

UDC 55

CODEN – GEOME 2

ISSN 0352 – 1206

GEOLOGICA MACEDONICA

<i>Geologica Macedonica</i>	Год.	24	Број	1	стр.	1–74	Штип	2010
<i>Geologica Macedonica</i>	Vol.		No		pp.		Štip	

<i>Geologica Macedonica</i>	Год.	24	Број	1	стр.	1–74	Штип	2010
<i>Geologica Macedonica</i>	Vol.		No		pp.		Štip	

GEOLOGICA MACEDONICA

Published by: – Издава:

The "Goce Delčev" University, Faculty of Natural and Technical Sciences, Štip, Republic of Macedonia
Универзитет „Гоце Делчев“, Факултет за природни и технички науки, Штип, Република Македонија

EDITORIAL BOARD

Todor Serafimovski (R. Macedonia, *Editor in Chief*), **Prof. Blažo** (R. Macedonia, *Editor*), David Alderton (UK), Tadej Dolenc (R. Slovenia), Ivan Zagorchev (R. Bulgaria), Wolfgang Todt (Germany), acad. Nikolay S. Bortnikov (Russia), Clark Burchfiel (USA), Thierry Augé (France), Todor Delipetrov (R. Macedonia), Vlado Bermanec (Croatia), Milorad Jovanovski (R. Macedonia), Spomenko Mihajlović (Serbia), Dragan Milovanović (Serbia), Dejan Prelević (Germany), Albrecht von Quadt (Switzerland)

УРЕДУВАЧКИ ОДБОР

Тодор Серафимовски (Р. Македонија, *главен уредник*), **Блажо Боев** (Р. Македонија, *уредник*), Дејвид Олдертон (В. Британија), Тадеј Доленец (Р. Словенија), Иван Загорчев (Р. Бугарија), Волфганг Тод (Германија), акад. Николай С. Бортников (Русија), Кларк Барвфил (САД), Тиери Оже (Франција), Тодор Делипетров (Р. Македонија), Владо Берманец (Хрватска), Милорад Јовановски (Р. Македонија), Споменко Михајловиќ (Србија), Драган Миловановиќ (Србија), Дејан Прелевиќ (Германија), Албрехт вон Квад (Швајцарија)

Language editor	Лектура
Marijana Kroteva	Маријана Кротева
(English)	(англиски)
Georgi Georgievski, Ph. D.	д-р Георги Георгиевски
(Macedonian)	(македонски)

Technical editor	Технички уредник
Blagoja Bogatinoski	Благоја Богатиноски
Proof-reader	Коректор
Alena Georgievska	Алена Георгиевска

Address	Адреса
GEOLOGICA MACEDONICA	GEOLOGICA MACEDONICA
EDITORIAL BOARD	РЕДАКЦИЈА
Faculty of Natural and Technical Sciences	Факултет за природни и технички науки
P. O. Box 96	пошт. факс 96
МК-2000 Štip, Republic of Macedonia	МК-2000 Штип, Република Македонија
Tel. ++ 389 032 550 575	Тел. 032 550 575
E-mail: todor.serafimovski@ugd.edu.mk	

400 copies	Тираж: 400
Published yearly	Излегува еднаш годишно
Printed by:	Печати:
2 nd Avgust – Štip	2 ^{PM} Август – Штип

Price: 500 den	Цена: 500 ден.
The edition was published in December 2010	Бројот е отпечатен во декември 2010

Photo on the cover:	На корицата:
Argillitic alteration, Kadiica, Republic of Macedonia	Аргилитска алтерација, Кадиица, Република Македонија

<i>Geologica Macedonica</i>	Год.	24	Број	1	стр.	1–74	Штип	2010
<i>Geologica Macedonica</i>	Vol.		No		pp.		Štip	

СОДРЖИНА

Споменко Ј. Михајловиќ, Руди Чоп, Паоло Паланцио Структура на големите магнетни бури	1–12
Марјан Делипетров, Жан Л. Расон, Благица Донева, Тодор Делипетров Мрежа на мерни станици и тектонска реонизација на Република Македонија.....	13–21
Милорад Јовановски, Азра Шпаго, Игор Пешевски Дијапазон на вредности на инженерско-геолошки карактеристики на некои карбонатни карпести комплекси од балканскиот полуостров.....	23–30
Гоше Петров, Виолета Стојанова, Војо, Мирчовски, Андреј Шмуц, Ѓорѓи Димов Тектонска еволуција на палеогените басени во Република Македонија.....	31–37
Тодор Серафимовски, Горан Тасев, Крсто. Блажев, Александар Волков Главните Алпски структури и Си-порфирска минерализација во Српско-Македонскиот масив	39–48
Тена Шијакова-Иванова, Весна Амбаркова, Vassiliki Topitsogloy, Весна Панева-Зайкова Зависност помеѓу концентрацијата на флуор и останатите елементи во некои геотермални води во Република Македонија.....	49–52
Снежана Димовска, Трајче Стафилов, Роберт Шајн Определување на активноста на ⁴⁰ K и вкупната бета активност во почвата од Кавадарци и неговата околина.....	53–62
Сабина Стрмиќ Палинкаш, Сибила Боројевиќ Шоштарик, Ладислав Палинкаш, Золтан Печкај, Блажо Боев, Владимир Берманец Гасно-течни инклузии и одредување на староста според методот K/Ar на Au-Sb-As-Tl наоѓалиштето Алшар, Македонија	63–71
Упатство за авторите.....	73–74

<i>Geologica Macedonica</i>	Год.	24	Број	1	стр.	1–74	Штип	2010
<i>Geologica Macedonica</i>	Vol.		No		pp.		Štip	

TABLE OF CONTENTS

Spomenko J. Mihajlović, Rudi Čop, Paolo Palangio The structure of the big magnetic storms.....	1–12
Marjan Delipetrev, Jean L. Rassin, Blagica Doneva, Todor Delipetrov Net of repeat stations and tectonic regionalization of the Republic of Macedonia.....	13–21
Milorad Jovanovski, Azra Špago, Igor Peševski Range of engineering-geological properties for some carbonate rock complexes from Balkan Peninsula.....	23–30
Goše Petrov, Violeta Stojanova, Vojo Mirčovski, Andrej Šmuc, Đorđi Dimov Tectonics evolution of the paleogene basins in the Republic of Macedonia.....	31–37
Todor Serafimovski, Goran Tasev, Krsto Blažev, Aleksandr Volkov Major alpine structures and Cu-porphyry mineralization in the Serbo-Macedonian massif.....	39–48
Tena Šijakova-Ivanova, Vesna Ambarkova, Vassiliki Topitsogloy, Vesna Paneva-Zajkova Fluoride content and dependence on other elements in some geothermal waters in Republic of Macedonia.....	49–52
Snežana Dimovska, Trajče Stafilov, Robert Šajn Determination of activity concentration of ⁴⁰ K and gross beta activity in soil from Kavadarci and its environs.....	53–62
Sabina Strmić Palinkaš, Sibila Borojević Šoštarić, Ladislav Palinkaš, Zoltan Pecskey, Blažo Boev, Vladimir Bermanec Fluid inclusions and K/Ar dating of the Allšar Au-Sb-As-Tl mineral deposit, Macedonia.....	63–71
Instructions to authors.....	73–74

FLUORIDE CONTENT AND DEPENDENCE ON OTHER ELEMENTS IN SOME GEOTHERMAL WATERS IN REPUBLIC OF MACEDONIA

Tena Šijakova-Ivanova¹, Vesna Ambarkova², Vassiliki Topitsogloy³, Vesna Paneva-Zajkova¹

¹Faculty of Natural and Technical Sciences, "Goce Delčev" University,
Goce Delčev 89, MK–2000, Štip, Republic of Macedonia

²Faculty of Dentistry, Department of preventive dentistry, Ss. Cyril and Methodius" University in Skopje,
Republic of Macedonia

³Faculty of Dentistry, Aristotle University of Thessaloniki, Greece
tena.ivanova@ugd.edu.mk

Abstract: The paper presents the results obtained for the fluoride content in some geothermal waters in Republic of Macedonia. The results made it possible to determine the dependence between fluoride and other chemical elements in the geothermal water. Fluoride content was determined with ion-analyser (EA 920 ORION) and Ion selective electrode for detection of trace fluoride. For chemical analysis was used 10% TISAB Alumina. Samples were collected in plastic bottles and kept in dark place not longer than two months. Examination on other chemical elements was carried out with AES-ICP. First, the samples were filtered and preserved with HNO₃.

Key words: fluoride; ion analyzer; AES-ICP

INTRODUCTION

Fluoride is an ion of the element fluorine, and is a natural component in most water resources.

Fluoride is an essential element notably for health (Frencken, J. E. 1992; USNRC 1993; USPHS 1991). Fluoride is present in surface, more in ground water and much more in geothermal and mineral water (Allmann, R. and Koritnig, 1974; Deshmukh A. N. and Maple D. B. 1996; Gaciri S. J. and Davies 1993; Handa B. K. 1975). Fluorine content varies widely.

Fluoride content in water depends on several factors such as:

- geology of the terrain,
- porosity and alkali of soil,
- type of rocks,
- pH values and temperature,
- chemical and physical properties of water-bearing layer,
- content of calcium ion which limits dissolution of fluorine to 3.1 mg/l concentration,

– depth of source,

Specific geological conditions which result in higher concentration of fluoride in water are related to volcanic activity. Acidic rocks which are poor in calcium and rich in fluoride under high temperature activity release fluoride from the rocks or fluids after eruptive processes and hydration in water bodies.

Volcanic rocks and geothermal fluids can be regarded as key factor for the high concentration on fluoride in water (Lottermoser, B. G., and Cleverley, J. S. 2007; Hem, J. D., 1989; Sharma S. K. 2003).

Fluoride is dissolved salt whose major sources in ground waters are apatite, mica and fluorapatite. They are associated with water with high pH values and low calcium concentration (Karthikeyan, G. A. Shunmugasundarraj, 2008; Alagumuthu G and Rajan M 2008).

RESULTS AND DISCUSSION

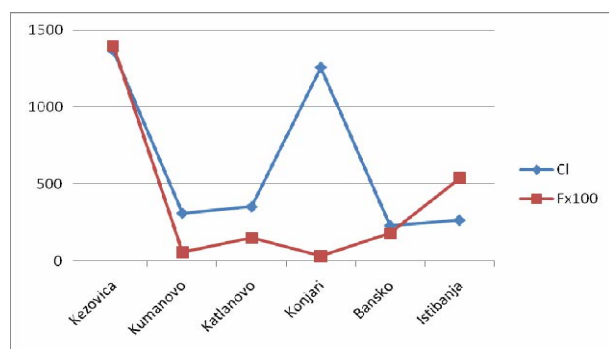
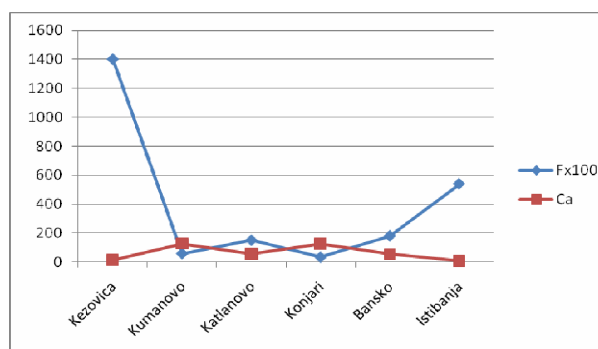
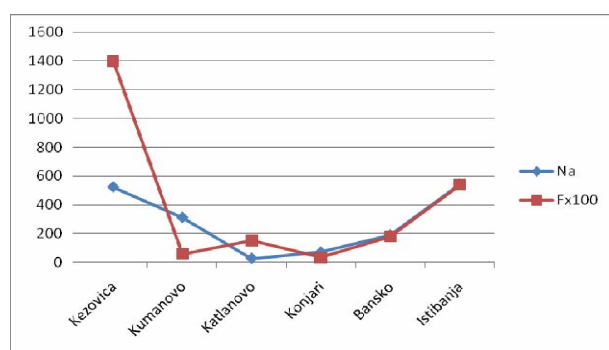
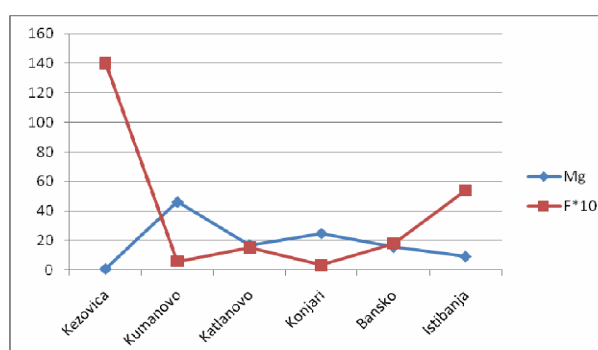
Table 1 shows the chemical composition of investigated waters. Dependence between F⁻-Cl⁻, F⁻-Na, F⁻-Ca, F⁻-Mg, F⁻-As, F⁻-Al, F⁻-Fe, F⁻-Cr

is shown on Figs. 1–8. Correlation coefficient can be seen from the results given in Table 2

Table 1

Chemical composition of investigated geothermal waters

	Kežovica	Kumanovo	Katlanovo	Konjari	Bansko	Istibanja
As	0.177	0.076	0.004	0.060	0.016	0.187
Al	0.025	0.000	0.008	0.004	0.008	0.025
Sr	0.379	1.08	0.334	0.354	1.10	1.26
Ca	14.6	127.6	54.7	124.6	54.4	9.3
Ba	0.024	0.316	0.541	0.050	0.145	0.086
Mn	0.029	0.004	0.005	0.070	0.004	0.002
Fe	0.037	0.015	0.013	0.013	0.012	0.033
Cr	0.017	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005
Mg	0.734	46.2	16.98	24.8	15.6	9.2
Na	524	311	27	70	189	543
F ⁻	14	0.58	1.5	0.33	1.8	5.4
P	0.024	0.022	0.022	0.761	0.005	0.003
Zn	0.019	0.008	0.596	0.178	0.007	0.005
Pb	0.011	0.003	0.014	0.001	0.001	0.006
Co	0.007	0.007	0.005	0.007	0.006	0.006
K	12.7	16.8	3.6	13.7	10.7	26.5
Cl ⁻	1368	312	354	1259	232	267
NO ₃ ⁻	0.059	0.068	0.029	0.066	0.029	0.016
NH ₄ ⁺	0.029	0.044	0.098	0.050	0.058	0.057
Hardness concentration CaCO ₃ (mg/l)	39.5	508.3	206.4	413.4	200.0	60.8
Classification	soft water	very hard	hard	very hard	hard	soft water

Fig. 1. Dependence between F⁻ and ClFig. 3. Dependence between F⁻ and CaFig. 2. Dependence between F⁻ and NaFig. 4. Dependence between F⁻ and Mg

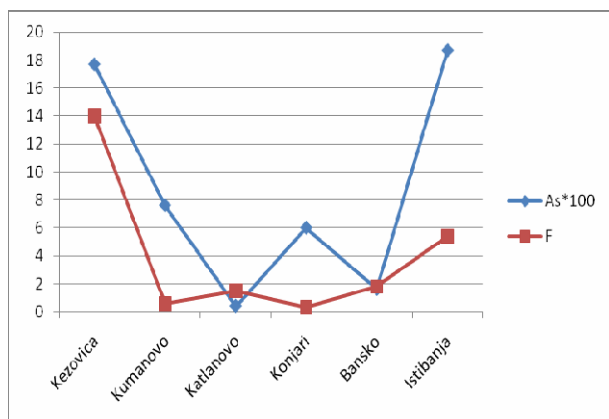


Fig. 5. Dependence between F⁻ and As

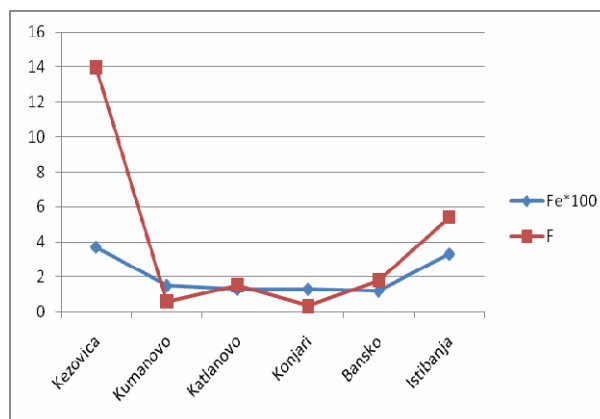


Fig. 7. Dependence between F⁻ and Fe

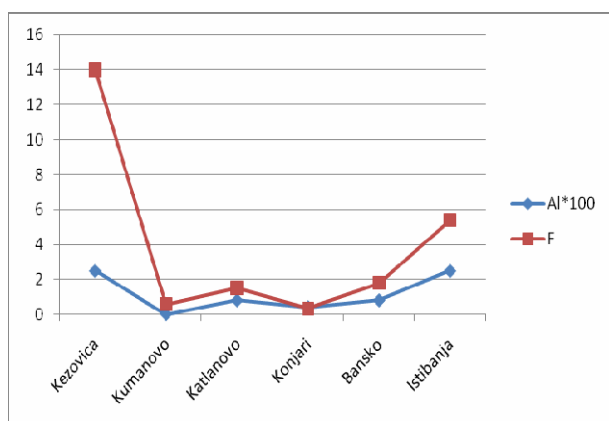


Fig. 6. Dependence between F⁻ and Al

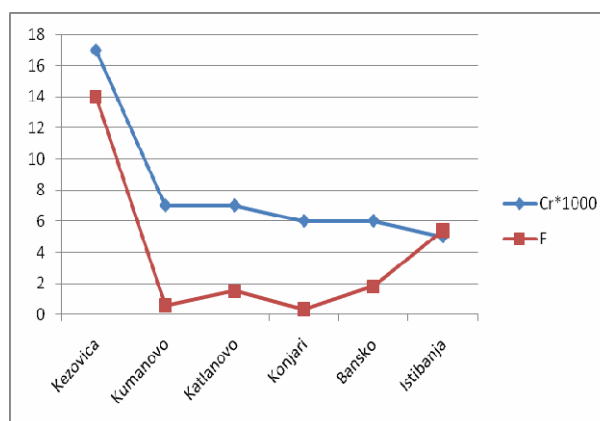


Fig. 8. Dependence between F⁻ and Cr

Table 2.

Correlation coefficient between F⁻ and Cl⁻, Na, Ca, Mg, Al, As, Fe and Cr

	Cl ⁻	Na	Ca	Mg	Al	As	Fe	Cr
Correlation coefficient (r)	0.5174	0.7383	-0.7121	-0.7268	0.8400	0.7456	0.8930	0.8801

CONCLUSION

Investigations carried out led to the conclusion as follows.

Fluoride content is higher in Kežovica water and lowest in Konjare water. Dependence between F⁻-Cl⁻, Na, Al, As, Fe and Cr is proportional. Correlation coefficient for F⁻ and Cl⁻ has lower value, 0.5174 and correlation coefficient for F⁻ and Fe has higher value, 0.8930 Non-proportional dependence was established between F⁻-Ca and F⁻ Mg with correlation coefficient, -0.7121 and -0.7268. Kežovica and Istibanja are soft water. Kumanovo and Konjari are very hard water. Kežovica water, except higher concentration on F⁻ has higher value on Cl⁻, Na, Al, Fe and Cr.

	Higher value	Lower value
F ⁻	Kežovica	Konjari
Cl ⁻	Kežovica	Bansko
Na	Istibanja, Kežovica	Katlanovo
Ca	Kumanovo	Istibanja
Mg	Kumanovo	Kežovica
Al	Kežovica, Istibanja	Kumanovo
As	Istibanja	Katlanovo
Fe	Kežovica	Bansko
Cr	Kežovica	Istibanja

REFERENCE

- Allmann R. and Koritnig S., 1974: Fluorine. In: Wedepohl, K.H. (editor), *Handbook of Geochemistry*, vol. III/1. Berlin, Heidelberg; Springer Verlag.
- Alagumuthu G. and Rajan M., 2008: Monitoring of fluoride concentration in ground water of Kadayamblock of Tirunel Velidistrict, India, Correlation with physico-chemical parameters *Rasayan J. Chem.*, **1** (4), 757–765, (2008).
- Deshmukh A. N. and Maple D. B., 1996: *Fluorine in environment, Special publication*, Gondwana geological Society, Bagpur, pp 1–13.
- Frencken J. E. (editor), 1992: *Endemic Fluorosis in developing countries, causes, effects and possible solutions*. Publication number 91.082, NIPG–TNO, Leiden, The Netherlands,
- Gaciri S. J., and T. C. Davies, 1993: The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *J. Hydrol. (Amst)*, 143, 395–412.
- Handa B. K., 1975: *Ground Water*, Volume **13**, Issue 3, pages 275–281,
- Karthikeyan G, A. Shunmugasundarraaj, 2008: *Fluoride*, **33**, 121–127
- Lottermoser B. G., and Cleverley J. S., 2007: Controls on the genesis of a high-fluoride thermal spring: Innot Hot Springs, North Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences*, **54** (4). pp. 597–607. ISSN 1440–0952
- Hem, J. D., 1989: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water [3d ed]: U.S. *Geological Survey Water –Supply Paper*, 2254–263 p
- Sharma S. K. 2003: *High fluoride in ground water cripples life in parts of India*, Diffuse Pollution Conference Dublin 2003.
- USNRC 1993 *Health effects of Ingested fluoride*, United States national research Council national Academy Press Washington.
- USPHS, 1991: *Review fluoride benefits and risks. report of ad hoc subcommittee on fluoride*. Committeeto coordinate Environmental health and related Program.

Резиме

ЗАВИСНОСТ ПОМЕГУ КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА ФЛУОР И ОСТАНАТИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ВО НЕКОИ ГЕОТЕРМАЛНИ ВОДИ ВО РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА

Тена Шијакова-Иванова¹, Весна Амбаркова², Vassiliki Topitsogloy³, Весна Панева-Зажкова¹¹Факултет за природни и технички науки, Универзитет Гоце Делчев, ул. Гоце Делчев, 89, МК-2000 Штип, Република Македонија²Стоматолошки факултет, Катедра за превентивна стоматологија, Универзитет Св. Кирил и Методиј во Скопје, Република Македонија³Стоматолошки факултет, Архитектонски Универзитет, Солун, Грција¹Faculty of Natural and Technical Sciences, "Goce Delchev" University, Goce Delchev 89, MK–2000, Štip, Republic of Macedonia

tena.ivanova@ugd.edu.mk

Клучни зборови: флуор; јон анализатор; AES-ICP

Содржината на флуоридните јони е највисока во водата од Кежовица, а најниска во водата од Коњаре. Корелацијата помеѓу содржината на флуоридни јони со содржината на Cl⁻, Na, Al, As, Fe и Cr пропорционална. Коэффициентот на корелација за F⁻–Cl⁻ има најниска вредност, 0,5174, а за F⁻–Fe највисока, 0,8930. Корелацијата помеѓу

концентрацијата на F⁻–Ca и F⁻–Mg е обратно пропорционална со коефициенти на корелација –0,7121 и –0,7268. Водите од Кежовица и Истибања се меки води, а водите од Куманово и Катланово се многу тврди. Во водата од Кежовица се одредени највисоки концентрации не само за флуоридните анјони, туку и за Cl⁻, Al, Fe и Cr.