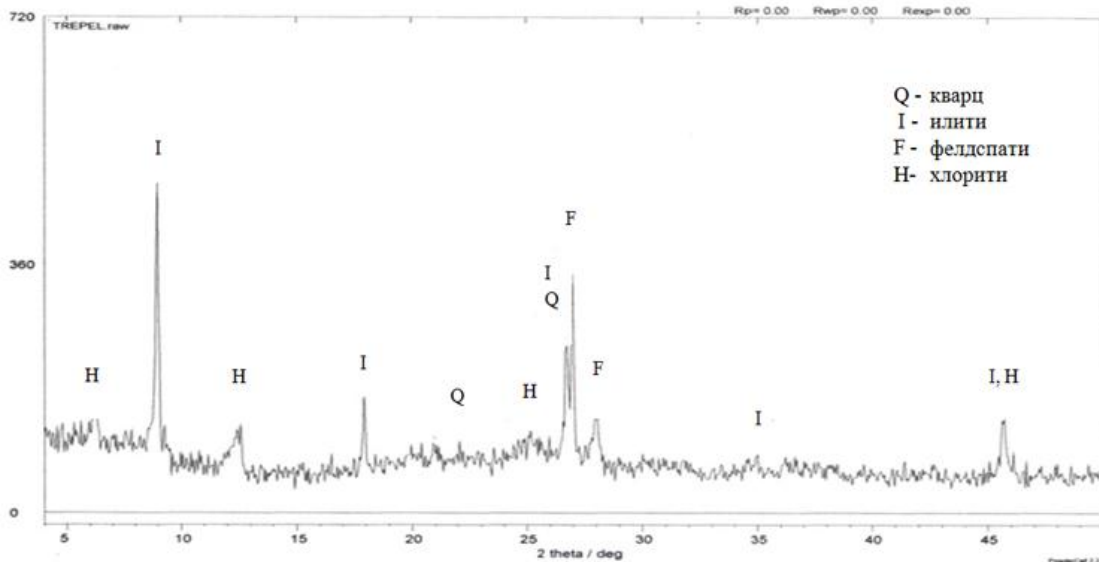
Од дифрактограмот се детерминирани следните минерални кристални фази: кварц, илит - хидролискусунски структурен тип, фелдспати и хлорити.



Слика 83. SEM фотографија - основна трепелова маса со примеси на глобули опал од биогено потекло (бар = 0,05 mm)



Слика 84. SEM фотографија - *Arachonoidiscus orantus*, микрофосил со карактеристична глобуларна форма (бар = 0,01 mm)



Слика 85. Рендгентски дифрактограм на трепелот од локалитетот Суводол

Хемискиот состав на материјалот е определен со класична хемиска анализа со алкално топење. Резултатите се прикажани во табела 36.

Масените удели на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  како и загубата на жарење евидентно индицираат на детерминираниите минерални фази во материјалот: опал, илит, кварц, фелдспати и хлорити. Сумата на алкални оксиди ( $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ) од 2,53% се компатибилни со околу 16% масен удел на фелдспати во трепелот. Детерминираниите  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,57\%$  и  $\text{MgO} = 2,16\%$  кореспондираат со детерминираниите хлорити (XRD анализа). Уделот на  $\text{CaO} = 2,60\%$  индицира дека детерминираниите плагиокласи се од албит - олигокласов тип.

Табела 37. Хемиски состав на трепелот од Суводол (масени %)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	з.ж	$\Sigma$
60,50	12,75	6,57	2,60	2,16	1,60	0,93	0,95	12,19	99,80

Табела 38. Физички карактеристики на трепелот од Суводол

Специфична маса [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]		2,413
Волуменска маса [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]		0,658
Водовпивање [%]		89,35
Порозност [%]	отворена	56,48
	затворена	15,05
	вкупна	71,53
Специфична површина [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] фракција (3 - 5 mm)		72,34

### 4.8.3. ЕКСТРАКЦИЈА НА ВОДОРАСТВОРЛИВ АРСЕН ОД ПОЧВЕНИТЕ ПРИМЕРОЦИ

При изработката на докторската дисертација посочени се две суровини како потенцијални материјали за ремедијација на контаминираниите почви од дефинираниот локалитет И-СИ-ЈИ околу ОХИС, со пасивна деконтаминација.

За да се дефинира нивниот афинитет спрема арсенот и останатите тешки метали, направен е советен експеримент. Во колоните кои претходно се користеа за определување на водопропустливоста и водорастворливоста на арсеновите соединенија, сега повторно се поставени слоеви од почва по идентичен и квантитативно пропорционален вертикален редослед како на самиот почвен профил. Почвениот столб има вкупна маса од 1 kg, односно по точно 200 g од секој длабински слој. Анализите се работени само за пробното место 2.1. каде што има повисок удел на водорастворлив As.

Материјалите при процесот на ремедијација арсенот го екстрахираат од почвениот раствор, па затоа низ колоните се пропушта дестилирана вода. Бидејќи арсенот има максимална растворливост при заситеност на почвата со вода, се симулираат реални услови при пороен дожд во времетраење од 24 часа. Водата која што ќе помине низ почвата, потоа се пропушта да помине и низ слој од трепел т.е. дијатомејска земја, поставени во иста таква колона. Димензионата фракција на зрната е (3 - 5 mm), а вкупната маса која е поставена во колоната изнесува 200 g.

Потоа со ICP - AES анализа се определува содржината на арсен во материјалот. За да може да се дефинира ефикасноста на материјалите, потребно е да се направи и ICP - AES анализа и пред контаминирањето.

Табела 39. Содржина на As [ppm] пред и после контаминација

As [ppm]	ТРЕПЕЛ		ДИЈАТОМЕЈСКА ЗЕМЈА	
	ПРЕД	ПОСЛЕ	ПРЕД	ПОСЛЕ
	5,78	7,02	7,10	8,64

Бидејќи е дефинирана масата на почвата, а од претходно се знаат водопропустливоста на почвата и водорастворливоста на арсенот, може да се пресмета содржината на арсен во водата која што се пропушта да помине преку точно определена количина на материјал. Со тоа се создаваат услови теоретски да се определи уделот на екстрахиран арсен. За трепелот тој изнесува 56 %, а за дијатомејската земја 72 %.

Табела 40. Содржина на тешки метали [ppm] пред и после контаминација

	ТРЕПЕЛ		ДИЈАТОМЕЈСКА ЗЕМЈА	
	ПРЕД	ПОСЛЕ	ПРЕД	ПОСЛЕ
B	14,64	14,89	23,86	24,13
Ba	193	211	337	351
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	27,31	31,83	8,96	12,24
Cu	40,27	41,43	25,10	26,56
Li	18,32	20,24	4,71	6,23
Mn	495	529	233	258
Ni	39,32	42,61	3,83	7,96
P	782	803	520	553
Pb	15,30	16,49	33,93	35,46
V	60,03	64,86	49,80	54,34
Zn	78,58	82,12	79,58	84,26

Според резултатите добиени од ICP-AES анализите, како и според претходно дефинираните физичките карактеристики, хемиски и менералошки состав, може да се констатира позитивното влијание на материјалите во третманот на почви од аспект на регулатор на порозитетот, регулатор на акумулативниот капацитет на влага во почвата, како и потенцијалот за капацитетот на катјонска измена (СЕС). Дијатомејската земја од Славишко поле и трепелот од Суводол, даваат позитивни резултати во процесите на пасивна деконтаминација на почва контаминирана со арсен. Наведените материјали би биле поефикасни со примена на селективни сепарирани гранулометриски фракции.

## 5. ЗАКЛУЧОК

Врз база на сите извршени анализи, изведени експерименти и согледување на резултатите, како заклучок може да се констатира следното:

- Во избраниот локалитет, И-СИ-ЈИ од фабриката ОХИС, констатирано е покачено ниво на контаминираност на почвата со арсен. Истата количина е од антропогено потекло, конкретно, од технолошкиот процес на производство на пестициди на база на арсен како активна компонента.

- Присуството на арсен во почвата е детектирано во почвен профил од еден метар, на секои 20 cm, земени како интегрални почвени проби за анализа.

- Вредностите на арсен во сите длабински слоеви се од ист ред на големини, што укажува на релативно слободна миграција на арсенот по вертикала, како и на можноста арсенот да премине во подземните води. Вредностите за присутен арсен варираат, па така, во различни периоди и хидролошки состојби, различно рН и различна температура, арсенот ја менува вредноста во секоја просторна точка од почвената маса, што значи дека системот е во постојано менување на рамнотежата, односно во динамичка потрага по рамнотежа.

- Промената на концентрацијата на арсенот во секоја испитувана точка е последица на комплексната миграција на арсенот, базирана на повеќе фактори: структура на почвата (порозност, минералоски состав, површински карактеристики на зрната од различните минерални фази, нивната специфична површина итн.), хидролошката состојба (состојбата на почвениот раствор), годишното време, (односно, вегетативниот период на културите кои растат природно во рамките на локалитетот) итн.

- За дефинирање на медиумот, односно почвата која е цел на истражувањето, направени се комплексни испитувања со повеќе инструментални методи (силикатна хемиска анализа, минералоска-рентгенска анализа, инфрацрвена анализа, индуктивна спрегната плазма со атомска спектроскопија, гранулометричка анализа, итн.) за да се овозможи согледување на најважните фактори кои ја дефинираат миграцијата на арсенот и другите микроелементи.

- Докажани се доминантните минерални фази: глина - хидролискунски илит, кварц, Na и K - фелдспати и калцит. Дефинирани се нивните површински карактеристики, при што како основен носител на процесот на атсорпција и хемисорпција на арсенот се издвојува глината. Исто така, дефинирана е и порозноста на почвата, која претставува основен предуслов за физичка миграција на врзаниот арсен, преку дифузија на глинените честички низ порите на покрупните конституенти (кварцот и фелдспатот), за што е поставена релација меѓу димензијата на партикулатите и димензијата на порите кои ги креираат во структура на грозд.

- Врзаната количина на арсен мигрира само со носач (доминантно глинените честички). Слабо врзаната количина на арсен во одредени услови мигрира со носач, а делумно и како слободна во почвениот раствор, зависно од хидролошките услови, рН, температурата итн. Оваа количина повремено е достапна за растенијата, а повремено не, зависно од тоа дали при соодветните услови се наоѓа во асоцијација со глината или е во почвениот раствор. Растворениот квантум на арсен е секогаш слободен и достапен. Третата количина на арсен (растворливиот) постепено се редуцира и тежнее кон нула, поради фактот што растенијата (без оглед на видот или интензитетот на екстракција) континуирано ја извлекуваат од почвата, а донацијата на арсенот е прекината (околу една деценија).

- Селективноста на екстракција на арсен од почвата е докажана со анализа на неколку растителни видови од испитуваниот локалитет, при што е забележан значаен афинитет на багремот кон арсенот, а незначаен или минимален, кај пченицата и оревот.

- Испитани се физичко-хемиските и минералошко-петрографските карактеристики на две неметални суровини од Р. Македонија, чија доминантна содржина ја претставуваат дијатомеите, поточно трепел од раскривката на рудникот за јаглен Суводол, Битола, како и на дијатомеската земја од Славишко поле, од непосредната околина на Кратовско - Злетовската вулканска област. Афинитетот кон арсенот на овие две суровини е докажан експериментално и истите може да се посочат како одлични пасивни деконтаминатори на почвата, кои растворливата фаза на арсенот ќе ја трансформираат во врзана и недостапна за растенијата.

- Генерално, за секоја почва која е антропогено контаминирана со арсен, потребно е да се направи детална карактеризација на истата и да се согледаат условите за миграција според наведената методологија, а посредно да се посочат и можностите за ревитализација.



## 6. ЛИТЕРАТУРА

1. С. Јанчев, С. Богоевски, Н. Столиќ, Е. Петрушев, Н. Димов, Д. Павлов, Прва фаза на геохемиски мониторинг за тешки токсични метали и изработка на геохемиски атлас за почвите во градот Скопје и неговата околина, ТМФ, Скопје 2007.
2. С. Јанчев, С. Богоевски, Н. Столиќ, Е. Петрушев, Н. Димов, Д. Павлов, Завршен извештај за спроведување на втората фаза на геохемиски мониторинг за тешки токсични метали и изработка на геохемиски атлас за почвите во градот Скопје и неговата околина, ТМФ, Скопје 2009.
3. С. Јанчев, С. Богоевски, Н. Столиќ, Е. Петрушев, Н. Димов, Д. Павлов, Б. Бошковски, Завршен извештај за спроведување на втората фаза на геохемиски мониторинг за тешки токсични метали и изработка на геохемиски атлас за почвите во градот Скопје и неговата околина, ТМФ, Скопје 2010.
4. S.Jancev, S.Bogoevski, V.Bliznakovska, Results of the preliminary regional eco-geochemical mapping of the agricultural soil samples from the Skopje city area, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 11 (2010) 854-865.
5. J. Stajkovic, B. Amidžić, J. Biočanin, Pesticidi i izvori загаđenja u životnoj sredini i značaj remedijacije u sanaciji kontaminacije, 1<sup>st</sup> International conference "Ecological Safety in Post-modern Environment", Banja Luka, (2009).
6. Lead arsenate EPA Pesticide, 1986, <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/fenitrothion-methylpara/lead-arsenate/insect-prof-leadars.html>.
7. E. Codling, Environmental impact and remediation of residual lead and arsenic pesticides in soil, *Pesticides in the Modern World - Risk and Benefits*, 2011, <http://www.intechopen.com/books>.
8. M.A.C.S. Jayasumana, P.A. Paranagama, M. Amarasinghe, S.I. Fonseca, D.V.K. Wijekoon, Presence of arsenic in pesticides used in Sri Lanka, 2011, <http://www.lankaweb.com>.
9. М. Постоловски, Ф. Пејчиновски, Т. Костов, Р. Накова, Преглед на пестицидите регистрирани во Република Македонија, Министерство за земјоделство, шумарство и водостопанство и Здружението за заштита на растенијата на Република Македонија, Скопје, 2000.

10. E. Smith, R. Naidu, A.M. Alston, Arsenic in the soil environment: A review, *Advances in Agronomy*, 64 (1998) 149-195.
11. M. Leermakers, W. Baeyens, M. De Gieter, B. Smedts, C. Meert, H.C. De Bisshop, R. Morabito, P. Quevauviller, Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and Validation, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol 25, No. 1, (2006),
12. Arsenic ecotoxicity in soils, Finnish environment Institute, Espoo 2007.
13. S.G. Manyes, G. Jiménez, A. Pedró, R. Rubio, G. Rauret, Arsenic speciation in contaminated soils, *Talanta*, 58 (2002) 97-109.
14. M. Cheng, Arsenic background concentrations in Florida, USA surface soils: Determination and interpretation, *Environmental Forensics*, 2 (2001) 117-126.
15. Ѓ. Филиповски, Педологија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1993.
16. K. Panishkan, M. Areekijserree, N. sanmanee, K. Swangjang, Soil classification based on their chemical composition using principal component analysis, *Environment Asia*, 3 (2010) 47-52.
17. S. Nenadović, M. Nenedović, Lj. Kljajević, V. Pavlović, A. Đorđević, B. Matović, Structure and composition of soils, *Processing and Application of Ceramics*, 4 (2010) 259-263.
18. S. Larsen, A.E. Widdowson, Chemical composition of soil solution, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 19 (1968) 693-695.
19. W. Spsychalsky, B. Walna, I. Kurzyca, Chemical composition of soil solutions from forest lands under antropogenic pressure: comparing two extract recovery methods, *Polish Journal of Environmental Studies*, 17 (2008) 389-395.
20. D.C. Edmeades, D.M. Wheeler, O.E. Clinton, The chemical composition and ionic strenght of soil solutions from New Zealand topsoils, *Australian Journal of Soil Research*, 23 (1985) 151-165.
21. B. Usowicz, Statistical-physical model of thermal conductivity in soil, *Polish Journal of Soil Science*, 25 (1992) 25-34.
22. H.T. Kim, Environmental soil science, University of Georgia, 2000.
23. H.J. Bowen, Environmental chemistry of elements. Asad. Press, London, 1979.
24. A. Wild, Soils and the enviromental, Cambridge University, Cambridge, 1993.

25. Ѓ. Филиповски, Деградација на почвите, Македонска академија на науките и уметностите, Скопје, 2003.
26. В. Бошевска, Општа и неорганска хемија, Технолошко-Металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 1995.
27. Н.Н. Гринвуд, А. Ерншо, Хемија на елементите, Просветно дело, Скопје, 2009.
28. S.A. Wasay, W. Parker, P.J. Van Geel, S.Barrington, S. Tokunaga, Arsenic pollution of a loam soil: Retention form and Decontamination, *Journal of Soil Contamination*, 9 (2000) 51-64.
29. Y. Li, D.J. Rona, R.C. James, In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: An experimental study, Laerence Berkeley Nationa Laboratory, 2007, <https://escholarship.org/uc/item/1n41p3kr>.
30. A.O. Fayiga, Phytoremediation of arsenic-contaminated soil and grounwater, Doctor dissertation, University of Florida, 2005.
31. V. Campos, M.A.F. Pires, Phytoremoval of Arsenic from Soil, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35 (2004) 2137-2146.
32. W. Zhang, Y. Cai, C. Tu, L.Q. Ma, Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant, *The Sciense of the Total Environment*, 300 (2002) 167-177.
33. G.M. Kertulis-Tartar, Arsenic hyperaccumulation by *Pteris vittata* L. and its potential for phytoremediation of arsenic-contaminated soils, Doctor dissertation, University of Florida, 2005.
34. Q.E. Xie, X.L. Yan, X.Y. Liao, X. Li, The Arsenic Hyperaccumulator Fern *Pteris vittata* L., *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 8488-8495.
35. M.I.S. Gonzaga, J.A.G. Santos, L.Q. Ma, Phytoextraction by arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. from six arsenic-contaminated soils: Repeated harvests and arsenic redistribution, *Environmental Pollution*, 154 (2008) 212-218.
36. N. Singh, L.Q. Ma, Arsenic speciation, and anrsenic and phosphate distribution in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and non hyperaccumulator *Pteris ensiformis* L., *Environmental Pollution*, 141 (2006) 238-246.
37. N. Roongtanakiat, Vetiver Phytoremediation for heavy Metal Decontamination, *Technical Bulletin*, Faculty of Science, Kasetsart University Bankog, (2009).

38. S.K. Singh, A.A. Juwarkar, S. Kumar, J. Meshram, M. Fan, Effect of amendment on phytoextraction of arsenic by *Vetiveria zizaniodes* from soil, *International Journal of Environment Science and Technology*, 4 (2007) 339-344.
39. G. Hao, Y. Yin, L. Fangfang, Y. Sen, A. Jiangyong, F. Yun, Removal of Arsenic and lead from soils contaminated with coal gangue using *Vetiveria zizaniodes*, *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 29 (2015) 47-61.
40. T. Srisatit, T. Kosakul, D. Dhitivara, Efficiency of Arsenic removal from soil by *Vetiveria zizaniodes* (Linn.) Nash and *Vetiveria nemoralis* (Balansa) A. Camus, *Science Asia*, 29 (2009) 291-296.
41. S. Jančev, S. Bogoevski, B. Boškovski, B. Bliznakovska, Statistical parameters on the content of arsenic of anthropogenic origin in the Skopje region soil, I International Conference "Ecology of urban areas 2011", Zrenjanin, Srbija, September (2011), 484 - 492.
42. S. Jančev, S. Bogoevski, B. Boškovski, M. Kochubovski, N. Stolic, E. Petrusev, Distribution of As in the top soil samples around the D. Lisice, G. Lisice, Dracevo, Ognjanci villages from the Skopje field territory, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 15 (2014) 1902-1908.
43. A. Лазаревски, Климата во Македонија, Култура, Скопје, 1993.
44. N. Dumurdzanov, T. Serafimovski, Evolution of the Neogene-Pleistocene Basins of Macedonia, *Geological Society of America Digital Map and Chart Series*, 1 (2004) 1-20.
45. T.W. Huang, Petrologija, Savremena administracija, Beograd, 1967.
46. Б. Банушев, Практическа петрографија, Вано Нетков, Софија, 2006.
47. И. Костов, Минералогия, Наука и изкуство, Софија, 1973.
48. B.J. Mason, Preparation of Soil Sampling, Protocols: Sampling, Techniques and Strategies, EPA/600/R-92/128, 1992.
49. A.T. Miesh, Methods of sampling, laboratory Analysis and statistical reduction of data, Geochemical Survey of Missouri, 1976.
50. S. Nenadović, Lj. Kljajević, M. Nenedović, M. Milanović, S. Marković, V. Pavlović, Physico-chemical soil analysis of Rudovci region, *Geonauka*, Vol. 1, No. 2, (2013),
51. J.F. Mata, R.R. da Silva, M.P.F. Fontes, E.A.L. erasmo, V.L.D.S. Farias, Mineralogical, granulometrical, and chemical analysis, in soils of ecotones of the southwest of Tocantins, *Braslian Journal of Applied Technology for Agricultural Science*, 4 (2011) 152-175.

52. Đura Lešić, Stevan Marković, Priprema mineralnih surovina, Građevinska knjiga, Beograd, 1968.
53. J. Stockham, E. Fochtman, Partical Size Analysis, Ann Arbor Science, Michigan, 1978.
54. B.I. Balykov, Granulometric composition of soil and its connection with standard distributions, *Power Technology and Engineering*, 36 (2002) 289-294.
55. Dušan Izvonar, Instrumentalne metode u keramici, Viša tehnološka škola za nemetale, Aranđelovac, 2000.
56. V.S. Shrivastava, X-ray diffraction and mineralogical study of soil: a review, *Journal of Applied Chemical Research*, 9 (2000) 41-51.
57. D.S. Sonawane, V.S. Shrivastava, X-ray diffraction and mineralogical study of Coastal soils and sediments, *Asian Journal of Chemistry*, 17 (2005) 499-505.
58. D. Righi, F. Elsass, Characterization of soil clay minerals: Decomposition of X-ray difraction diagrams and high-resolution electron microscopy, *Clays and Clay minerals*, 44 (1996) 791-800.
59. S. Battaglia, L. Leoni, Quantitative X-ray diffraction analysis of alkali feldspars, *Societa Italiana di Mineralogia*, 35 (1979) 91-100.
60. M. Kahle, M. Kleber, R. Jahn, Review of XRD - based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suittability of mineral intensity factors.
61. С. Зафировски, Б. Павловски, П. Сапунов, Прирачник за неметални суровини и производи со методи за нивно испитување, Технолошко-Металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 1974.
62. Б. Бошковски, Следење на релацијата генеза-структура-особини на белиот опализиран туф од локалитетот Стрмош, Магистерски труд, Технолошко-Металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 2010.
63. П. Сапунов, С. Зафировски, Прирачник за хемиско-технолошко сметање во неметалната индустрија, Технолошко-Металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 1969.
64. L.S. Galvão, A.R. Formaggio, E.G. Couto, D.A. Roberts, Relationship between mineralogical and chemical composition of tropical soils and topography from hyperspectral remote sensing data, *Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 63 (2008) 259-271.

65. R. Houssa, J.C. Pion, H. Yésou, Effects of granulometric and mineralogical composition on spectral reflectance of soil in Sahelian area, *Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 51 (1996) 284-298.
66. Љ. Арсов, Методи на испитување на органски соединенија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 1994.
67. L. Raphael, Application of FTIR spectroscopy to agricultural soils analysis, 2011, <http://www.intechopen.com/books>.
68. P. Rajesh, S.J. Vedhagiri, V. Ramasamy, FTIR charakterisation of minerals in charnockite rocks of Kalrayan Hills, India, *Archives of Physics Research*, 4 (2013), 5-13.
69. J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31 (2003) 1-10.
70. M. Maček, A. Mauko, A. Mladenović, B. Majes, A. Petkovšek, A comparison of methods used to characterize the soil specific surface area of clays, *Applied Clay Science*, 83 (2013) 144-152.
71. Д. Буревски, Феномени на меѓуфазни граници, (интерна скрипта), Технолошко -Металуршки факултет, Скопје, 2000.
72. S. Ersahin, H. Gunal, T. Kutlu, B. Yetgin, S. Coban, Estimating specific surface area and cation exchange capacity in soils using fractal dimension of particle-size distribution, *Geoderma*, 136 (2006) 588-597.
73. E. Paterson, specific surface area and pore structure of allophanic soil clays, *Clay Minerals*, 12 (1977) 1.
74. C. Moor, T. Lymberopoulou, V.J. Dietrich, Determination of heavy metals in soils, sediments and Geological materials by ICP-AES and ICP-MS, *Mikrochimica Acta*, 136 (2001) 123-128.
75. R.C. Fierăscu, I. Dumitriu, V. Munteanu, Monitoring of soils charged with heavy metals, *Analele Universităţii din Bucureşti - Chimie*, 1 (2007) 87-92.
76. K. Tahar, B. Keltoum, Effects of heavy metals pollution in soil and plant in the industrial area West Algeria, *Journal of the Korean Chemical Society*, 55 (2011) 1018-1023.

77. J.R. Dean, Practical inductively coupled plasma spectroscopy, Wiley, 2005.
78. S.J. Hill, Inductively coupled plasma spectrometry and its applications, Blackwell Publishing Ltd, 2007.
79. L.H. Lajunen, P. Peramaki, Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
80. D. Velimirović, Optimizacija, validizacija i primena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima, Doktorska disertacija, Prirodno-Matematički fakultet Niš, 2013.
81. R.J. Rago, G. Breland, Evaluation of Inductively Coupled Plasma (ICP) false positives for Arsenic and trace metals analysis in coal ash and coal ash media, *Proceedings of the World of Coal Ash Conference* (2011).
82. P. Niedzielski, M. Siepak, Analytical methods for determining arsenic, antimony and selenium in environmental samples, *Polish Journal of Environmental Studies*, 12 (2003) 653-667.
83. M. Morita, J.S. Edmonds, Determination of arsenic species in environmental and biological samples, *Pure & Applied Chemistry*, 64 (1992) 575-590.
84. K.A. Hudson-Edwards, S.L. Houghton, A. Osborn, Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments, *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2004) 745-752.
85. К. Бачева, Дистрибуција на тешки метали во примероци од животната средина во околината на рудникот Алшар, Природно-математички факултет, Институт за хемија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 2013.
86. З. Панчевски, Дистрибуција на тешки метали во примероци од животната средина во Велес и неговата околина, Природно-математички факултет, Институт за хемија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 2014.
87. Б. Јордановска Шишковска, Проушување на влијанието на некои почвени карактеристики врз содржината на тешките метали во тутунот произведен во Република Македонија, Природно-математички факултет, Институт за хемија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 2014.
88. Б. Балабанова, Литогено и антропогено влијание на дистрибуцијата на различни хемиски елементи во почвите и воздухот во регионот на сливот на реката Брегалница, Природно-математички факултет, Институт за хемија, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 2014.

89. J.O.Okonkwo, Arsenic Status and distribution in soils at Disused Cattle Dip in South Africa, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79 (2007) 380-383.
90. W. Luo, Y. Lu, G. Wang, Y. Shi, T. Wang, J.P. Giesy, Distribution and availability of arsenic in soils from the industrialized urban area of Beijing, China, *Chemosphere*, 72 (2008) 797-802.
91. D.L. Sparks, J.T. Sims, J. Seiter, S. Gardner, Fate and transport of arsenic in Delaware Soils: Assessing potential impacts on Water Quality, University of Delaware, 2007.
92. Y. Cai, J.C. Cabrera, M. Georgiadis, K. Jayachandran, Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida, *The Science of the Total Environment*, 291 (2002) 123-134.
93. J.L. Barringer, Z. Szabo, T.H. Barringer, C.W. Holmes, Mobility of arsenic in agricultural soils and sediments, Northern Coastal Plain of New Jersey, USGS Workshop on Arsenic in the Environment, February 21-22, 2001, Denver, USA.
94. J.A. Acosta, S.M. Martinez, A. Faz, J. Arocena, Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials, *Geoderma*, 161 (2011) 30-42.
95. S. Bogoevski, D. Burevski, Geometric model for determining the limit values of nanoparticles surface area, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 20 (2001) 83-86.
96. Ф. Поповска-Павловска, Принципи и пресметка на основните технолошки операции со димензионирање на уредите за хемиската индустрија, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”, Скопје, 1994.
97. C. Dorronsoro, F. Martin, I. Ortiz, I. García, M. Simón, E. Fernández, J. Aguilar, J. Fernández, Migration of trace elements from pyrite Tailings in carbonate soils, *Journal of Environmental Quality*, 31 (2002) 829-835.
98. M.R. Cave, J. Wragg, B. Palumbo, B.A. Klinck, Measurement of the Bioaccessibility of arsenic in UK soils, Environment Agency, 2003.
99. K. Bačeva, T. Stafilov, V. Matevski, Bioaccumulation of heavy metals by endemic *Viola* species from the soil in the vicinity of the As-Sb-Ti mine “Allchar”, Republic of Macedonia, *International Journal of Phytoremediation*, 16 (2013) 347-365.



100. Г. Василевски, Зрнести и клубенести култури, Факултет за земјоделски науки и храна, Универзитет “Св. Кирил и Методиј“, Скопје, 2004.
101. S. Bogoevski, S. Jančev, B. Boškovski, Characterization of Diatomaceous Earth from Slavishko Pole locality in the Republic of Macedonia, *Geologica Macedonica*, 28 (2014) 39 - 43.
102. S.D.J. Inglethorpe, Diatomite - Industrial Minerals Laboratory Manual, NERC, Keyworth, Nottingham, British Geological Survey, 1993.
103. H. Mohamedbakt, M. Burkitbaev, Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk, Kazakhstan, *The Open Mineralogy Journal*, 3 (2009) 12-16.
104. H.Y. Aruntaş, M. Albayrak, H.A. Saka, M. Tokyay, Investigation of Diatomite Properties from Ankara-Kızılcahamam and Çankırı-Çerkeş Regions, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 22 (1998) 337-344.
105. Р. Стојанов, Претходни резултати од геолошките и петрографските истражувања на Селечка планина, *Трудови на Геолошкиот завод на Н.Р. Македонија*, Скопје, (1958), 127-282.
106. М. Карајовановиќ, Т. Ивановски, Толкувач за листовите Битола, Лерин, Белград, 1979.
107. B. Pavlovski, S. Jančev, Lj. Petreski, A. Reka, S. Bogoevski, B. Boškovski, “Trepel - a peculiar sedimentary rock of biogenetic origin from the Suvodol Village, Bitola, R. Macedonia”, *Geologica Macedonica*, 25 (2011) 67-72.