



Друштво за геолошки, инженерскогеолошки,
хидрогеолошки и геофизички истражувања
* Г Е О Л О Г И Н Г ДОО Скопје *

ЗАВРШЕН ИЗВЕШТАЈ
ЗА СПРОВЕДУВАЊЕ НА ТРЕТА ФАЗА НА ГЕОХЕМИСКИ
МОНИТОРИНГ ЗА ТЕШКИ ТОКСИЧНИ МЕТАЛИ И ИЗРАБОТКА НА
ГЕОХЕМИСКИ АТЛАС ЗА ПОЧВИТЕ ВО ГРАДОТ СКОПЈЕ И
НЕГОВАТА ОКОЛИНА

Скопје, Октомври 2010 год.



Друштво за геолошки, инженерскогеолошки,
хидрогеолошки и геофизички истражувања
* Г Е О Л О Г И Н Г ДОО Скопје *

ЗАВРШЕН ИЗВЕШТАЈ

**ЗА СПРОВЕДУВАЊЕ НА ТРЕТА ФАЗА НА ГЕОХЕМИСКИ
МОНИТОРИНГ ЗА ТЕШКИ ТОКСИЧНИ МЕТАЛИ И ИЗРАБОТКА НА
ГЕОХЕМИСКИ АТЛАС ЗА ПОЧВИТЕ ВО ГРАДОТ СКОПЈЕ И
НЕГОВАТА ОКОЛИНА**

Управител:

Новица Столик, дипл. инж. геолог

Скопје, Октомври 2010 год.



**Друштво за геолошки, инженерскогеолошки,
хидрогеолошки и геофизички истражувања
* Г Е О Л О Г И Н Г ДОО Скопје ***

Б Л А Г О Д А Р Н И Ц А

**Во оваа прилика посебно и најљубезно се заблагодаруваме на Градскиот Совет,
Скопје за одобрените финансиски средства без кои не би биле спроведени еко-
геохемиските истражувања од III-та фаза на еко-геохемискиот мониторинг.**

Од авторите

СОДРЖИНА

	Стр.
1. Вовед	1
2. Основна цел и задача на III-та фаза на Еко-геохемиски мониторинг на агрокултурни почви од алувионот на Скопско поле	1
3. Географски карактеристики на истражуваниот дел од теренот Скопско поле, 2010	1
4. Геолошки карактеристики на теренот Скопско поле, 2010	2
5. Педолошки и минералошко-петрографски карактеристики на почвите од истражниот дел од Скопско поле, 2010	2
6. Експериментален дел	3
6.1. Општи геохимиски и еко-геохемиски податоци за As	3
6.2. Теренски работи	6
6.3. Лабораториски работи	7
6.3.1. Лабораториска подготовка на почвените проби	7
6.3.2. Резултати од хемиските анализи на As со ICPS методата	8
6.4. Статистички преглед - евалуација	20
6.4.1. Статистичка евалуација на целокупниот истражуван регион на агрокултурните почви од Скопско поле, 2010 година	21
6.4.2. Статистичка евалуација за поодделни истражни простори, Скопско поле, 2010	23
6.4.2.1. Статистичка евалуација за дистрибуцијата на As во почвите од теренот во потегот од рудници и железарница, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново	23
6.4.2.2. Статистичка евалуација за дистрибуцијата на As на микролокалитетот во Скопско поле на потегот од фабрика Охис - населба Горно Лисиче - с.Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци	25
6.4.2.3. Статистичка евалуација на содржините на As во агрокултурните почви од микролокалитетот околу Хиподром, Скопје и крстопатот Скопје-Велес-Куманово	28
6.4.2.4. Статистичка евалуација на содржините на As во агрокултурните почви од микролокалитетот околу атарите на с.Миладиновци - с.Бујковци - рафинерија Окта	29
6.4.2.5. Компаративен преглед на некои статистички параметри.....	32
7. Методологија и критериуми за конструкција на Еко-геохемиската карта за дистрибуција на As во агрокултурните почви од Скопско поле, 2010	36
8. Заклучок	39
9. Препорака	40
10. Литература	41

ГРАФИЧКИ ПРИЛОЗИ:

Број на прилог	Наслов на прилог
1.	Комуникациона карта на пошироката околина на испитуваниот терен, размер 1 : 400.000.
2.	Топографска карта со ситуација на земени еко-геохемиски проби во испитуваниот терен, размер 1 : 25.000.
3.	Еко-геохемиска карта на дистрибуција на As во испитуваниот терен од град Скопје и неговата околина, размер 1 : 25.000.

1. ВОВЕД

Врз основа на добиените резултати за дистрибуција на арсен во почвите од алувионот од Скопско поле од II-та фаза на еко-геохемискиот мониторинг во градот Скопје и неговата околина, 2009 год., беа констатирани индикации на аномално зголемени содржини на As ($\gg 20$ ppm) во одредени проби од пунктови (од систематска мрежа на опробување 1 x 1 km) околу поедини микролокалитети близу рудници и железарница, Скопје - с.Стајковци - с.Арачиново; хиподром, Скопје; фабрика Охис - с.Драчево - с.Долно Лисиче - с.Огњанци и во атарот околу с.Миладиновци - рафинерија Окта.

Согласно со добиените резултати за зголемените содржини на As во агрокултурните површини од горенаведените микролокалитети, оваа година, врз основа на договорот помеѓу Градскиот Совет, Скопје и Друштво за геолошки, инженерско-геолошки, хидрогеолошки и геофизички истражувања - ГЕОЛОГИНГ ДОО Скопје, беа извршени полудетални (во систематска мрежа 333m x 333m) еко-геохемиски испитувања за детерминација на дистрибуција на As во агрокултурните почви од споменатите микролокалитети во рамките на III-та фаза на еко-геохемиски мониторинг во градот Скопје и неговата околина.

Детерминацијата на содржините на As во испитуваните почви беше извршена со ICPS метадата, во акредитирана лабораторија (ЦНИЛ), Софија.

2. ОСНОВНА ЦЕЛ И ЗАДАЧА НА III-ТА ФАЗА НА ЕКО-ГЕОХЕМИСКИ МОНИТОРИНГ НА АГРОКУЛТУРНИ ПОЧВИ ОД АЛУВИОНОТ НА СКОПСКО ПОЛЕ

Како основна цел и задача на овој III еко-геохемиски мониторинг претставува следното:

Во рамките на систематска мрежа на опробување од полудетален карактер (333m x 333m) да се изврши детерминација на дистрибуцијата на As во пробите од агрокултурните почви од повеќето микролокалитети на потегот помеѓу:

- I. Рудници и железарница, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново
- II. Фабрика Охис - с. Горно Лисиче - с.Долно Лициче - с.Драчево - с.Огњанци
- III. Хиподром, Скопје - крстопат Скопје - Велес - Куманово
- IV. Рафинерија Окта - с.Миладиновци

3. ГЕОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ИСТРАЖУВАНИОТ ДЕЛ ОД ТЕРЕНОТ СКОПСКО ПОЛЕ, 2010

На база на резултатите добиени од II-та фаза на геохимискиот мониторинг на агрокултурните почви на Скопско поле 2009, беше

прелиминарно констатирано дека индикации на зголемени содржини на As во третираните почвени проби има само во И-дел (прилог 1) од наведеното поле (во близина на рудници и железарница - Скопје, И, СИ, ЈИ од фабриката Охис, околу рафинеријата Окта и околу хиподром).

Согласно со горенаведеното, III-та фаза на геохемиски мониторинг со полудеталната истражна мрежа беше изведена во И-дел од Скопско поле во близина и околу горенаведените микролокалитети, околу кои прелиминарно во почвите беа детерминирани зголемени содржини, т.е. > 20 ppm As, односно до околу 70 ppm As.

Така, поаѓајќи од депониите на рудници и железарница Скопје, И и СИ беше третиран агрокултурниот терен околу с.Смилковци, с.Стајковци до с.Арачиново, со вкупна површина од околу 23 km². Исто така, со овогодишните истражувања беше третиран и агрокултурниот терен И, СИ, ЈИ од фабриката Охис, односно околу атарите на с. Горно Лисиче, с.Долно Лисиче, с.Драчево, с.Огњанци, со вкупна површина од околу 27 km². Околу хиподром, Скопје и крстопатот Скопје-Велес-Куманово (на површина од околу 2 km²), како и околу рафинеријата Окта (т.е. околу с.Миладиновци, с.Бујковци) на површина од околу 8 km² исто така беа третирани агрокултурните почви.

Истражниот дел од теренот ги опфаќа строго рамнинските делови од теренот на Скопско поле, посебно околу с.Драчево, с.Огњанци, хиподром Скопје, додека парцијалните делови од теренот околу рафинеријата Окта и И-СИ од рудници и железарница Скопје ги опфаќа поизвишените т.е. благите падини од подножјето на Скопска Црна Гора.

Би требало да се истакне дека во сите горенаведени микролокалитети на третираните површини е застапено агро-културното производство на житни растенија, разновиден зеленчук и овошја, со што претставува еден од продуктивните региони за исхрана на жителите на Скопје и пошироко.

4. ГЕОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ТЕРЕНОТ СКОПСКО ПОЛЕ, 2010

Во истражуваниот дел на теренот, 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, претставен од 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.

5. ПЕДОЛОШКИ И МИНЕРАЛОШКО - ПЕТРОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОЧВИТЕ ОД ИСТРАЖНИОТ ДЕЛ ОД СКОПСКО ПОЛЕ, 2010

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

А. Алувијално-делувијални-автоморфни почви.

Овие типови на почви го окупираат најголемиот дел од почвите на истражуваниот терен, па истите се најобилно застапени околу атарите на с.Драчево, с.Долно Лисиче, с.Огњанци, с.Миладиновци, с.Смилковци, с.Стајковци итн. Имено, овие почви се настанати со долготрајните егзогени процеси на околните метаморфни стени (од прекамбрија, рифеј-камбриј, палеозоик), од геолошките комплекси на прекамбриумот на Пелагонскиот масив, рифеј-камбриумот на Водно, палеозоикот на Скопска Црна Гора.

Б. Алувијално-делувијални почви со голем антропоген придонес во нивниот состав или антропогено-техногени почви.

Во многу мали простори од истражуваниот дел од теренот се сретнуваат природни-автоморфни алувијално-делувијални почви, во чиј состав има голем принос на антропогени продукти. Овој тип на почви е најзастапен околу депониите на рудници и железарница, Скопје, каде дел од депонискиот материјал се помешува со природниот тип на околните почви, па се создава мешан тип на почва со варијабилен процент на природни и продукти од антропогени влијанија. Ваков тип на почви поретко има и околу фабриката Охис.

6. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

6.1. Општи геохемиски и еко-геохемиски податоци за As

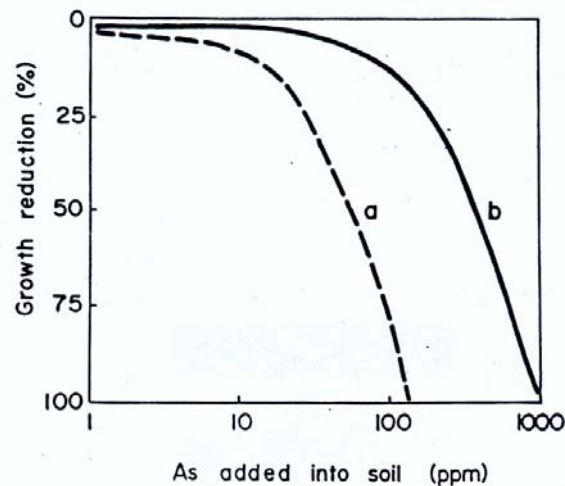
As припаѓа кон елементите од V-та група (N, P, As, Sb, Bi), со атомска конфигурација од типот $4s^2 4p^3$, чии геохемиски карактеристики се широко дивергентни. Така, варијацијата во електричниот полнеж и валенцијата се општи особини на елементите во V-та група. Арсенот е металоид или неметал кој формира ковалентни компоненти или се наоѓа во анјонски состојби. Зависно од Eh и pH во почвите се создаваат As (+5) или As (+3) компоненти, кои со микробиолошка активност предизвикуваат methylacija, demethylacija, па ако Eh дозволува, може да се фаворизира и создавање на As-сулфиди. Микробиолошката активност произведува волатилни As-компоненти, кои се одговорни за губитокот на As од почвите.

Некои поважни карактеристики:

- As како металоид (како и Sb) е високо халкофилен
- Во повеќето стени As е концентриран од 0,5 до 2,5 ppm. Само во глиновитите седименти As е концентриран со 13 ppm.
- Во геохемиските процеси As го следи P.

- As има голем афинитет да формира или да се сретнува во многу минерали (во повеќе од 200 минерали) кои содржат As, а 60% се арсенати. Најпознати минерали на As: реалгар (AsS), аурипигмент (As_2S_3), арсенопирит (FeAsS)
- As се сретнува во комплексни полиметалични депозити, па истиот е асоциран со многу метали, поради што е добар индикатор во проспекторските цели.
- 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.
- Оксидационите состојби на As се -3; 0; +3 и +5, од кои As^0 и As^{3+} се карактеристични за редуктивни услови.
- Комплексните ањони AsO_2^- ; AsO_4^{3-} ; HAsO_4^{2-} ; H_2AsO_3^- се најмобилните форми на As. Однесувањето на арсенатот (AsO_4^{3-}) е слично на фосфатите и ванадатите.
- Реакциите на As во почвите се во голема мера управувани од неговата оксидациона положба.
- Арсенатните јони (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. Забележана е јака асоцијација и ретенција на As од Fe (воглавно гетитот) во почвите.
- Ретенцијата на As во почвите е прогресивно расположена со годините. Но, As комбиниран со Fe и Al-оксиди може да биде ослободен со редукција на почвениот потенцијал.
- Некои бактерии ја забрзуваат оксидацијата на арсенитите во арсенати, поради што, тие диригираат со процесите на миграција на As, негова преципитација и волатилизација од почвата до атмосферата.
- Фонските вредности на As во врвните почви се генерално ниски, иако истите вредности за неколку пати ги надминуваат вредностите за As во разни стени.
- Во почвите на САД, содржините на As варираат од < 0,1 до 69 ppm. Средната содржина на As во почви е околу 6,7 и 8,7 ppm.
- Најниски As-содржини се најдени и во песокливи почви, т.е. оние почви кои се изведени од гранити, додека повисоки As содржини се поврзани со алувијални почви и почви богати со органска материја.
- Природни извори на As во почвите: минерализации воопшто, кои содржат As-сопствени минерали и други минерали со As-содржини; вулкански извори; 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.

- Значајни антропогени извори на As се однесуваат на As поврзан со индустриски активности (процесирање на метали-особено Cu-топилници, рударски активности, хемиски дејности-производство на ѓубрива базирани на P и S минерали, согорувањето на јаглените и употребата на As-спрејови: пестициди - инсектициди - хербициди, особено во овоштарниците).
- Контаминација со As е констатирана за јапонските почви, особено во оризовите почви, каде има значајни As-количини, што се должи на високиот сорпционен капацитет на овие почви, поради транспортот на As со иригационите води. Овде As е акумулиран само во врвниот хоризонт.
- Токсичноста на As зависи од концентрацијата на растворлив As, затоа Na-арсенат, As-триоксид, примарно употребувани како хербициди, се најтоксични. Но, растот на растението (сл. 1) е во обратен однос со тоталниот арсен.



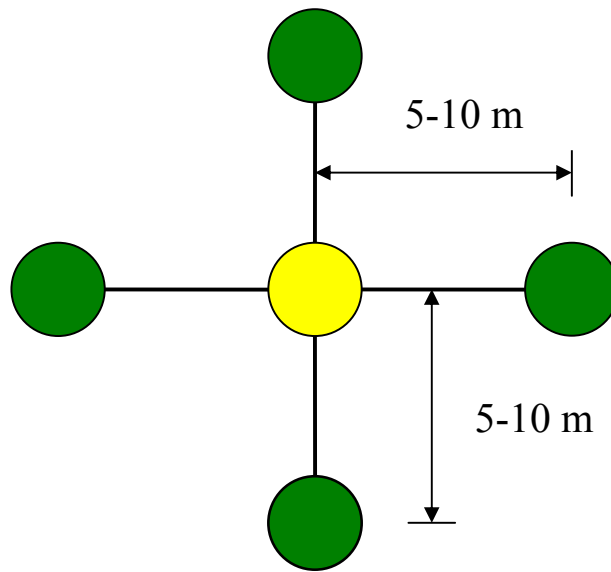
Слика 1. Растењето на пченката зависи од As додаден во два типа на земјиште

- Лесна почва со ниска содржина на органска материја и со предоминантна каолинитска глина.
 - Тешка почва со висока содржина на органски материи и со предоминантна вермикулитска глина.
- Мобилноста на As во почвата е пропорционална со додадениот арсен и обратно пропорционална со времето и Fe и Al содржините.
 - Токсичноста на As зависи од концентрацијата на растворлив As

- Фито токсичноста на As е високо зависна од особините на почвата, па додека во тешки почви се случува околу 90% редуција на растот на растенијата при 1000 ppm As, во лесни почви 100 ppm As е еднакво токсична.
- **Максимално дозволива граница на As во оризова почва е предложена 15 ppm. (Kitagishi.K; Yamane I; Japan science Society Press, Tokyo, 1981).**
- Порастот на оксидната положба во оризовата почва ја ограничува As-bioavailability (био-расположивоста на почвата).
- Примената на материјали кои произведуваат преципитати со As во почвата (на пр. Fe²⁺-сулфати; CaCO₃) е забележано да бидат ефективни и кога се додадени во почви кои имаат помалку од 10 ppm растворлив As.
- Исто така, примената на фосфатни ѓубрива ја намалува As-биорасположивоста на почвата.
- Со пораст на As во почвата, највисоки As-содржини се забележани во старите листови и корењата.
- Печурките се акумулатори на високи As-содржини.
- Симптоми на As-труење се различно опишани, како сушење на листовите, виолетово обојување, обезбојување на коренот и плазмолиза на клетката. **Најопшт симптом на As-труење е редуција на растењето.**
- Wallace et all забележале дека при растењето на гравот во раствор со 42 ppm As, листовите и стеблото имале големи оштетувања. При тоа, опаѓање на Mn, P, Ca, K биле забележани во сите делови на растението. **Општо земено, As е познат како метаболички инхибитор што произведува редуцирање на вегетацијата при високи биорасположиви As-содржини.** Но, As е помалку токсичен ако растението е добро снабдувано со P.

6.2. Теренски работи

Во рамките на истражуваниот дел на теренот, во агрокултурните почви во горенаведените микролокалитети од Скопско поле беше извршено опробување - земање на 500 проби од почви согласно со полудеталната систематска мрежа 333m x 333m (прилог 2). Секоја проба претставува врвен ("top soil sample") примерок од почвата, земен од површината до длабочина од околу 20-30 cm. Исто така, секоја проба претставува репрезент од 5 проби, земени согласно долунаведената шема на опробување (слика 2):



Слика 2. Шема на опробување

Вкупната маса на секоја проба изнесува околу 1,5-2 kg. Секоја проба, согласно со минералошко-петрографските карактеристики на дадениот микролокалитет на агрокултурните почви, претставува варијабилен композит од: песок-чакал-глина-вода, или поегзактно минералошки кажано, варијабилен композит од: кварц, фелдспати, илит - хидролискуни (глина) - карбонати - хлорит - вода - органска супстанција.

6.3. Лабораториски работи

6.3.1. Лабораториска подготовка на почвените проби

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

- Подолготрајно 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 беше извршено селектирање и отстранување на разните грубо кластични фрагменти (од чакал и други стени), како и отстранување на разни органски фрагменти (коренчиња стебла, тревки итн.).
- Квадрирање и земање на репрезентативна проба од приближно 0,5 kg.
- Просејување низ сита од 1 mm и 0,08 mm во количина од приближно 5-6 g.

- Земање на 3-4 g од пробата од фракцијата од -0,08 mm и мелење на истата во ахатен аван.
- Шифрирање, регистрирање на секоја проба и пакување на истата (3-4 g) во мали полиетиленски кесички.

На овој начин, пробите беа подготвени за понатамошен третман со ICPS анализата.

6.3.2. Резултати од хемиските анализи на As со ICPS метадата

Опис на ICPS метадата:

ICP-MS (индуктивна спрегната плазма со масена спектрометрија) е вид на масена спектрометрија која е многу осетлива и способна за детектирање на низа метали и неметали во разни концентрации до 1 ppm, па дури за некои елементи и вредности од 1^{-3} ppm. Таа се заснова на врзување на методите на индуктивна спрегната плазма, како начин на создавање на јони (јонизација) со масена спектрометрија како метода за раздвојување на јоните.

Главните предности на ICPS конфигурацијата може да се сумираат во следното:

- а. Аксиалниот канал, на температура 5000-8000 K, особено е погоден за мулти-елементарна спектрометриска анализа, било во симултан или секвенциски мод, бидејќи степенот на јонизација досегнат со најмногу елементи е висок. Класичните интерелементни ефекти така се на минимум. Спрема тоа, може да се постигне склоп на оперативните услови кој овозможува скоро оптимални резултати за повеќето елементи.
- б. Заради високите температури во зоната на плазмената реакција и долгото време на престој, дури и огноотпорниот примерок како што се (B, Zr, U, Nb, W) се комплетно дисоцирани.
- в. Додека се одвива јонизацијата во централниот аксијален канал и бројот на честички во страничниот простор е мал, загаданата проба се однесува како тенок оптички извор. Како резултат на тоа, само-апсорпцијата е главно занемарлива и конструираниите калибрирани криви се линеарни за последните три реда големини.

Овој висок динамички опсег дозволува истовремено или секвенциско определување на главните, споредните и елементите во трагови во истиот примерок, без разредување.

Табела 1. Преглед на добиените резултати за детерминација на As (со ICPS метадата) во испитуваните почви, Скопско поле, 2010 година.

№	Проба	Y (m)	X (m)	As (ppm)
1	0/1	7,537,999	4,654,003	12.60
2	0/2	7,537,999	4,654,999	15.60
3	0/3	7,537,999	4,655,998	17.50
4	I/1	7,538,332	4,655,000	14.05
5	I/2	7,538,332	4,655,333	10.66
6	I/3	7,538,332	4,655,666	9.46
7	II/1	7,538,665	4,654,334	12.51
8	II/2	7,538,665	4,654,667	8.86
9	II/3	7,538,665	4,655,000	13.40
10	II/4	7,538,665	4,655,333	9.60
11	II/5	7,538,665	4,655,666	8.53
12	III/1	7,539,000	4,653,669	17.11
13	III/2	7,539,000	4,654,002	25.70
14	III/3	7,538,998	4,654,334	18.10
15	III/4	7,538,998	4,654,667	11.61
16	III/5	7,539,000	4,654,999	34.00
17	III/6	7,538,998	4,655,333	6.68
18	III/7	7,538,998	4,655,666	6.47
19	IV/1	7,539,333	4,653,336	33.68
20	IV/2	7,539,333	4,653,669	17.71
21	IV/3	7,539,333	4,654,002	6.11
22	IV/4	7,539,331	4,654,334	8.78
23	IV/5	7,539,331	4,654,667	7.50
24	IV/6	7,539,333	4,654,999	7.06
25	IV/7	7,539,331	4,655,333	10.69
26	IV/8	7,539,331	4,655,666	6.84
27	V/1	7,539,666	4,653,336	9.43
28	V/2	7,539,666	4,653,669	10.49
29	V/3	7,539,666	4,654,002	7.83
30	V/4	7,539,664	4,654,334	11.02
31	V/5	7,539,664	4,654,667	8.76
32	V/6	7,539,666	4,654,999	7.92
33	V/7	7,539,664	4,655,333	9.04
34	V/8	7,539,664	4,655,666	4.12
35	VI/1	7,539,999	4,653,003	14.00
36	VI/2	7,540,109	4,653,278	12.45
37	VI/3	7,539,999	4,653,669	8.56
38	VI/4	7,539,997	4,654,001	28.35
39	VI/5	7,539,997	4,654,334	6.94
40	VI/6	7,539,997	4,654,667	7.54
41	VI/7	7,539,999	4,654,999	9.83
42	VI/8	7,539,997	4,655,333	13.00

43	VI/9	7,539,997	4,655,666	10.17
44	VII/1	7,540,332	4,653,336	10.30
45	VII/2	7,540,332	4,653,669	9.06
46	VII/3	7,540,332	4,654,002	8.22
47	VII/4	7,540,330	4,654,334	5.74
48	VII/5	7,540,330	4,654,667	13.57
49	VII/6	7,540,332	4,654,999	8.75
50	VII/7	7,540,330	4,655,333	11.90
51	VII/8	7,540,330	4,655,666	11.76
52	VIII/1	7,540,665	4,653,336	9.66
53	VIII/2	7,540,665	4,653,669	12.65
54	VIII/3	7,540,665	4,654,002	7.57
55	VIII/4	7,540,663	4,654,334	12.86
56	VIII/5	7,540,663	4,654,667	11.40
57	VIII/6	7,540,665	4,654,999	18.78
58	VIII/7	7,540,663	4,655,333	14.38
59	VIII/8	7,540,663	4,655,666	9.37
60	IX/1	7,540,996	4,646,666	25.81
61	IX/2	7,540,996	4,646,999	24.30
62	IX/3	7,540,996	4,647,332	22.60
63	IX/4	7,540,995	4,653,669	11.86
64	IX/5	7,540,995	4,654,002	31.00
65	IX/6	7,540,996	4,654,334	17.85
66	IX/7	7,540,996	4,654,667	13.34
67	IX/8	7,540,998	4,654,999	22.42
68	IX/9	7,540,996	4,655,333	12.76
69	IX/10	7,540,996	4,655,666	9.86
70	X/1	7,541,329	4,645,001	25.92
71	X/2	7,541,329	4,645,334	10.91
72	X/3	7,541,329	4,645,667	19.40
73	X/4	7,541,366	4,646,134	21.20
74	X/5	7,541,434	4,646,545	36.40
75	X/6	7,541,329	4,646,999	24.45
76	X/7	7,541,329	4,647,332	22.55
77	X/8	7,541,329	4,647,665	7.53
78	X/9	7,541,328	4,653,669	10.34
79	X/10	7,541,328	4,654,002	14.50
80	X/11	7,541,328	4,654,335	14.72
81	X/12	7,541,328	4,654,668	14.42
82	X/13	7,541,328	4,655,001	9.65
83	X/14	7,541,328	4,655,334	16.86
84	X/15	7,541,328	4,655,667	15.26
85	XI/1	7,541,662	4,644,668	35.36
86	XI/2	7,541,662	4,645,001	38.43
87	XI/3	7,541,662	4,645,334	23.45
88	XI/4	7,541,662	4,645,667	23.04
89	XI/5	7,541,662	4,646,000	15.20
90	XI/6	7,541,662	4,646,333	25.28

91	XI/7	7,541,662	4,646,666	22.13
92	XI/8	7,541,662	4,646,999	17.82
93	XI/9	7,541,662	4,647,332	15.24
94	XI/10	7,541,662	4,647,665	14.45
95	XI/11	7,541,662	4,647,998	10.20
96	XI/12	7,541,661	4,653,669	18.99
97	XI/13	7,541,661	4,654,002	17.89
98	XI/14	7,541,661	4,654,335	10.01
99	XI/15	7,541,661	4,654,668	20.66
100	XI/16	7,541,661	4,655,001	10.40
101	XI/17	7,541,661	4,655,334	22.72
102	XII/0	7,541,999	4,643,997	16.30
103	XII/1	7,541,995	4,644,335	12.38
104	XII/2	7,541,995	4,644,668	19.30
105	XII/3	7,541,995	4,645,001	16.45
106	XII/4	7,541,995	4,645,334	44.99
107	XII/5	7,541,995	4,645,667	21.98
108	XII/6	7,541,995	4,646,000	16.00
109	XII/7	7,541,995	4,646,333	28.36
110	XII/8	7,541,995	4,646,666	26.12
111	XII/9	7,541,995	4,646,999	24.42
112	XII/10	7,541,995	4,647,332	26.70
113	XII/11	7,541,995	4,647,665	6.56
114	XII/11 b	7,541,926	4,653,395	5.10
115	XII/12	7,541,994	4,653,669	17.88
116	XII/13	7,541,994	4,654,002	21.70
117	XII/14	7,541,994	4,654,335	16.69
118	XII/15	7,541,994	4,654,668	18.66
119	XII/16	7,541,999	4,654,998	29.30
120	XII/17	7,541,999	4,655,331	28.70
121	XII/18	7,542,000	4,656,002	11.00
122	XIII/1	7,542,328	4,644,002	15.55
123	XIII/2	7,542,328	4,644,335	19.61
124	XIII/3	7,542,328	4,644,668	19.26
125	XIII/4	7,542,328	4,645,001	21.68
126	XIII/5	7,542,328	4,645,334	18.90
127	XIII/6	7,542,328	4,645,667	29.92
128	XIII/7	7,542,328	4,646,000	20.92
129	XIII/8	7,542,328	4,646,333	19.18
130	XIII/9	7,542,328	4,646,666	16.24
131	XIII/10	7,542,328	4,646,999	22.57
132	XIII/11	7,542,328	4,647,332	15.80
133	XIII/12	7,542,328	4,647,665	14.68
134	XIII/13	7,542,328	4,647,998	17.58
135	XIII/14	7,542,327	4,653,669	22.44
136	XIII/15	7,542,327	4,654,002	24.67
137	XIII/16	7,542,327	4,654,335	17.18
138	XIII/17	7,542,327	4,654,668	18.30

139	XIII/18	7,542,327	4,655,001	14.90
140	XIII/19	7,542,327	4,655,334	15.27
141	XIII/20	7,542,327	4,655,667	8.84
142	XIV/1	7,542,661	4,644,335	12.44
143	XIV/2	7,542,661	4,644,668	22.16
144	XIV/3	7,542,661	4,645,001	18.17
145	XIV/4	7,542,661	4,645,334	16.60
146	XIV/5	7,542,661	4,645,667	23.99
147	XIV/6	7,542,661	4,646,000	25.43
148	XIV/7	7,542,661	4,646,333	19.15
149	XIV/8	7,542,661	4,646,666	21.22
150	XIV/9	7,542,661	4,646,999	19.66
151	XIV/10	7,542,661	4,647,332	53.00
152	XIV/11	7,542,661	4,647,665	21.22
153	XIV/12	7,542,661	4,647,998	24.29
154	XIV/13	7,542,660	4,653,669	13.64
155	XIV/14	7,542,660	4,654,002	17.84
156	XIV/15	7,542,660	4,654,335	19.20
157	XIV/16	7,542,660	4,654,668	20.80
158	XIV/17	7,542,660	4,655,001	18.50
159	XIV/18	7,542,660	4,655,334	15.08
160	XIV/19	7,542,660	4,655,667	14.36
161	XV/1	7,542,994	4,644,668	20.12
162	XV/2	7,542,994	4,645,001	25.10
163	XV/3	7,542,994	4,645,334	11.60
164	XV/4	7,542,994	4,645,667	23.11
165	XV/5	7,542,994	4,646,000	54.20
166	XV/6	7,542,994	4,646,333	16.09
167	XV/7	7,542,994	4,646,666	19.70
168	XV/8	7,542,994	4,646,999	18.30
169	XV/9	7,542,994	4,647,332	13.70
170	XV/10	7,542,994	4,647,665	24.41
171	XV/11	7,542,994	4,647,998	21.40
172	XV/11b	7,542,998	4,652,996	13.80
173	XV/12	7,542,993	4,653,669	15.30
174	XV/13	7,542,993	4,654,002	25.70
175	XV/14	7,542,993	4,654,335	20.55
176	XV/15	7,542,993	4,654,668	10.50
177	XV/16	7,542,993	4,655,001	22.00
178	XV/17	7,542,993	4,655,334	11.22
179	XVI/1	7,543,327	4,644,335	15.00
180	XVI/2	7,543,327	4,644,668	23.94
181	XVI/3	7,543,327	4,645,001	21.30
182	XVI/4	7,543,327	4,645,334	21.54
183	XVI/5	7,543,327	4,645,667	33.82
184	XVI/6	7,543,327	4,646,000	17.27
185	XVI/7	7,543,327	4,646,333	17.15
186	XVI/8	7,543,327	4,646,666	18.50

187	XVI/9	7,543,327	4,646,999	17.90
188	XVI/10	7,543,327	4,647,332	16.45
189	XVI/11	7,543,326	4,653,669	4.39
190	XVI/12	7,543,326	4,654,002	17.44
191	XVI/13	7,543,326	4,654,335	14.68
192	XVI/14	7,543,326	4,654,668	10.10
193	XVI/15	7,543,326	4,655,001	16.99
194	XVI/16	7,543,326	4,655,334	15.10
195	XVII/1	7,543,660	4,644,335	25.32
196	XVII/2	7,543,660	4,644,668	20.59
197	XVII/3	7,543,660	4,645,001	12.30
198	XVII/4	7,543,660	4,645,334	22.28
199	XVII/5	7,543,660	4,645,667	24.97
200	XVII/6	7,543,660	4,646,000	33.21
201	XVII/7	7,543,660	4,646,333	23.52
202	XVII/8	7,543,660	4,646,666	11.50
203	XVII/9	7,543,660	4,646,999	16.74
204	XVII/10	7,543,660	4,647,332	17.50
205	XVII/11	7,543,659	4,653,669	5.85
206	XVII/12	7,543,659	4,654,002	8.52
207	XVII/13	7,543,659	4,654,335	18.70
208	XVII/14	7,543,659	4,654,668	17.20
209	XVII/15	7,543,659	4,655,001	11.97
210	XVII/16	7,543,659	4,655,334	19.82
211	XVIII/1	7,543,993	4,643,336	8.83
212	XVIII/2	7,543,993	4,643,669	7.22
213	XVIII/3	7,543,993	4,644,002	34.13
214	XVIII/4	7,543,993	4,644,335	24.16
215	XVIII/5	7,543,993	4,644,668	7.31
216	XVIII/6	7,543,993	4,645,001	16.00
217	XVIII/7	7,543,993	4,645,334	30.55
218	XVIII/8	7,543,993	4,645,667	21.20
219	XVIII/9	7,543,993	4,646,000	35.70
220	XVIII/10	7,543,993	4,646,333	35.17
221	XVIII/11	7,543,992	4,646,666	27.93
222	XVIII/12	7,543,992	4,646,999	12.40
223	XVIII/13	7,543,992	4,647,332	7.92
224	XVIII/13a	7,544,000	4,650,000	20.20
225	XVIII/17	7,543,993	4,651,001	10.80
226	XVIII/17b	7,543,999	4,652,996	13.80
227	XVIII/19	7,543,992	4,654,002	18.40
228	XVIII/20	7,543,992	4,654,335	9.87
229	XVIII/21	7,543,992	4,654,668	10.95
230	XVIII/23	7,543,992	4,655,334	9.68
231	XIX/1	7,544,326	4,643,336	16.07
232	XIX/2	7,544,326	4,643,669	21.67
233	XIX/3	7,544,326	4,644,002	24.96
234	XIX/4	7,544,326	4,644,335	14.90

235	XIX/5	7,544,326	4,644,668	16.60
236	XIX/6	7,544,326	4,645,001	15.28
237	XIX/7	7,544,326	4,645,334	33.56
238	XIX/8	7,544,326	4,645,667	39.79
239	XIX/9	7,544,326	4,646,000	8.81
240	XIX/10	7,544,326	4,646,333	20.17
241	XIX/11	7,544,325	4,646,666	20.99
242	XIX/12	7,544,325	4,646,999	19.10
243	XIX/13	7,544,326	4,650,000	19.60
244	XIX/14	7,544,326	4,650,333	21.21
245	XIX/15	7,544,326	4,650,666	20.59
246	XIX/16	7,544,326	4,650,999	7.63
247	XIX/17	7,544,325	4,653,669	25.12
248	XIX/18	7,544,325	4,654,002	20.67
249	XIX/19	7,544,325	4,654,335	17.64
250	XIX/20	7,544,325	4,654,668	5.41
251	XIX/21	7,544,325	4,655,001	15.69
252	XX/1	7,544,659	4,643,336	34.00
253	XX/2	7,544,659	4,643,669	12.00
254	XX/3	7,544,659	4,644,002	33.76
255	XX/4	7,544,659	4,644,335	24.66
256	XX/5	7,544,659	4,644,668	53.80
257	XX/6	7,544,659	4,645,001	14.62
258	XX/7	7,544,659	4,645,334	15.27
259	XX/8	7,544,659	4,645,667	7.08
260	XX/9	7,544,659	4,646,000	14.02
261	XX/10	7,544,659	4,646,333	27.28
262	XX/11	7,544,658	4,646,666	25.14
263	XX/12	7,544,658	4,646,999	47.80
264	XX/13	7,544,657	4,647,294	16.51
265	XX/14	7,544,659	4,650,000	17.16
266	XX/15	7,544,659	4,650,333	13.41
267	XX/16	7,544,659	4,650,666	14.68
268	XX/17	7,544,659	4,650,999	10.92
269	XX/18	7,544,658	4,653,669	10.50
270	XX/19	7,544,658	4,654,002	11.40
271	XX/20	7,544,658	4,654,335	9.34
272	XX/21	7,544,658	4,654,668	16.52
273	XX/22	7,544,658	4,655,001	14.08
274	XXI/0	7,544,997	4,641,996	46.00
275	XXI/1	7,544,993	4,643,003	33.70
276	XXI/2	7,544,993	4,643,336	24.60
277	XXI/3	7,544,993	4,643,669	32.44
278	XXI/4	7,544,993	4,644,002	41.60
279	XXI/5	7,544,993	4,644,335	21.70
280	XXI/6	7,544,993	4,644,668	27.75
281	XXI/7	7,544,993	4,645,001	16.70
282	XXI/8	7,544,993	4,645,334	29.60

283	XXI/9	7,544,993	4,645,667	25.99
284	XXI/10	7,544,993	4,646,000	17.20
285	XXI/11	7,544,993	4,646,333	16.08
286	XXI/12	7,544,992	4,646,666	11.40
287	XXI/13	7,544,992	4,646,999	27.30
288	XXI/14	7,544,991	4,647,294	100.70
289	XXI/15	7,545,002	4,650,000	11.40
290	XXI/16	7,545,002	4,650,333	22.22
291	XXI/17	7,545,002	4,650,666	19.98
292	XXI/18	7,545,002	4,650,999	27.00
293	XXI/19	7,545,002	4,651,332	12.17
294	XXI/20	7,544,998	4,653,669	17.10
295	XXI/21	7,544,998	4,654,002	17.50
296	XXI/22	7,544,998	4,654,335	11.85
297	XXI/23	7,544,998	4,654,668	7.27
298	XXI/24	7,544,998	4,655,001	15.25
299	XXII/1	7,545,326	4,642,670	21.71
300	XXII/2	7,545,326	4,643,003	29.98
301	XXII/3	7,545,326	4,643,336	21.80
302	XXII/4	7,545,326	4,643,669	39.22
303	XXII/5	7,545,326	4,644,002	31.96
304	XXII/6	7,545,326	4,644,335	31.96
305	XXII/7	7,545,326	4,644,668	23.57
306	XXII/8	7,545,326	4,645,001	11.90
307	XXII/9	7,545,326	4,645,334	24.84
308	XXII/10	7,545,326	4,645,667	21.98
309	XXII/11	7,545,326	4,646,000	16.38
310	XXII/12	7,545,325	4,646,333	4.78
311	XXII/13	7,545,325	4,646,666	12.10
312	XXII/14	7,545,325	4,650,000	13.81
313	XXII/15	7,545,325	4,650,333	23.11
314	XXII/16	7,545,325	4,650,666	18.91
315	XXII/17	7,545,325	4,650,999	23.86
316	XXII/18	7,545,331	4,653,336	4.00
317	XXII/19	7,545,331	4,653,669	19.61
318	XXII/20	7,545,331	4,654,002	5.72
319	XXII/21	7,545,331	4,654,335	15.28
320	XXII/22	7,545,331	4,654,668	11.70
321	XXIII/1	7,545,659	4,642,337	24.14
322	XXIII/2	7,545,659	4,642,670	12.87
323	XXIII/3	7,545,659	4,643,003	9.50
324	XXIII/4	7,545,659	4,643,336	44.99
325	XXIII/6	7,545,659	4,644,002	15.92
326	XXIII/7	7,545,659	4,644,335	26.37
327	XXIII/8	7,545,659	4,644,668	23.96
328	XXIII/9	7,545,659	4,645,001	25.55
329	XXIII/10	7,545,659	4,645,334	8.27
330	XXIII/11	7,545,659	4,645,667	25.90

331	XXIII/12	7,545,658	4,646,000	9.24
332	XXIII/13	7,545,658	4,646,333	9.04
333	XXIII/14	7,545,658	4,646,666	10.72
334	XXIII/15	7,545,658	4,650,000	18.09
335	XXIII/16	7,545,658	4,650,333	18.67
336	XXIII/17	7,545,658	4,650,643	10.04
337	XXIII/18	7,545,658	4,650,837	13.57
338	XXIII/19	7,545,658	4,651,030	15.89
339	XXIII/20	7,545,664	4,653,336	11.64
340	XXIII/21	7,545,664	4,653,669	8.70
341	XXIII/22	7,545,664	4,654,002	16.95
342	XXIII/23	7,545,664	4,654,335	16.62
343	XXIII/24	7,545,664	4,654,668	130.60
344	XXIV/0	7,545,996	4,641,996	14.10
345	XXIV/1	7,545,992	4,642,337	8.09
346	XXIV/2	7,545,992	4,642,670	20.74
347	XXIV/3	7,545,992	4,643,003	33.50
348	XXIV/4	7,545,992	4,643,336	26.52
349	XXIV/5	7,545,992	4,643,669	33.00
350	XXIV/6	7,545,992	4,644,002	37.78
351	XXIV/7	7,545,992	4,644,335	23.50
352	XXIV/8	7,545,992	4,644,668	21.40
353	XXIV/9	7,545,992	4,645,001	12.50
354	XXIV/10	7,545,992	4,645,334	15.64
355	XXIV/11	7,545,992	4,645,667	15.91
356	XXIV/12	7,545,991	4,646,000	6.65
357	XXIV/13	7,545,997	4,653,336	11.60
358	XXIV/14	7,545,997	4,653,669	12.53
359	XXIV/15	7,545,997	4,654,004	18.70
360	XXIV/16	7,545,997	4,654,335	33.57
361	XXV/1	7,546,330	4,642,004	13.31
362	XXV/2	7,546,330	4,642,337	18.52
363	XXV/3	7,546,330	4,642,670	212.60
364	XXV/4	7,546,330	4,643,003	45.30
365	XXV/5	7,546,330	4,643,336	28.01
366	XXV/6	7,546,330	4,643,669	36.88
367	XXV/7	7,546,330	4,644,002	31.62
368	XXV/8	7,546,330	4,644,335	38.76
369	XXV/9	7,546,330	4,644,668	46.72
370	XXV/10	7,546,330	4,645,001	19.54
371	XXV/11	7,546,330	4,645,334	10.43
372	XXV/12	7,546,330	4,645,667	10.68
373	XXV/13	7,546,330	4,646,000	11.20
374	XXV/14	7,546,330	4,653,003	23.46
375	XXV/15	7,546,330	4,653,336	23.38
376	XXV/16	7,546,330	4,653,669	12.54
377	XXV/17	7,546,330	4,654,002	26.08
378	XXVI/1	7,546,658	4,642,004	17.19

379	XXVI/2	7,546,658	4,642,337	26.04
380	XXVI/3	7,546,658	4,642,670	15.65
381	XXVI/4	7,546,658	4,643,003	57.38
382	XXVI/6	7,546,663	4,653,003	18.83
383	XXVI/7	7,546,663	4,653,336	9.61
384	XXVI/8	7,546,663	4,653,669	20.68
385	XXVII/2	7,546,991	4,642,237	14.59
386	XXVII/3	7,546,991	4,642,569	31.30
387	XXVII/4	7,546,991	4,642,786	20.29
388	XXVII/5	7,546,991	4,643,003	13.00
389	XXVII/5 b	7,546,999	4,651,999	19.00
390	XXVII/6	7,546,996	4,652,670	23.20
391	XXVII/7	7,546,996	4,653,003	20.70
392	XXVII/8	7,546,996	4,653,336	35.57
393	XXVIII/1	7,547,990	4,642,337	8.97
394	XXVIII/2	7,547,990	4,642,670	14.50
395	XXVIII/3	7,547,990	4,643,003	23.00
396	XXVIII/4	7,547,990	4,643,336	6.74
397	XXVIII/5	7,547,990	4,643,669	20.26
398	XXVIII/6	7,547,329	4,652,670	30.61
399	XXVIII/7	7,547,329	4,653,003	32.44
400	XXIX/1	7,548,323	4,642,337	14.20
401	XXIX/2	7,548,323	4,642,670	7.76
402	XXIX/3	7,548,323	4,643,003	18.55
403	XXIX/4	7,548,323	4,643,336	18.61
404	XXIX/5	7,548,323	4,643,669	11.15
405	XXIX/6	7,548,323	4,644,002	18.47
406	XXX/1	7,548,656	4,642,337	14.34
407	XXX/2	7,548,656	4,642,670	11.47
408	XXX/3	7,548,656	4,643,003	15.16
409	XXX/4	7,548,656	4,643,336	4.00
410	XXX/5	7,548,656	4,643,669	18.86
411	XXX/6	7,548,656	4,644,002	15.12
412	XXXI/0	7,549,000	4,641,995	12.30
413	XXXI/1	7,549,000	4,642,337	6.63
414	XXXI/2	7,549,000	4,642,670	17.47
415	XXXI/3	7,549,000	4,643,003	33.20
416	XXXI/4	7,549,000	4,643,336	14.54
417	XXXI/5	7,549,000	4,643,669	30.77
418	XXXII/1	7,549,333	4,642,337	9.97
419	XXXII/2	7,549,333	4,642,670	20.34
420	XXXII/3	7,549,333	4,643,003	35.22
421	XXXII/4	7,549,333	4,643,336	16.36
422	XXXII/5	7,549,333	4,643,669	75.60
423	XXXII/6	7,549,333	4,644,002	18.29
424	XXXIII/1	7,549,666	4,642,337	25.00
425	XXXIII/2	7,549,666	4,642,670	14.19
426	XXXIII/3	7,549,666	4,643,003	43.59

427	XXXIII/4	7,549,666	4,643,336	244.72
428	XXXIII/5	7,549,666	4,643,669	106.40
429	XXXIII/6	7,549,666	4,644,002	41.05
430	XXXIV/0	7,549,998	4,641,995	15.00
431	XXXIV/1	7,549,999	4,642,337	8.89
432	XXXIV/2	7,549,999	4,642,670	26.37
433	XXXIV/3	7,549,999	4,643,003	16.40
434	XXXIV/4	7,549,999	4,643,336	107.89
435	XXXIV/5	7,549,999	4,643,669	26.47
436	XXXIV/6	7,549,999	4,644,002	16.00
437	XXXV/1	7,551,666	4,648,664	13.70
438	XXXV/2	7,551,666	4,648,997	12.14
439	XXXV/3	7,551,666	4,649,330	6.20
440	XXXV/4	7,551,666	4,649,663	8.69
441	XXXV/5	7,551,666	4,649,996	5.74
442	XXXVI/1	7,551,999	4,648,664	9.14
443	XXXVI/2	7,551,999	4,648,997	5.60
444	XXXVI/4	7,551,999	4,649,663	8.02
445	XXXVI/5	7,551,999	4,649,996	26.12
446	XXXVII/1	7,552,332	4,648,664	9.83
447	XXXVII/4	7,552,332	4,649,663	5.97
448	XXXVII/5	7,552,332	4,649,996	12.70
449	XXXVII/6	7,552,332	4,650,329	17.29
450	XXXVIII/1	7,552,665	4,648,331	7.81
451	XXXVIII/2	7,552,665	4,648,664	18.76
452	XXXVIII/4	7,552,665	4,649,459	4.56
453	XXXVIII/5	7,552,665	4,649,663	19.56
454	XXXVIII/6	7,552,665	4,649,996	12.72
455	XXXVIII/7	7,552,665	4,650,329	4.00
456	XXXIX/1	7,552,998	4,648,331	8.06
457	XXXIX/2	7,552,998	4,648,664	10.16
458	XXXIX/3	7,552,998	4,648,997	38.60
459	XXXIX/4	7,552,998	4,649,460	7.59
460	XXXIX/5	7,552,998	4,649,663	10.61
461	XXXIX/6	7,552,998	4,649,996	12.53
462	XXXIX/7	7,552,998	4,650,329	12.74
463	XL/1	7,553,331	4,648,331	11.67
464	XL/2	7,553,331	4,648,664	21.51
465	XL/3	7,553,331	4,648,997	12.93
466	XL/4	7,553,331	4,649,330	7.14
467	XL/5	7,553,331	4,649,663	5.68
468	XL/6	7,553,331	4,649,996	4.20
469	XL/7	7,553,331	4,650,329	6.10
470	XLI/1	7,553,664	4,648,664	118.20
471	XLI/2	7,553,664	4,648,997	10.46
472	XLI/3	7,553,664	4,649,330	5.91
473	XLI/4	7,553,664	4,649,663	5.27
474	XLI/5	7,553,664	4,649,996	8.08

475	XLII/6	7,553,664	4,650,329	4.28
476	XLII/1	7,553,997	4,648,997	10.50
477	XLII/2	7,553,998	4,649,330	6.53
478	XLII/3	7,553,997	4,649,663	49.75
479	XLII/4	7,553,997	4,649,996	10.50
480	XLII/5	7,553,997	4,650,329	6.33
481	XLIII/1	7,554,330	4,650,329	17.09
482	XLIII/2	7,554,331	4,650,662	8.69
483	XLIII/3	7,554,330	4,650,995	9.13
484	XLIII/4	7,554,330	4,651,328	7.78
485	XLIV/1	7,554,603	4,650,329	6.40
486	XLIV/2	7,554,603	4,650,662	14.52
487	XLIV/3	7,554,603	4,650,995	8.13
488	XLIV/4	7,554,603	4,651,328	10.16
489	XLV/1	7,554,807	4,650,329	13.20
490	XLVI/0	7,554,999	4,649,993	0.30
491	XLVI/1	7,554,996	4,650,329	7.21
492	XLVI/2	7,554,997	4,650,662	4.43
493	XLVI/3	7,554,996	4,650,995	8.48
494	XLVI/4	7,554,996	4,651,328	6.73
495	XLVII/1	7,555,329	4,650,662	67.71
496	XLVII/2	7,555,329	4,650,995	4.86
497	XLVII/3	7,555,329	4,651,328	8.48
498	XLVIII/1	7,555,662	4,650,662	12.02
499	XLVIII/2	7,555,663	4,650,995	8.30
500	XLVIII/3	7,555,662	4,651,328	11.27

Дискусија:

Согласно презентираниите податоци за содржините на As во испитуваните почви од третираните микролокалитети од Скопско поле, 2010 год (табела 1), би можело глобално да се констатира следното:

- Од вкупните 500 проби (со податоци за арсен) од целокупниот истражуван регион, во околу 60%, или околу 300 проби, се детерминирани содржини со вредности под или максимум до околу 20 ppm As, чија вредност е податок за контаминација (МДК вредност) или аномална вредност за содржина на As, согласно со литературни податоци и референтни критериуми од разни Европски земји (Холандија, Словенија, Бугарија итн.).
- Во останатите 40%, или околу 170-200 проби, се детерминирани содржини на As од 20-100 ppm, па дури во 8 проби беа детерминирани екстремно високи содржини на истиот микроелемент (повисоки од 100-200 ppm). Овие 8 проби имаат строго локално значење бидејќи истите претставуваат микролокалитети кои се екстремно контаминирани со

- As поради фактот дека тие проби се земени близу разни одводни канали, железнички пруги, депонии со отпад итн.
- Интересно е да се одбележи дека во испитуваните пунктови во реоните околу с.Смилковци - с.Арачиново - с.Стајковци - с.Миладиновци - хиподром Скопје, како најфреквентни се содржините на As пониски од 20 ppm. Ова уште веднаш сугерира на тоа дека почвите од наведените микролокалитети не се посебно контаминирани со As.
 - **Исто така, интересно е да се одбележи и тоа дека во пробите од почвите од терените во непосредна близина или подалеку од фабриката Охис (поконкретно околу населбата Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци) се детерминирани најфреквентни содржини на As кои се значително повисоки од 20-30-40 ppm, па дури и повисоки од 60 ppm од истиот елемент. На овој терен се детерминирани и највисоките содржини на As со вредности повисоки и од 100-200 ppm.**

Така, со прегледот на горенаведената табела 1 и прилогот 3, уште веднаш може да се констатира дека пробите од пунктовите од атарите околу с.Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци претставуваат контаминирани пунктови од варијабилен интензитет, со градиција контаминирани, поинтензивно контаминирани, па дури и екстремно контаминирани почви.

6.4. Статистички преглед - евалуација

Согласно со стандардните статистички процедури, извршена е статистичка евалуација на целокупниот истражуван регион, како и статистичка евалуација на поодделните истражни простори.

6.4.1. Статистичка евалуација на целокупниот истражуван регион на агрокултурните почви од Скопско поле, 2010 година

Од аналитичките податоци за дистрибуцијата, т.е. детерминираниите содржини на As од поедините пунктови (табела 1), извршена е систематска распределба по содржини (класи) и фреквенции.

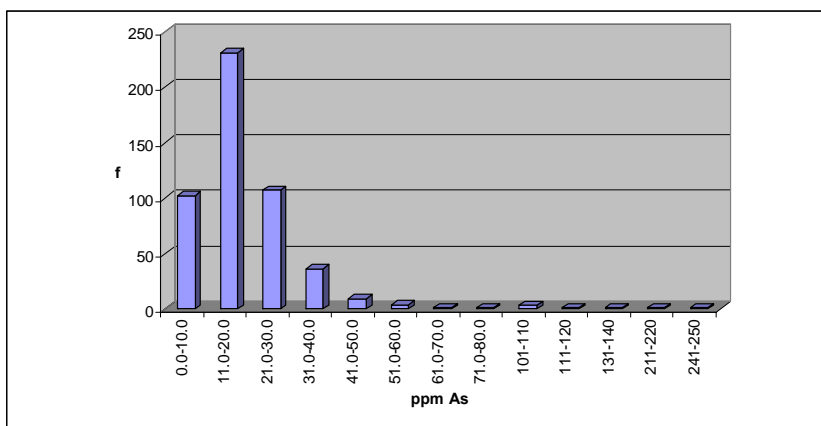
Табела 2. Содржини по класи и припадни фреквенции за содржини на As од агрокултурните почви, Скопско поле, 2010.

Класи As (ppm)	Средина	Фреквенции
0-10	5	102
11-20	15	231
21-30	25	109
31-40	35	36
41-50	45	9
51-60	55	4
61-70	65	1
71-80	75	1
101-110	105	3
111-120	115	1
131-140	135	1
211-220	215	1
241-250	245	1
		$\Sigma = 500$

Дискусија:

Интересно е да се одбележи дека како најфреквентни содржини на As во целокупниот истражен регион, Скопско поле, 2010, припаѓа на содржините до околу 40 ppm. Така, содржини до 50 ppm As се детерминирани во 475 проби, од вкупните 500 проби. Исто така се забележува дека како најфреквентни содржини во истражуваниот регион се содржините во класата 11-20 ppm As со дефинирана фреквенција од 231. Потоа фреквенциите за останатите класи опаѓаат постапно (на пример: за класата 21-30 ppm, фреквенцијата е 108; следува класата 31-40 ppm, за која фреквенцијата е 36, додека за класата 41-50 ppm, фреквенцијата е 9; и за класата 51-60 ppm, фреквенцијата е 4). Понатаму, за останатите класи фреквенциите се 1, со исклучок за класата 101-110 ppm, каде фреквенцијата е 3.

На основа на наведените класи и фреквенции, конструиран е следниот хистограм.



Слика 3. Хистограм за целокупниот истражен регион

Од аналитичките податоци (табела 1) извршена е пресметка за аритметичката, геометриската средина и медианата за As во целокупниот истражуван регион:

- Аритметичка средина за As (ppm) $\cong 19$
- Медиана $\cong 16$
- Геометриска средина $\cong 16$

На основа на стандардната постапка по логаритамската метода, добиени се останатите параметри, прикажани во долунаведената табела:

Табела 3. Статистички параметри за содржините на As (ppm) за целокупниот истражуван регион, Скопје, 2010

Број на проби	500
Минимална детектирана содржина	< 0.3
Максимална детектирана содржина	244,72
Аритметичка средина	$\cong 19$
Геометриска средина	$\cong 16$
Медиана	$\cong 16$
Средина (по log постапка)	$\cong 16$
Стандардна девијација- σ (по log. постапка)	1.8
Праг (по log постапка)	$\cong 20$
Двојна вредност на прагот	40
Четирикратна вредност на прагот	80
Аномална вредност	> 80

Интересно е да се одбележи дека вредноста за аритметичка средина (19) за As, скоро се поклопува со вредноста за прагот - 20.

Горенаведените податоци за дистрибуција на As на третираниот терен Скопско поле, 2010, покажуваат позголемено ниво на разни параметри (аритметичка средина, геометриска средина, медиана итн.) во однос на многу литературни податоци од разни извори во светот.

6.4.2. Статистичка евалуација за поодделни истражни простори, Скопско поле, 2010

Во текот на 2010 година, во рамките на просторите на Скопско поле, беа извршени истражувања на детерминацијата на дистрибуцијата на As во 4 просторно одвоени подрачја согласно следното:

6.4.2.1. Статистичка евалуација за дистрибуцијата на As во почвите од теренот во потегот од рудници и железарница, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново

Овој микролокалитет се наоѓа во непосредна близина или малку подалеку од рудници и железарница, Скопје, поради што истиот заслужува големо еко-геохемиско внимание.

Од добиените аналитички податоци (табела 1) за детерминираниите содржини на As во пунктовите од горенаведениот регион, беше извршена систематизацијата на содржините на As по класи и фреквенции, согласно следното:

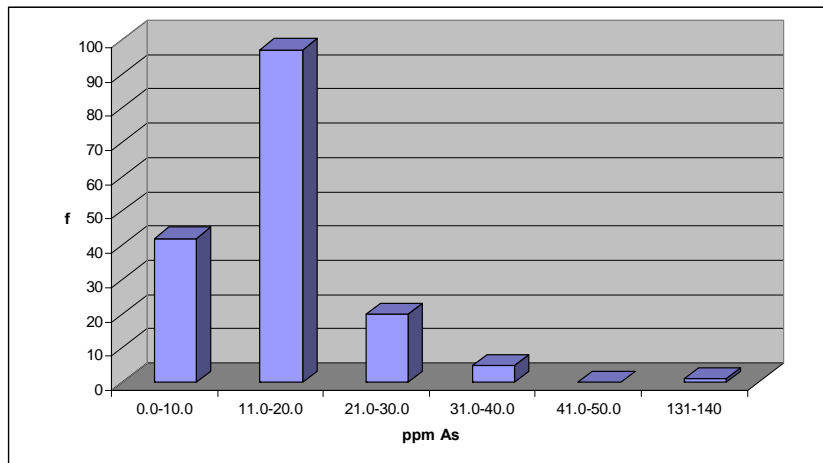
Табела 4. Содржини по класи и припадни фреквенции за As за микролокалитетот: железара, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново

Класи As (ppm)	Средина	Фреквенции
0-10	5	42
11-20	15	97
21-30	25	20
31-40	35	5
41-50	45	0
131-140	135	1
		$\Sigma = 165$

Дискусија:

Од горенаведената табела е евидентно дека во истражуваниот терен (на потегот железара, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново) се детерминирани најфреквентните содржини на As кои припаѓаат на класата од 11-20 ppm As. Потоа, фреквенцијата за следните класи, на пример од 21-30 ppm As опаѓа значително и изнесува 20, додека за класата 31-40 ppm As, фреквенцијата опаѓа уште позначително и изнесува 5. Фреквенцијата за која класата 131-140 изнесува 1 која има сосема локален карактер.

На основа на наведените класи и фреквенции за детерминираниите содржини на As во наведениот микролокалитет е конструиран следниот хистограм (слика 4)



Слика 4. Хистограм за микролокалитетот на потегот железара, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново

Од прикажаните податоци за детерминираниите содржини на As (табела 1) во третириониот микролокалитет (железара, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново) извршени се пресметки и проценки за детерминација на аритметичка, геометриската средина, медиана, како и други параметри по логаритамската постапка, прикажани во табелата што следи (табела 5).

Табела 5. Статистички параметри за содржините на As (ppm) во почвите од микролокалитетот на потегот железара, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново, Скопје, 2010

Број на проби	165
Минимална детектирана содржина	< 4
Максимална детектирана содржина	131
Аритметичка средина	$\cong 17$
Геометриска средина	$\cong 12$
Медиана	17.6
Средина (по log постапка)	13
Стандардна девијација- σ (по log. постапка)	1.714
Праг (по log постапка)	16.43
Двојна вредност на прагот	32 ppm
Четирикратна вредност на прагот	64 ppm
Аномална вредност	> 64

Од наведените податоци за As се гледа дека за наведеното истражно поле, вредностите за аритметичка средина (17), медиана (17,6) и праг (16,4) се многу блиски, т.е. скоро се идентични. **Сите тие податоци се зголемени, т.е. се наоѓаат на едно повисоко ниво (во однос на разни просечни вредности за содржини на As во почви, од разни литературни извори), иако истите податоци се далеку под податокот т.е. нивото 20, кое претставува МДК за As.**

6.4.2.2. Статистичка евалуација за дистрибуцијата на As на микролокалитетот во Скопско поле на потегот од фабрика Охис - населба Горно Лисиче - с.Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци

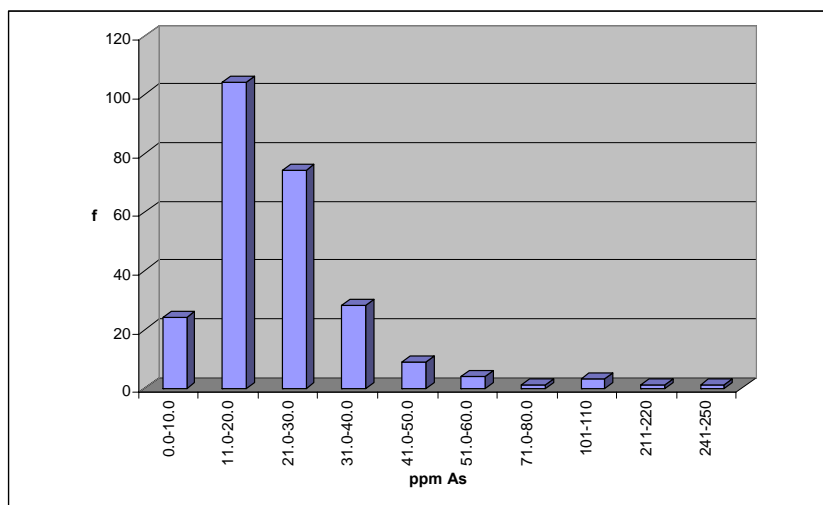
Овој микролокалитет е во непосредна близина или подалеку од фабриката Охис, поради што заслужува посебно внимание за овој еко-геохемиски мониторинг. Со обработка и средување на резултатите по класи и фреквенции, добиени со детерминација на As во почвите од горенаведениот микролокалитет, конструирана е следната табела (табела 6).

Табела 6. Содржини по класи и припадни фреквенции за As за микролокалитетот: фабрика Охис - населба Горно Лисиче - с. Горно Лисиче - с. Долно Лисиче - с. Драчево - с. Огњанци

Класи As (ppm)	Средина	Фреквенции
0-10	5	24
11-20	15	104
21-30	25	74
31-40	35	28
41-50	45	9
51-60	55	4
71-80	75	1
101-110	105	3
211-220	215	1
241-250	245	1
		$\Sigma = 249$

Од горенаведената табела за третираниот микролокалитет се гледаат значително зголемени фреквенции на содржините на As (и тоа во рамките на класите од 21-30 и 31-40) за околу 4-5 пати во однос на истите фреквенции за истите класи од микролокалитетот на потегот железара, Скопје - с. Смилковци - с. Стајковци - с. Арачиново. Во третираниот локалитет се застапени и зголемените содржини во рамките на класата 41-50, кои воопшто не беа детерминирани во претходниот микролокалитет. Големите содржини во класите над 100 и 200 ppm се застапени со по 1-2 содржини соодветно. Сето ова зборува за тоа дека во третираниот микролокалитет (фабрика Охис - населба Горно Лисиче - с. Долно Лисиче - с. Драчево - с. Огњанци) содржините на As над 20 и 30 ppm се позначајни т.е. фреквентно застапени, што укажува на зголемената контаминација со As во почвите од истата микролокација.

На база на наведените податоци од табела 6, конструиран е следниот хистограм (слика 5)



Слика 5. Хистограм за микролокалитетот фабрика Охис - населба Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци

Од податоците од табела 1, исто така се пресметани параметрите за аритметичка, геометриска средина, медиана и другите показатели од логаритамската процедура.

Табела 7. Статистички параметри за содржините на As (ppm) во почвите од микролокалитетот на потегот фабрика Охис - населба Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци, Скопје, 2010

Број на проби	249
Минимална детектирана содржина	< 4
Максимална детектирана содржина	245
Аритметичка средина	$\cong 25$
Геометриска средина	$\cong 19$
Медиана	20.5
Средина (по log постапка)	$\cong 20$
Стандардна девијација- σ (по log. постапка)	1.968
Праг (по log постапка)	$\cong 24$
Двојна вредност на прагот	48
Четирикратна вредност на прагот	96
Аномална вредност	> 97

Од податоците во горенаведената табела (табела 7) се гледаат значително зголемени вредности за аритметичката средина (25 ppm As), медианата (20,5), средината по логаритамска постапка (околу 20), што недвосмислено укажува на позголемено ниво на контаминација со As во агрокултурните простори на третиралиот микролокалитет. Исто така мора да се каже дека горенаведените податоци укажуваат дека на теренот има голем број на пунктови со содржини над 20 ppm As.

Согласно горенаведеното, како глобален заклучок би се рекло дека агрокултурните почви од овој микролокалитет се контаминирани со варијабилен интензитет (прилог 3).

6.4.2.3. Статистичка евалуација на содржините на As во агрокултурните почви од микролокалитетот околу хиподром, Скопје и крстопатот Скопје-Велес-Куманово

Овој микролокалитет се наоѓа во непосредна близина на хиподром и магистралниот пат Белград-Скопје-Велес-Гевгелија, поради што заслужува посебно внимание за овој геохемиски мониторинг.

Со статистички преглед на податоците од табела 1 содржините на As од овој микролокалитет се систематизирани во класи и фреквенции, согласно следното:

Табела 8. Содржини по класи и фреквенции за As од истражното поле хиподром, Скопје и крстопат Скопје-Велес-Куманово

Класи As (ppm)	Средина	Фреквенции
0-10	5	1
11-20	15	15
21-30	25	6
		$\Sigma = 22$

Согласно со горенаведеното, се гледа дека од овој микролокалитет се третирали мал број на агрокултурни почви. Од прикажаните податоци се гледа дека во 15 проби (што претставува приближно 68% од вкупниот број на проби од третиралиот микролокалитет) се детерминирани содржини пониски од 20 ppm As (што претставува МДК за истиот микроелемент), додека во само 6 проби (27% од вкупниот број на проби) се детерминирани содржини на As повисоки во интервал од 21-30 ppm. Поради малиот број на проби, овде одсуствува графичкиот приказ во форма на хистограм.

Со статистичка обработка на добиените резултати за As од овој микролокалитет се добиени следните податоци:

Табела 8. Статистички параметри за содржините на As (ppm) во почвите од микролокалитетот, истражното поле хиподром, Скопје и крстопат Скопје-Велес-Куманово

Број на проби	22
Минимална детектирана содржина	7.63 ppm
Максимална детектирана содржина	27 ppm
Аритметичка средина	$\cong 17$
Геометриска средина	$\cong 16$
Медиана	17.62
Средина (по log постапка)	16.4
Стандардна девијација- σ (по log. постапка)	1.3
Праг (по log постапка)	19
Двојна вредност на прагот	38 ppm
Четирикратна вредност на прагот	76 ppm
Аномална вредност	> 76

Согласно со горенаведените податоци, се гледа дека вредностите за аритметичката средина, медианата, средината (по логаритамска постапка), се далеку под нивото од 20 ppm, кое претставува МДК за As во почви. **Тоа укажува дека агрокултурните почви од истражуваниот микролокалитет се незначително или сосема малку контаминирани со As.**

6.4.2.4. Статистичка евалуација на содржините на As во агрокултурните почви од микролокалитетот околу атарите на с. Миладиновци - с. Бујковци - рафинерија Окта.

Прелиминарните податоци за зголемените содржини на As (II фаза на еко-геохемиски мониторинг), околу атарите на с. Миладиновци и с. Бујковци, како и присуството на рафинеријата Окта, беа доволен повод за спроведување на полудетална мрежа на истраги (од помал обем), која беше извршена во оваа, 2010 година.

Со статистички преглед на детерминираниите содржини на As во агрокултурните почви од третирианиот микролокалитет се укажува на следното:

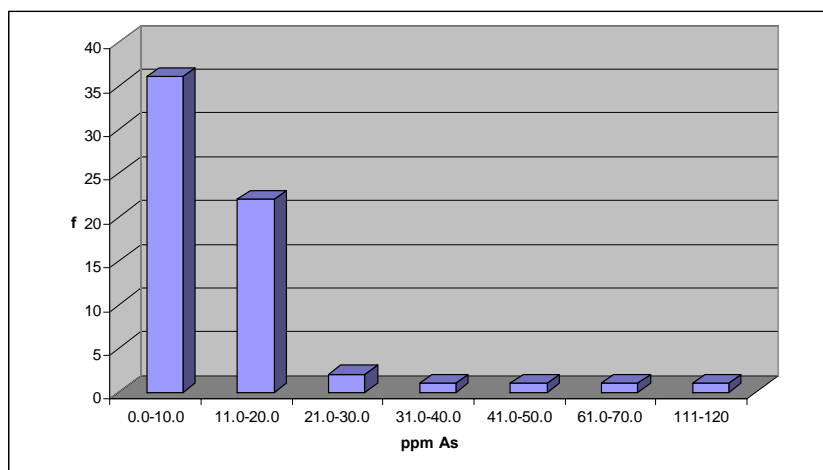
Табела 9. Содржини по класи и припадни фреквенции за As за микролокалитетот околу атарите на с.Миладиновци - с.Бујковци - рафинерија Окта.

Класи As (ppm)	Средина	Фреквенции
0-10	5	36
11-20	15	22
21-30	25	2
31-40	35	1
41-50	45	1
61-70	65	1
111-120	115	1
		$\Sigma = 64$

Дискусија:

Иако горенаведениот микролокалитет е прелиминарно истражуван со релативно помал број на проби (64) на агрокултурните почви околу рафинеријата Окта, би можело да се каже дека скоро 91% од вкупниот број на проби содржат As со помали содржини од МДК - 20 ppm) за истиот микроелемент. Имено, во само 6 проби, или во 9% од вкупниот број на проби, се детерминирани содржини повисоки од МДК за As од 20 ppm.

На основа на горенаведените податоци, конструиран е следниот хистограм;



Слика 6. Хистограм за микролокалитетот околу атарите на с.Миладиновци - с.Бујковци - рафинерија Окта.

Со помош на статистичка евалуација, добиени се повеќе статистички параметри за содржините на As во агрокултурните почви од третираниот микролокалитет и истите се прикажани во следната табела:

Табела 10. Статистички податоци за содржините на As (ppm) во агрокултурните почви околу рафинеријата Окта, Скопско поле, 2010

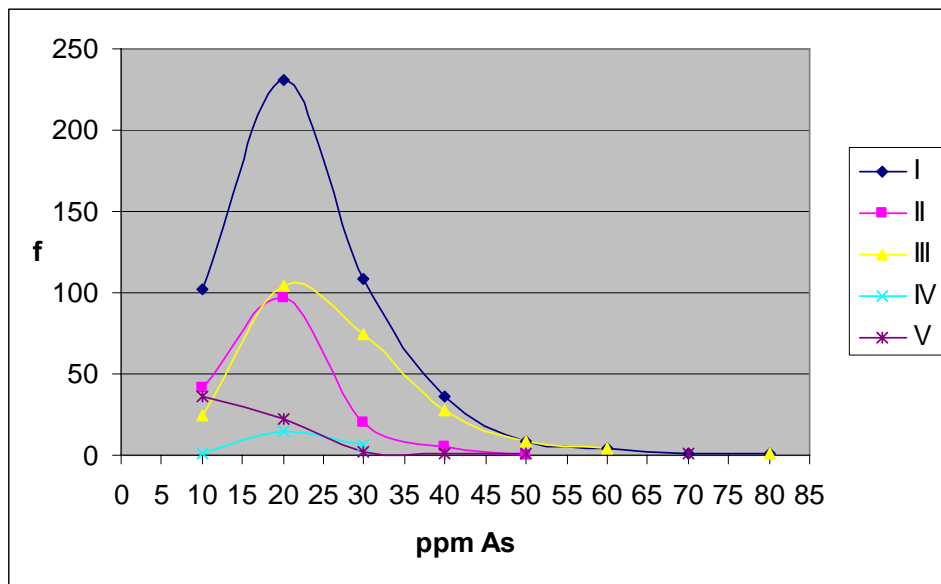
Број на проби	64
Минимална детектирана содржина	< 4
Максимална детектирана содржина	118
Аритметичка средина	17
Геометриска средина	\cong 11
Медиана	9
Средина (по log постапка)	9.3
Стандардна девијација- σ (по log. постапка)	2.21
Праг (по log постапка)	\cong 14
Двојна вредност на прагот	28
Четирикратна вредност на прагот	56
Аномална вредност	> 56

Иако со релативно мал број на анализирани проби (64), со оглед на гореприкажаните содржини и статистички параметри за As во агрокултурните почви околу с.Миладиновци, с.Бујковци т.е. околу рафинеријата Окта, би можело да се каже дека во третираниот микролокалитет многу е мал бројот на проби (6) со содржини на As повисоки од 20 ppm - МДК. **Согласно горенаведеното, третираниот терен на агрокултурните почви околу рафинеријата Окта е незначително контаминиран со As, иако еден доволен број на проби (22) или околу 31% од вкупниот број на проби имаат зголемени содржини во класата 11-20.**

6.4.2.5.Компаративен преглед на некои статистички параметри

Овој преглед е даден од потребата за поцелосно согледување на некои статистички параметри на целиот истражен регион, како и согледување на меѓусебниот сооднос помеѓу истите параметри од различни истражни микролокалитети.

I. Компаративен преглед на полигони на фреквенции



Слика 7. Полигони на фреквенции за As на истражуваниот терен во целина и поедините полигони на фреквенции на третирани микролокалитети

Легенда:

I - целокупен регион;

II - железарница, Скопје - с.Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново

III - фабрика Охис - с. Д.Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци

IV - хиподром, Скопје - крстопат Скопје-Велес-Куманово

V - рафинерија Окта - с.Миладиновци

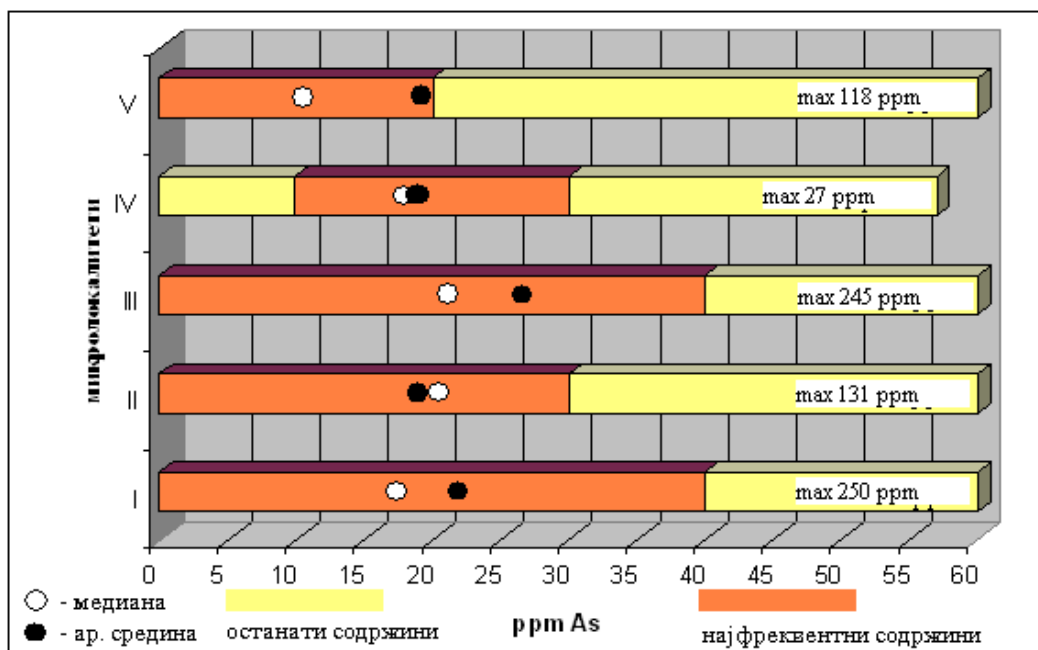
Дискусија:

- За целокупниот истражен регион може да се каже дека содржините на As до 20 ppm имаат најголеми фреквенции, и од 21 ppm понатаму, фреквенциите значително опаѓаат.

- За регионите под влијание на рудници и железарница, Скопје и фабриката Охис, може да се каже дека полигоните на фреквенција по облик им се слични (форма на своно-Gaus-ова крива за нормална дистрибуција), иако полигонот на фреквенција за пробите под влијание на фабриката Охис покажува поголеми вредности на фреквенции за содржините на As во подрачјето од 21-30 и 31-40 ppm, поради што, **истиот се третира како контаминиран регион од различен степен на контаминација.**

II.

Компаративен преглед на дијапазони на содржини со најголеми фреквенции, аритметички средини, медиани



Слика 8. Компаративен дијаграм на дијапазоните на содржини, распони на најфреквентни содржини, аритметичка средина и медиана на As, за целокупниот истражен регион и поедините истражни микролокалитети

Легенда:

- I - целокупен регион;
- II - железарница, Скопје - Смилковци - с.Стајковци - с.Арачиново
- III - фабрика Охис - с.Г и с.Д.Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци
- IV - хиподром, Скопје - крстопат Скопје-Велес-Куманово
- V - рафинерија Окта - с.Миладиновци

Согласно горенаведениот компаративен дијаграм на дијапазоните на содржините со најголеми фреквенции, аритметички средини и медиани, во целокупниот истражен регион и поедините истражни микролокалитети, би можело да се заклучи следното:

- За истражуваниот микролокалитет во близина (или под влијание) на Охис (т.е. регионот на с. Горно и Долно Лисиче, с. Драчево, с. Огњанци), **подрачјето на максимални фреквенции е со дијапазон од 3 до 40 ppm и истото подрачје е скоро идентично со целокупното истражувано подрачје. Исто така е евидентно дека вредностите за аритметичката средина (25) и медианата (20) за микролокалитетот во близина на Охис се значително поголеми во однос на истите за микролокалитетите близу железарница, хиподром и Окта, каде тие се движат околу 17 (за аритметичка средина и медианата), додека медианата за подрачјето околу Окта е 9.**
- Горенаведените податоци и подрачја на најфреквентни содржини укажуваат како еден микролокалитет со своите високи содржини на As (повишени вредности за аритметичката средина и медианата) може статистички да влијае и да ги зголеми истите вредности на целокупниот регион.

III. Компаративен преглед на статистички податоци за As од третираното подрачје

Табела 11. Компаративен преглед на статистички податоци за As (ppm) од третираното подрачје, Скопско поле, 2010

	За целокупниот истражен регион	Истражен реон околу железара, Скопје	Истражен реон околу фабрика Охис	Истражен реон околу хиподром	Истражен реон околу рафинерија Окта
Број на проби	500	165	249	22	64
Минимална детектирана содржина	< 0.3	< 4	< 4	7.63	< 4
Максимална детектирана содржина	245	131	245	27	118
Аритметичка средина	≅ 19	≅ 17	≅ 25	16.46	17
Геометриска средина	16	12	19	16	11
Медиана	≅ 16	≅ 18	20.5	17.62	9
Средина (по log постапка)	≅ 16	13	≅ 20	16.4	9.3
Стандардна девијација-σ (по log. постапка)	1.8	1.714	1.97	1.3	2.21
Праг (по log постапка)	≅ 20	16.4	≅ 24	19	≅ 14
Двојна вредност на прагот	40	32	48	38	28
Четирикратна вредност на прагот	80	64	96	76	56
Аномална вредност	> 80	> 64	> 96	> 76	> 56

Дискусија:

Врз основа на горенаведената табела на компаративен преглед на статистички параметри на As за третираниот регион, може да се заклучи: недвосмислено т.е. еднозначно се забележуваат зголемени вредности за аритметичка средина, медиана, средна вредност по логаритамска постапка и вредност за прагот за микролокалитетот во непосредна близина на фабриката Охис, т.е. во регионот на потег од фабриката Охис - с. Горно Лисиче - с. Долно Лисиче - с. Драчево - с. Огњанци во однос на многу понамалените вредности на истите параметри во останатите истражувани микролокалитети.

7. МЕТОДОЛОГИЈА И КРИТЕРИУМИ ЗА КОНСТРУКЦИЈА НА ЕКО-ГЕОХЕМИСКАТА КАРТА ЗА ДИСТРИБУЦИЈА НА As ВО АГРОКУЛТУРНИТЕ ПОЧВИ ОД СКОПСКО ПОЛЕ, 2010

Бидејќи во нашата држава до сега не е изградена официјална легализирана методологија и конструкција на параметри (кои со просто име се викаат МДК - максимално дозволена концентрација) за реализација на еко-геохемиски карти и разни други елаборате од овој тип, сите автори на вакви или слични проекти користат т.е. се потпираат, или на разни литературни податоци, или на критериуми за МДК од разни Европски или други земји во светот. Така и во овој случај, за конструкцијата на методологијата за реализација на еко-геохемиската карта за дистрибуцијата на As во истражуваниот терен (прилог 3) се користени следните извори на податоци:

- Официјални податоци за МДК за As од разни Европски земји (Словенија, Холандија, Бугарија итн.) со поголема еко-геохемиска традиција.
- Разни литературни податоци за дистрибуција на As во разни локалитети во светот, при што е користен библиотечниот фонд на Универзитетската библиотека во Калгари, Канада.

Според литературните податоци од А. Kabata, Н. Pendias [3] може да се прикаже следниот табеларен преглед:

Табела 12. Дијапазони на концентрации и средни содржини за As (ppm) во почви (литературни податоци).

	Ред на As концентрации (ppm)	Средина As (ppm)
Песокливи почви	< 0.1 - 30	5.1
Глини и глиновито- муљевити почви	1.7 - 27.0	7.7
Алувијални почви	2.1 - 22	8.2
Органски светли почви	< 0.1 - 48.0	5.0
Разни почви	< 1.0 - 93.2	7.0
Почви продуцирани од варовници и карбонати	1.5 - 21.0	7.8
Почви над вулкански стени	2.1 - 11	5.9
Почви над гранити и гнајси	0.7 - 15.0	3.6
Подзоли и песокливи почви од Канада, Јапонија, Кореа	-	4.0 - 5.8
Муљевити и глиновити почви Канада, Тајланд	-	4.8 - 12.8
Разни почви од Бугарија, Канада	-	5.6 - 5.8
Почви во светот воопшто	-	5
Почви во Европа	-	12

Холандски критериуми за почви:

- Неконтаминирани почви _____ до 9,5 ppm As
- Гранични содржини, т.е.
интермедијарни содржини
(меѓу неконтаминирани
и слабо контаминирани) _____ 9,5 - 12 ppm As
- Слаби контаминации _____ 12 - 16 ppm As
- Поинтензивни контаминации _____ 16 - 20 ppm As

Бугарски норми за МДК за As (норми, 2008)

- Обработливи почви _____ 25 ppm As
- Тревни површини _____ 30 ppm As

Евидентно е дека има контрадикторни мислења за МДК и односи контаминирани-неконтаминирани гранични вредности за As во почви од разни извори.

На основа на горенаведените релевантни податоци, за овогодишните истражувања за детерминација на дистрибуција на As во агрокултурни почви и конструкција на еко-геохемиска карта за дистрибуција на As во Скопско поле, 2010, беа прифатени следните критериуми:

1. Содржините на As во агрокултурни почви од третиралиот регион до **12 ppm As, претставуваат неконтаминирани почви** и тие во еко-геохемиската карта се претставени со **интензивна зелена боја**.
2. Содржини од **12-19,9 ppm As претставуваат гранично-интермедијарно подрачје на неконтаминирани-контаминирани почви** и тие се претставени со **бледо зелена боја**.
3. Содржините од **20-39,9 ppm As претставуваат контаминирани почви** и тие се претставени со **розева боја**.
4. Содржините од **40-79,9 ppm As претставуваат интензивно контаминирани почви** и тие се претставени со **црвена боја**.
5. Содржините **> 80 ppm As претставуваат екстремно контаминирани почви** и тие се претставени со интензивна кармин црвена боја.

На основа на горенаведените критериуми и интерполационата компјутерска метода со посебен компјутерски софтвер, конструирана е овогодишната еко-геохемиска карта (прилог 3) за дистрибуција на As во агрокултурните-алувијални почви од третираните микролокалитети, Скопско поле, 2010.

8. ЗАКЛУЧОК

На основа на горенаведените податоци и нивната статистичка евалуација за дистрибуцијата на содржините на As во агрокултурните-алувијални почви од третираните микролокалитети, Скопско поле, 2010 година, би можело да се заклучи следното:

- **Со извесен мал број и локални исклучоци на некои осамени пунктови**, каде содржините на As се зголемени и изнесуваат околу 20-40 ppm или > 100 ppm), микролокалитетите на агрокултурни алувијални почви С; СИ и источно од рудници и железарница, Скопје (околу с.Стајковци-с.Смилковци-с.Арачиново), потоа третираниот терен околу микролокалитетот хиподром-крстопатот Скопје-Велес-Куманово, како и третираните терени околу микролокалитетот рафинерија Окта (околу с.Миладиновци-с.Бујковци) се определени глобално како **неконтаминирани или слабо контаминирани**. Во рамките на овие три горенаведени истражни микролокалитети, иако има пунктови со покачени нивоа на концентрации со вредности на As од околу 12-19 ppm, истите се толерантни, односно под МДК од 20 ppm.
- **Терените на агрокултурните-алувијални почви И, СИ, ЈИ од фабриката Охис, т.е. кон с. Горно Лисиче-с.Долно Лисиче-с.Драчево-с.Огњанци на еко-геохемиската карта (прилог 3) глобално се означени и третираните како контаминирани почви**, согласно сите горенаведени статистички и релевантни литературни податоци, а **особено зголемените фреквенции на As-содржини во редот од 20-40 ppm As**, податокот за зголемена аритметичка средина (приближно 25 ppm), покачената вредност на медианата (20 ppm) и зголемената геометриска средина (19).

Согласно со приложената карта (прилог 3), евидентно е дека терените на агрокултурните почви околу с. Горно Лисиче-с.Долно Лисиче-с.Драчево-с.Огњанци, **кои се третираните како контаминирани, изнесуваат глобално околу 60-70% од вкупната површина на овој истражен реон.**

Но доколку би се изработила детална еко-геохемиска карта, најверојатно состојбата би се променила кон зголемување на процентот на контаминирано подрачје во овој микролокалитет.

Иако немаме многу расположиви податоци, теренот на агрокултурните-алувијални почви, во и околу атарите на с. Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци, најверојатно се најконтаминирани почви со As од антропогено потекло во Македонија, а можеби и пошироко.

9. ПРЕПОРАКА

Согласно сите расположиви податоци (содржини на As и параметри на статистичка евалуација), добиени со досегашните истражувања во рамките на агрокултурните-алувијални почви, Скопско поле, 2010, би можело да се препорача следното:

- Избирање т.е. селектирање на еден експериментален полигон (на пример 1 x 1 km) од теренот на алувијални почви помеѓу фабриката Охис - с.Горно Лисиче - с.Долно Лисиче - с.Драчево - с.Огњанци, на кој би биле изведени паралелно (во рамките на еден истражен проект) еко-геохемиски испитувања од **детален тип** со детерминација на **достапни содржини** на As во почвите во **систематска мрежа 100 x 100 m** и **био-геохемиски испитувања** во рамките на кои биолозите, ботаничарите или земјоделски стручни лица би извршиле детерминација на As во сите вегетативни делови (корен, стебла, лист, плод) на разни видови зеленчук и овошја. Двете горенаведени фази се независни една од друга и би можело да се извршат истовремено, уште во наредната 2011 година.
- Согласно прелиминарните разговори неопходно е да се извршат дефинитивни завршни испитувања на еко-геохемискиот атлас Скопско поле со ICPS-методата.

10. ЛИТЕРАТУРА

1. Abbey, S., Studies in "Standard samples" of silicate rocks and minerals 1969-1982, Geol. Survey of Canada, Ottawa, 1983.
2. Adriano, D. C. Trace elements in the terrestrial environment, Spr. Verlag, New York, 1986.
3. Alina K. Pendias, Henryc Pendias, Trace elements in soils and plants, USA, 1986.
4. Andjelov, M. Rezultati radiometrčnih in geokem. meritev za karto naravne radioakt, Slovenije, Geologija, Ljubljana, 1994.
5. Bowen, H. J. Environmental chemistry of elements. Acad. Press, London, 1979.
6. Haygart, P.T. et al., Atmospheric deposition of metals to agricultural surfaces. CRC Press Inc., Florida, 1992.
7. Le Maitre, R.W, Numerical Petrology: Statistical interpr. Of geoch. Data, Els. Sci. Pub. Company, Amsterdam, 1982.
8. Miesh, A. T. Geochem. survey of Missouri; methods of sampling, lab. analyzing and statistic. Reduction of data, Geol. Survey, Washington, 1976.
9. Pirc, S. et al, Geochem. surveys on carbonate terrains in Yugoslavia, Knjižnica za geologiju, NTF, Ljubljana, 1987.
10. Pirc, S, Geochem. surveys based on statistical sampling design, Knjižnica za geologiju, NTF, Ljubljana, 1985.
11. Sandercor, G. W. et al, Statistical methods, The Iowa State Univ. press, Iowa, 1967.
12. Šajn R. et al, Gech. atlas of the Ljubljana urban area, 3rd Int. Symp. on Env. Geoch., Krakow, 1994.
13. Šajn R. et al, Factor analysis of elemental distribution in soil of Ljubljana, 2nd Int. Symp., Budapest, 1994.
14. Pirc, S., et al. Geochem. Mapping of carbonate terrains, 28th Int. Geol. Congress, Washington, 1989.
15. Shacklette, H.T, Boerngen, J.G, Keith, J.R, Selenium, fluorine and srsenic in surficial materials of the conterminous United States; U.S. Geol. Surv. Circ., 692, 14, 1974
16. Kim H. Ten, Environmental soil science, Univ. of Georgia, Athens, New York, Basel, 2000.
17. H. Magdi Selim, Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils, London-New York-Washington, 2003.
18. A. Wild, Soils and the environmental, Cambridge University, press 1993.
19. I.K.Iskandari, Trace elements in soil (bioavailability, flux and transfer), 2001
20. R. Webster, M.A.Oliver, Statistical methods in soil and land resource survey, Oxford University press, 1990
21. B.J. Alloway, Heavy metals in soils, Printed in G. Britain, 1990.
22. Pirc, S., et al. Distribution pattern of mercury in Slovenia, 2nd Int. Symp., Budapest, 1984
23. M. Maletic, S. Janchev, K. Davkova, Heavy metals contamination of topsoil in the surroundings of the smelting-furnace Zletovo-Veles, Journal of Environmental Protection and Ecology, 2002.
24. Јанчев С., Малетиќ М., Тасев М., Давкова К., Влијание на антропогените фактори врз контаминацијата почвите во Велес, 2004.
25. Јанчев С, Богоевски С., Детална геогемиска проспекција на тешките метали-микроелементи (Pb, Zn, Cd, Cu, Sn, Cr, Ni, In, Ge, Ga) во агрокултурните почви на просторот помеѓу Башино село-Речани, Велес, 2004.
26. М. Арсовски, Тектоника на Македонија, 1997

27. S.Bogoevski, S.Jancev, Regional geochemical surveys on heavy-toxic metals (Pb, Zn and Cd) in soil samples from the Veles city area and its surroundings, Journal of Environmental Protection and Ecology, 2007.
28. S.Jancev, S.Bogoevski, E.Hristova, Geochemical surveys on toxic heavy metals Pb, Zn and Cd in agricultural soil samples from Bashino village-Rechani at the Veles city area, Macedonia, Journal of Environmental Protection and Ecology, 2007.

Соработници:

Емил Петрушев, *дипл.инж.геолог*

Никола Димов, *дипл.инж.геолог*

Дејан Павлов, *дипл.инж.геолог*

М-р Бошко Бошковски, *п.ом.асис.*

Составиле:

Проф. д-р Симеон Јанчев

Проф. д-р Слободан Богоевски

Дипл. инж. Новица Столик