



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ - ШТИП  
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ  
Институт за геологија  
*Катедра за петрологија, минералологија и геохемија*

## **МАГИСТЕРСКИ ТРУД**

ОДРЕДУВАЊЕ НА ПОТЕКЛОТО НА ТЕРМОМИНАРАЛНИТЕ ВОДИ  
НА КОЖУФ ПЛАНИНА СО ПРИМЕНА НА СТАБИЛНИТЕ ИЗОТОПИ  
НА КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Кандидат: Митко Јанчев

Ментор: Проф. Д-р Блажо Боев

февруари 2012 г., Штип

**Митко Јанчев**  
ОДРЕДУВАЊЕ НА ПОТЕКЛОТО НА ТЕРМОМИНАРАЛНИТЕ ВОДИ  
НА КОЖУФ ПЛАНИНА СО ПРИМЕНА НА СТАБИЛНИТЕ ИЗОТОПИ  
НА КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ - ШТИП  
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ  
Институт за геологија  
*Катедра за петрологија, минералологија и геохемија*

## **МАГИСТЕРСКИ ТРУД**

ОДРЕДУВАЊЕ НА ПОТЕКЛОТО НА ТЕРМОМИНАРАЛНИТЕ ВОДИ  
НА КОЖУФ ПЛАНИНА СО ПРИМЕНА НА СТАБИЛНИТЕ ИЗОТОПИ  
НА КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Кандидат: Митко Јанчев

Ментор: Проф. д-р Блажо Боев

Фебруари, 2015 г., Штип

## **Комисија за оценка и одбрана**

Ментор: **д-р Блажо Боев, редовен професор**  
Факултет за природни технички науки  
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: **д-р Војо Мирчовски, редовен професор**  
Факултет за природни и технички науки  
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: **д-р Тена Шијакова-Иванова, ред. професор**  
Факултет за природни и технички науки  
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Назив на научното поле: Применета геологија  
Научна област: **геохемија**

Датум на одбрана

# ОДРЕДУВАЊЕ НА ПОТЕКЛОТО НА ТЕРМОМИНАРАЛНИТЕ ВОДИ НА КОЖУФ ПЛАНИНА СО ПРИМЕНА НА СТАБИЛНИТЕ ИЗОТОПИ НА КИСЛОРОД И ВОДОРОД

## Краток извадок

Во трудот се прикажани геохемиските испитувања на застапеноста на макро елементите и елементите во траги во термо минералните води од Кожуф Планина и тие укажуваат на фактот дека станува збор за хидрокарбонатни, калциумско слабомагнезиумски води во кои имаме зголемени концентрации на арсен, цезиум и уран како последица на интеракцијата на овие води со вулканските карпи. Добиените резултати за застапеноста на изотопите на  $d^{18}O$  и  $dD$  укажуваат на фактот дека термоминералните води на Кожуф Планина во најголема мерка се обнувауваат со водите од современите врнежи.

Геотермалните води представуваат исклучително значаен економски потенцијал за секоја земја. Со векови е позната употребата на геотермалните води како леčiliшта или како рекреативни центри. Денеска кога потребата од обновливи извори на енергија се повеќе се зголемува овие ресурси добиваат се поголема важност. Особено важно прашање за овие ресерси е тоа колку се тие стварно обновливи од аспект на нивните геолошки, хидрогеолошки, геохемиски или изотопски карактеристики.

Геотермалните води се вбројуваат во еколошко обновливо и чисто природно богатство и тие како такви се искористуваат од горниот плеистоцен па се до денес. Луѓето овие води во прво време ги користеле за задоволување на своите потреби. Во прво време поради примитивниот начин на живеење геотермалните води ги користела само за заштита од студот, покасно луѓето сватиле дека овие води можат да се користат и за лечење како и за други потреби. Посебни љубители на термалните води секако биле старите Римјани, кои дури во нашите краеве граделе бањи и леčiliшта (секако дека треба посебно да се нагласи областа околу селото Мрежичко каде постоела и римска бања). Исто така значајно е да се спомене дека геотермалните води во околината на селото

Мајдан (Топлек) биле користени како бања за време на балканските и првата светска војна.

Спрема теоријата на австрискиот геолог Suess (1831-1914) за јувенилните и вадозните води, можни се само два начини на постанок и загревање на термалните води. Меѓутоа со развојот на науката се менуваат и погледите и теориите за потеклото на термалните води так што денес се разликуваат пет типови на термални води и тоа: јувенилни (вулкански), конатни (фосилни), квартерни (млади), вадозни и мешани води. Треба да се спомене дека температурата на вода во основа зависи од нејзиното потекло.

Геотермалните води кои досега се истражувани во светот имаат различно потекло во однос на придонесот на метеорската, конатната или јувенилната вода во нивниот вкупен состав. Постојат геотермални води кои имаат претежно метеорски состав, конатен (фосилен) состав и јувенилни води кои настанале со кондензација на водената пареа и гасовите како придружни појави на магамтските процеси. Најчесто геотермалните води, односно, термалните и минералните води настануваат со мешање на метеорската вода со конатната и/или јувенилната вода. Хемискиот состав на овие води во основа зависи од составот на карпите од геотермалниот водоносник.

За одредување на потеклото на составот на геотермалните води се применуваат хидрохемиските показатели. Како хидрохемиски показател се користи основниот јонски состав.

Стабилните изотопи на кислород и водород  **$\delta^{18}\text{O}$**  и  **$\delta^2\text{H}$**  многу често се користат при одредувањето на потеклото на водите. Содржината на овие изотопи во природни услови е променлива поради процесите на фракционација (изотпно разделување) предизвикано од промената на агрегатната состојба (вода-кондезнација или евапорација). Изотпоната фракционација зависи и од притисокот на водената пареа, од нејзиниот изотопен состав а најмногу од температурата на фазниот премин и тоа доколку температурата е пониска ефектот на фракционацијата е поголем.

Во врнежите од дожд вредностите на  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  зависат од:

- надморската височина (со зголемување на надморската височина расте уделот на лесните изотопи во врнежите од дожд (ефект на температурата и притисокот),

- географска широчина (со зголемувањето на географската широчина се зголемува уделот на лесните изотопи во врнежите од дожд),
- одалеченоста од морето (т.н. континентален ефект), со одалеченоста од морето расте уделот на лесните изотопи во дождовите,
- годишното време (летните врнежи од дожд се збогатени со тешките изотопи во однос на лесните ),
- количината на врнежите ( поголема количина на врнежи, поголема количина на лесни изотопи во дождот),
- евапорација ( се зголемува количината на тешките изотопи во дождовите

Изотопниот однос на водата се изразува во однос на стандардниот изотопен состав на океанската вода на длабочина > 40 m (SMOW – Standard Mean Ocean Water).

Отстапувањата во однос на тешкиот изотоп и лесниот изотоп во однос на истиот во стандардот се одредува со примената на масената спектрометрија.

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left( \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{примерок}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{станд}}} - 1 \right) * 1000 (\text{‰ SMOW})$$

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = \left( \frac{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{примерок}}}{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{станд}}} - 1 \right) * 1000 (\text{‰ SMOW})$$

Во врнежите во светот, востановен е линеарен однос помеѓу  $\delta^2\text{H}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , и се прикажува со равенката  $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$  и тој се нарекува глобален правец на метеорската во метеорската вода (GMWL – Global Meteoric Water Line).

За практична примена во хидролошките и хидрогеолошките истражувања се користи правецот на водата од дождот добиен за точно одредено подрачје, на пример некој слив или подрачје при истражувањето на геотермалните води (LMWL – engl. Local Meteoric Water Line).

*Клучни зборови: геохемија на води, макро и микро елементи, стабилни изотопи на кислород и водород*

# **DETERMINATION OF THE ORIGIN OF THERMO-MINERAL WATERS OF KOZUV MOUNTAIN WITH APPLICATION OF THE STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN**

## **Abstract**

This paper shows the geochemical surveys of the representation of macro elements and trace elements in thermal mineral waters from Kozuf Mountain and they suggest that to a hydrocarbon, low calcium magnesium water with increased concentrations of arsenic, cesium and uranium as a consequence of the interaction of these waters with volcanic rocks. The results for the presence of isotopes of  $d^{18}O$  and  $dD$  suggest that thermomineral water of Kozuf Mountain is mostly renewed of the modern precipitation.

The geothermal waters represent a very significant economic potential for each country. For centuries it is known the use of geothermal waters as sanctuaries or recreational centers. Today, when the need for renewable energy is increasing these resources are of growing importance. Especially important issue for these resources is how they actually renewable in terms of their geological, hydrogeological, geochemical and isotopic characteristics.

The geothermal waters are among the ecologically clean and renewable natural resources such as those used by the upper Pleistocene until today. People these waters at first used to meet their needs. At first because of the primitive lifestyle geothermal waters were used only for protection from the cold, but later people realized that these waters can be used for healing and other needs. The thermal waters were certainly appreciated most by the ancient Romans, who even in these parts built spas and sanctuaries (It should be emphasized especially the area around the village where there is Velgosti and Roman bath). It is also important to mention that the geothermal waters in the vicinity of the village of Majdan (Toplek) were used as a bath during the Balkan Wars and the First World War.

According to the theory of the Austrian geologist Suess (1831-1914) for juvenile and vadose waters there are only two possible ways of its formation and heating of the thermal waters. But with the development of science and changing views and theories about the origin of thermal waters today there are five different types of thermal waters



as follows: juvenile (volcanic) conate (fossil), quaternary (young), and mixed vadose waters. It should be mentioned that the temperature of water depends on its origin.

Geothermal waters which have been explored in the world have different backgrounds in terms of the contribution of the meteor, or juvenile conate water in their overall composition. There are geothermal waters with mostly meteoric composition conate (fossil) composition and juvenile waters caused by the condensation of water vapor and gases such phenomena accompanying the magmatic processes. Frequently the geothermal waters, ie, thermal and mineral water are generated by mixing water with meteor conatic and / or juvenile water. The chemical composition of these waters depends on the composition of rocks from geothermal reservoir.

To determine the origin of the composition of geothermal waters the hydro chemical indicators are applied. As a hydro chemical indicator it is used basic ion composition.

Stable isotopes of oxygen and hydrogen  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  are often used in determining the origin of the water. The content of these isotopes in natural conditions is variable due to the process of fraction (isotopic splitting) caused by the change of the aggregate state (water condensation or evaporation). The isotope fraction depends on the pressure of water vapor from its isotope composition and above the phase transition temperature and if the temperature is lower the fraction effect is greater. The rainfall values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  depend on:

- Altitude (with increasing altitude growing share of light isotopes in rainfall (effect of temperature and pressure),
- Latitude (with increasing latitude increases the proportion of light isotopes in rainfall),
- Distance from the sea (the so-called continental effect), with distance from the sea growing share of light isotopes in rainfall,
- Season (summer rainfall are enriched with heavy isotopes relative to the light)
- The amount of precipitation (rainfall greater, the greater amount of light isotopes in the rain)
- Evaporation (increasing the amount of heavy isotopes in rain

The isotopic relation of water is expressed in terms of the standard isotope composition of ocean water at depths > 40 m (SMOW - Standard Mean Ocean Water).

Deviations in terms of the light isotope and heavy isotope compared to the same standard is determined by the application of mass spectrometry.

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{primerok}} / \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{stand}} \right) - 1 * 1000 (\text{‰ SMOW})$$

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = \left( \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}_{\text{primerok}} / \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}_{\text{stand}} \right) - 1 * 1000 (\text{‰ SMOW})$$

Within the rainfall in the world, there is established a linear relationship between  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ , and displays the equation  $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$  and it called towards global meteor meteor in water (GMWL - Global Meteoric Water Line). For practical application in hydrological and hydrogeological studies used the direction of rain water received exactly certain area, such as a basin or area of research in geothermal waters (LMWL - engl. Local Meteoric Water Line).

*Keywords: geochemistry of water, macro and micro elements, stable isotopes of oxygen and hydrogen*

## СОДРЖИНА

ВОВЕД	12
1. Физичко-географски карактеристики на областа	12
1.1. Климатски особености	12
1.2. Хидрографски појави	15
1.2.1. Извори	15
1.2.2. Речни текови	17
1.3. Геоморфолошки карактеристики	18
1.3.1. Структурен рељеф	19
1.3.2. Палеовулкански рељеф	20
1.3.3. Рецентен рељеф	22
2. Геолошка градба	23
2.1. Геолошка градба и тектонска положба	31
2.1. Основни карактеристики на вулканизмот на Кожуф Планина	
3. Хидрогеолошки карактеристики на поширокото подрачје	40
3.1. Распространување и хидрогеолошки карактеристики На карпестите маси	42
3.1.1. Водопропустни карпести маси	42
3.1.2. Слабо водопропустни карпести маси	43
3.1.3. Добро водопропустни карпести маси	45
3.1.4. Мошне водопропустни карпести маси	47
4. Постанок на термоминералните води	48
4.1. Јувенилни геотермални води	49
4.2. Вадозни геотермални води	49
4.3. Стари конатни геотермални води	49
4.4. Млади, квартерни води	50
4.5. Мешани води	50
5. Класификација на термалните води на основа на темпер.	50
5.1. Геохемиски карактеристики на термалните води	51
5.2. Радиоактивни изотопи на водород	51
5.3. Стабилни изотопи на кислород	54
5.4. Радиоактивни изотопи на јаглерод	55
6. Методологија на работа	56
7. Добиени резултати и коментар	58
8. Заклучок	65
9. Литература	65

## ВОВЕД

Термо минералните води кои се појавуваат во рамките на вулканскиот комплекс на Кожуф Планина претставуваат исклучително значајни поствулкански појави од аспект на нивната економска потенцијалност. Постојат поголем број на податоци кои укажуваат на употребата на овие води низ историјата во насока на нивно користење како природни леčiliшта. Имено во локалитетот на селото Мрежичко постојат две појави на термо минерални води кои во минатото се користеле како води за лечење на разни заболувања на бубрезите и органите за варење. Тоа е локалитетот Кисела вода кој се наоѓа на левата страна на стариот пат од Мрежичко кон Рожден. Денес овие води од овој издан се користат како минерални води под комерцијалното име “Кожуфчанка”. Овој комерцијален бренд е исклучително успешен токму поради самите геохемиски карактеристики на овие води од една страна а од друга страна поради еколошките вредности на самото место на појавување на овие води. Другата појава на термо минерална вода која се наоѓа исто така во непосредна близина на стариот пат Мрежичко-Рожден, на левата страна од коритото на реката Топли Дол во минатото била активно користена како леčiliште. Имено постојат одредени информации дека во овој локалитет се наоѓала старата римска бања која активно се користела за лечење на болести на метаболизмот и реуматични болести. Третата појава на термо минерални води се наоѓа во самото корито на Мајданска река во локалитетот Топлек. Исто така постојат поголем број на информации и докази дека и оваа вода за времето на балканските и првата светска војна вила активно користена како леčiliште на разните војски кои поминувале во овие региони.

Истражувањето на потеклото на овие води од една страна има исклучително значење како научен проблем во насока на дефинирањето на генезата на овие води и нивната поврзаност со поствулканските феномени кои се случуваат на овој дел од вулканскиот комплекс на Кожуф Планина а од друга страна резултатите кои ќе се добијат со овие истражувања можат да имаат големо влијание и при самата комерцијализација на овие води. Мора да се спомене дека феноменот на обновувањето на водите во самите издански простори има исклучителна важност за постојаноста на самиот квалитет на

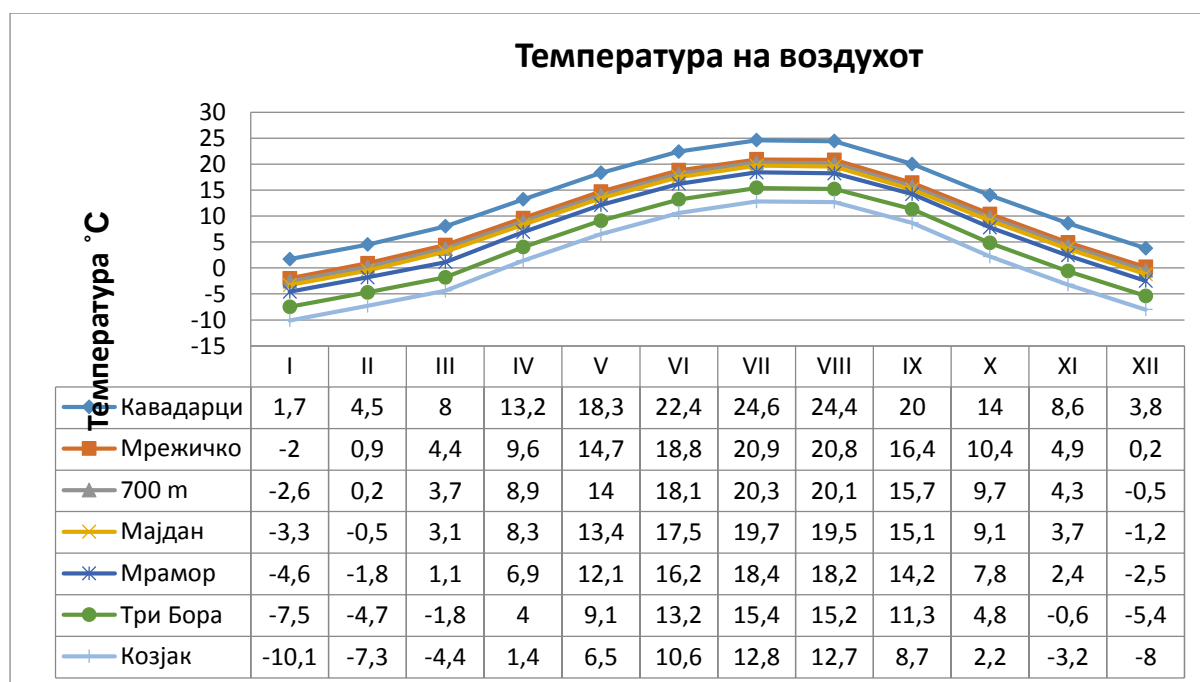
подземните води. Само истражувањата кои во себе ги вклучуваат изотопските методи можат да дадат доволно точни информации во поглед на самата генеза на подземните води. Токму оваа е направено во оваа магистерска теза, искористени се стабилните изотопи на водородот и кислородот во дефинирањето на генетските моменти на термо минералните води на Кожуф Планина.

## 1. ФИЗИЧКО-ГЕОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ОБЛАСТА

### 1.1. КЛИМАТСКИ ОСОБЕНОСТИ

Поради изолираноста на подрачјето каде се појавуваат термоминералните води, во околните населби (Мајдан, Рожден и Мрежичко) не се вршени никакви метеоролошки набљудувања. Од овие причини како основни показатели за климатските прилики на просторот, преку соодветна интерпретација користени се сознанијата од најблиските станици; Гевгелија (за количествата на врнежи) и Кавадарци (за температурните прилики).

Средниот годишен температурен градиент на ова подрачје е со вредност од 0,6 до 0,7°C на секои 100 м височина, додека за количеството на врнежи изнесува приближно 50 мм на секои 100 м надморска височина.



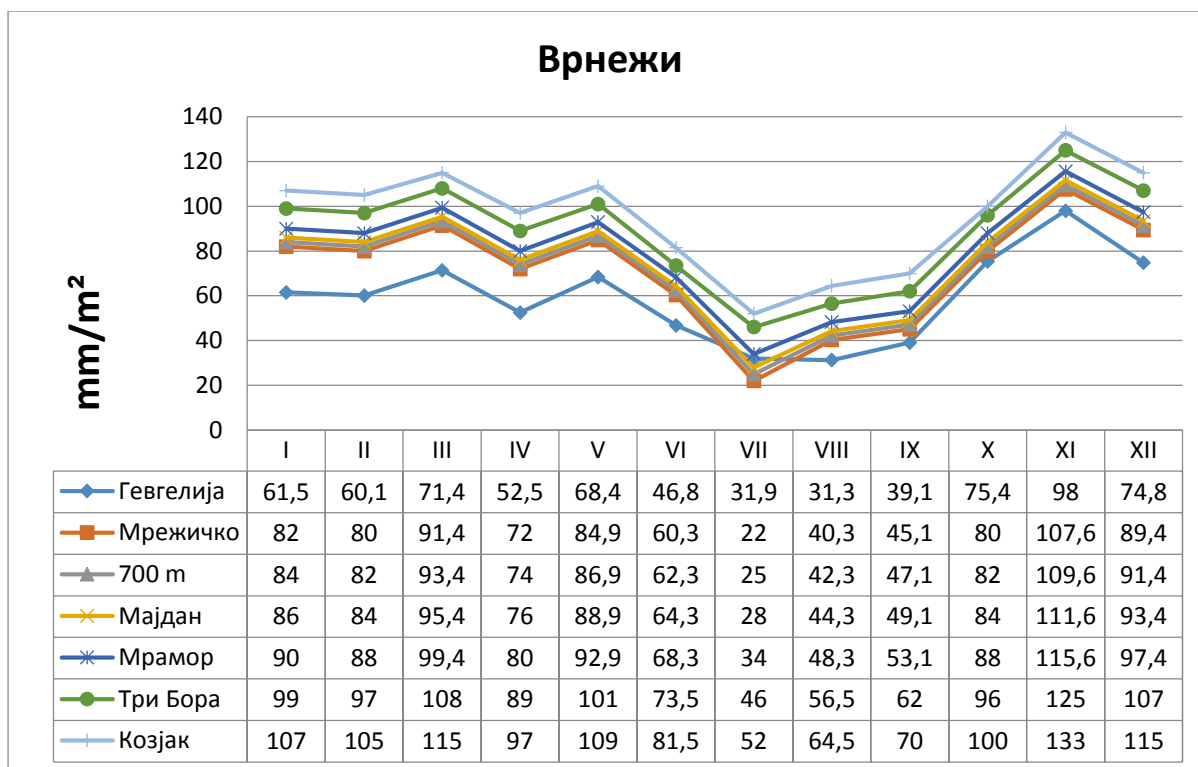
Сл.1. Дијаграм на температурните промени во областа каде се појавуваат термо-

## минералните води

Во врска со ваквите параметри се пресметани температурите на воздухот (средномесечни и годишна) и количеството на врнежи за следните локации: село Мрежичко (600 м надморска височина), утоката на реката Круша во Мајданска Река, т.е. најнискиот дел од сливот на Мајданска Река (700 м надморска височина), село Мајдан (800 м надморска височина), потегот каде Јаворска и Бистричка Река ја создаваат Мајданска Река, т.е. локалитетот “Мрамор” (1.000 м надморска височина), превалот “Три Бора” кон прилепскиот дел на Мариово (1.442 м надморска височина) и врвот Козјак (1.814 м), односно највисоката точка во сливот на Мајданска Река (Сл.1).

Според табеларниот преглед може да се изнесе констатацијата дека во сливот на Мајданска Река средногодишната температура се движи помеѓу 9,3 и 1,8°C во највисокиот дел. Во селото Мајдан (800 м надморска височина), како единствена населба во сливното подрачје, трите зимски месеци (декември, јануари и февруари) се со негативни температури, или со средна вредност во текот на зимата од -1,7°C. Од нив најладен е јануари со -3,3°C. Пролетта (март, април и мај) е со средна вредност од 9,6°C, додека есента (септември, октомври, ноември) е незначително постудена од пролетта (со вредност од 9,3 °C). Температурите во текот на летниот период (јуни, јули, август) се со средна вредност од 18,9°C, а најтопол месец во годината е јули, со средномесечна температура од 19,7°C. Генерално земено температурите во селото Мајдан се за околу 5°C пониски од Кавадарци.

Според табеларниот преглед за количествата на врнежи може да се изнесе сознание дека во сливот на Мајданска Река годишните суми се движат помеѓу 880 и околу 1,150 мм во највисоките делови. Во селото Мајдан (800 м надморска височина) во текот на зимскиот период (декември, јануари и февруари) вкупното количество на врнежи изнесува 263 мм (29,1 % од годишната сума на врнежи). Во текот на летниот период (јуни, јули и август) врнежите достигнуваат 137 мм, односно 15,1 % од годишната сума. Пролетта на ова подрачје е поврнежлива (260 мм) од есента (245 мм) иако како најврнежлив месец се јавува ноември со количество од 111,5 мм. Најсушни се месеците јули со 28,0 и август со 44,3 мм врнежи (Сл.2.).



Сл.2. Дијаграм на количеството на врнежи во областа каде се појавуваат термо-минералните води

## 1.2. ХИДРОГРАФСКИ ПОЈАВИ

### 1.2.1. Извори

На анализираното подрачје (крајните западни падини на планината Кожуф и источните падини на планината Козјак) постојат околу 90 извори (26 во сливот на Мајданска Река) кои не се одликуваат со некоја особена издашност. Меѓу сите нив посебно значајни се термоминералните, од кои, покарактеристични се изворите на реката Топли Дол и Мајданска река. Нивната појава е условена од литолошкиот состав и тектонскиот склоп на теренот а се јавуваат на границата помеѓу Вардарската Зона и Пелагонискиот Масив од што произлегува дека истите се со вадозно потекло. Зоната на хранење на термоминералните извори зафаќа голем простор, каде преку пукнатини и раседи се овозможени поголеми инфилтрирања на атмосферската вода. Таа гравитирајќи во длабоката дислокација има можност да се минерализира и да се загрева и така минерализирана и загреана, под притисок на гасовите чие потекло е веројатно јувенилно, повторно избива на површината во вид на термоминерални извори.

### *Термоминерална вода Топли Дол*

Се работи за повеќе извори со различна издашност, распоредени на околу 200 м од двете страни на реката Топли Дол. Главниот извор се наоѓа на околу 3 км југозападно од селото Мрежичко, на патот за Ржаново, од левата страна на реката Топли Дол. Изворот не е каптиран а извира на контакт помеѓу серпентинити и шкрилци. Температурата на водата изнесува 27°C, додека нејзината издашност е 0,8 л/сек (РН 6,5). Всушност, се работи за три извори на растојание од 10 м кои се на различно ниво во речната долина. Најнискиот од нив е во самото речно корито кое во овој дел е широко околу 10 м. Средниот извор е со најголема издашност и е на 1 м над нивото на реката, додека третиот е 1,2 м повисоко поставен од него. Околу изворите се забележуваат железни талози, а водата бидејќи содржи сулфурни соединенија, мириса на сулфур. Според содржината на макрокомпонентите (јонски состав) водата од изворите припаѓа на хидрокарбонатните, калциумско слабомагнезиумски води.

### *Термоминерални води во реонот на Мрежичко*

Околу 1,5 км југозападно од селото Мрежичко на левата страна од патот за Ржаново се наоѓа каптиран извор кој извира од падински делувијални наслаги. Генезата на водата е вадозна и е строго од локален карактер, условена од ерозивните процеси. Еродираниот и механички раздробен материјал кој овде е наталожен е водопропустлив и дозволува инфилтрација на дел од атмосферските води. Резултат на ваквото нешто е формираната издан на термоминералната вода. Минералните својства водата ги добива со растарање на карпестите маси низ кои подземно протекува додека нејзиниот кисел вкус произлегува од содржината на ЦО<sub>2</sub> апсорбиран од атмосферската вода. Тоа и ја зголемува растворувачката моќ на водата што е уште еден повод за нејзината минерализација. Температурата на водата изнесува 21°C со издашност која варира од 0,07 до 0,1 л/сек (РН 7,5).

### *Термоминерален извор кај селото Мајдан*

Овој извор на термоминерална вода се наоѓа во непосредна близина на селото Мајдан (локалитет Алшар). Издашноста на изворот е 0,4 л/сек, со



температура на водата од 27°C (РН 6,5). Нејзината вкупна минерализација изнесува 1071,7 мг/л, тврдина 38,6 ДХ°, додека карбонатна тврдина 36,3 ДХ°. Според содржината на анјоните оваа вода е хидрокарбонатна, а според катјоните истата е калциумска слабо магнезиумска.

### 1.2.2. Речни текови

Истражуваната област каде спојавуваат термоминералните води во целост припаѓа на сливното подрачје на *Мајданска Река*. Вкупната површина на нејзиниот слив изнесува 27,5 км<sup>2</sup>, со просечна надморска височина од 1.190 м.

*Мајданска Река* извира под врвот Голем Козјак (1.814 м) на надморска височина од 1.720 м. Всушност, под ова име (*Мајданска Река*) таа се јавува од просторот каде на *Бистричка Река* како лева притока се надоврзува *Јаворска Река*. Реката *Јаворска* извира под врвот Балтоа Чука (1.822 м) на планината Козјак на 1.710 м надморска височина. Горниот дел на *Мајданска Река*, познат под името *Бистричка Река*, извира на северните падини на Голем Козјак (1.814 м) и од својот изворишен дел се движи кон северозапад во должина од 4,5 км<sup>2</sup>. На локалитетот Мрамор таа и *Јаворска Река* ја создаваат *Мајданска Река*. Под ова име во должина од 6,0 км<sup>2</sup> е со правец на протегање кон север сè до нејзината лева притока *Круша*. Од овде, под името *Бистра* кај селото Рожден, а како *Блаштица* кај селото Мрежичко е со правец на протегање кон северозапад. Покрај спомнатата река *Круша*, како лева притока на *Блаштица* се јавува и речниот тек кој доаѓа од Ковачевска Чука (1.556 м) на запад. Источно од Арничко е познат под името *Длабок Дол*. Вкупната должина на нејзиниот тек, кој има претежно напореднички правец (запад - исток), изнесува 9,5 км<sup>2</sup> и е со просечен пад од 0 о/°.

Останати, поважни водни текови во областа се неколкуте десни притоки на реката *Блаштица*. Од нив позначајни се три (3). На западните падини на врвот Стена (1.561 м) на надморска височина од 1.380 м (*Тисови Лаки*) и источните падини на Пулевец (1.248 м), на 1.160 м височина (*Кожарник*) се извориштата на споменатите речни текови кои северно од врвот Чавка (1.086 м) градат единствен водотек. Овој речен тек до вливот во реката *Блаштица* изградил типична клисура во должина од 1,5 км<sup>2</sup>, со височина на страните делови помеѓу Цуцул (1.000 м) и Лочка (1.026 м) од 400 - 420 м. Вкупната должина на речниот тек изнесува 8,0 км<sup>2</sup>, со просечен пад од 0,0 о/°.

северните падини на врвот Стена (1.561 м) се наоѓаат трите изворишни крака на *Топли Дол* (1.400 м надморска височина), кој во должина од 8,5 км и со правец на протегање кон северозапад се влива како десна притока на реката *Блаштица*, на 500 м надморска височина. При вливот, исто така, има клисурест до кањонски карактер на совојата долина со височина на страните до 250 м. Изворишната челенка на *Мрежичка Река* е сместена помеѓу Блатец (1.460 м) и врвот Коприва (1.638 м) на надморска височина од 1.400 м. Кај месноста Широка Падини (954 м) ја прима својата десна притока *Горна Река* (5,0 км должина). Од изворишните делови до нејзиниот влив во реката *Блаштица*, *Мрежичка Река* е со правец на протегање кон северозапад, со вкупна должина од 10,5 км.

### 1.3. ГЕОМОРФОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ

Со доцнаалпските (неотектонски) процеси е условено создавањето на структурните форми чиј одраз го гледаме во современата морфопластика на територијата на Република Македонија. Во развојот на Балканскиот Полуостров неотектонската етапа главно се карактеризира со тенденција на општо издигнување. Тоа е особено изразена во неговите централни делови (Македонија) во однос на поконсолидираните источни области. Според интензитетот на тектонските движења и нивната насока во неотектонската етапа јасно се издвојуваат две фази, и тоа: *предорогена* и *орогена*. Во првата фаза, што го опфаќа речиси целиот миоцен доминантна улога имале процесите на пинеппенизација со појава на интензивен вулканизам од кварц - латитски и андезитско - дацитски состав. Тектонските плиоцен - квартерни движења, што го условиле создавањето на современиот структурен релјеф продолжуваат и денес. Ваквото нешто се изразува во нерамномерно издигнување на морфоструктурните елементи и наспроти нив релативно тонење (-2,0 мм/ год.) на поедини котлини во Повардарие.

Може да се заклучи дека денешната релјефна морфопластика на територијата на Република Македонија во основа има тектонски карактер, настаната со предоминантни радијални (вертикални) процеси на издигнување и тонење во текот на неотектонската етапа. Оттаму основното обележје на релјефните

карактеристики на Македонија се повеќето хорстови (планини) и грабени - депресији (котлини). Поради нивната мозаична распореденост територијата на Македонија потсетува на шаховска табла ("шаховски релјеф"). Ваквите особености не се толку изразени во соседните области на Македонија, а уште помалку во останатите делови на Балканскиот Полуостров.

Вкупниот број на високи планини (над 2.000 м нв.) во Република Македонија изнесува 13 (тринаесет), со просечна надморска височина од 2.357 м. Површината на хипсометрискиот појас помеѓу 1.000 и 1.500 м за сите планини е 3.050 км<sup>2</sup>, додека помеѓу 1.500 и 2.000 м е 1.560 км<sup>2</sup>. Вкупната површина, над 2.000 м надморска височина изнесува 355,4 км<sup>2</sup>, од што, само 6,1 км<sup>2</sup> се наоѓаат над 2.500 м нв. На планината Кожуф до 1.000 м надморска височина површината е застапена со 259,3 км<sup>2</sup>, од 1.000 до 1.500 м со 169,5 км<sup>2</sup>, а од 1.500 до 2.000 м со 63,5 км<sup>2</sup>. Површината над 2.000 м надморска височина на планината Кожуф е претставена со само 1,3 км<sup>2</sup>.

### 1.3.1. Структурен релјеф

Планината **Кожуф** (Зелен Брег, 2.165 м) се наоѓа во јужниот - југоисточен дел на Република Македонија, помеѓу Тиквешкиот Басен на северозапад и Гевгелиско - валандовската Котлина на исток. Нејзината припадност на лабилната Вардарската Зона, условило големо разнообразие и различна старост на литолошкиот состав, но и специфички на генетски различни релјефни појави. На планината Кожуф седум (7) врва се издигнуваат над 2.000 м надморска височина. Такви се: Зелен Брег (2.165 м), Дудица (2.132 м), Смрека (2.112 м), Порта (2.097 м) и други.

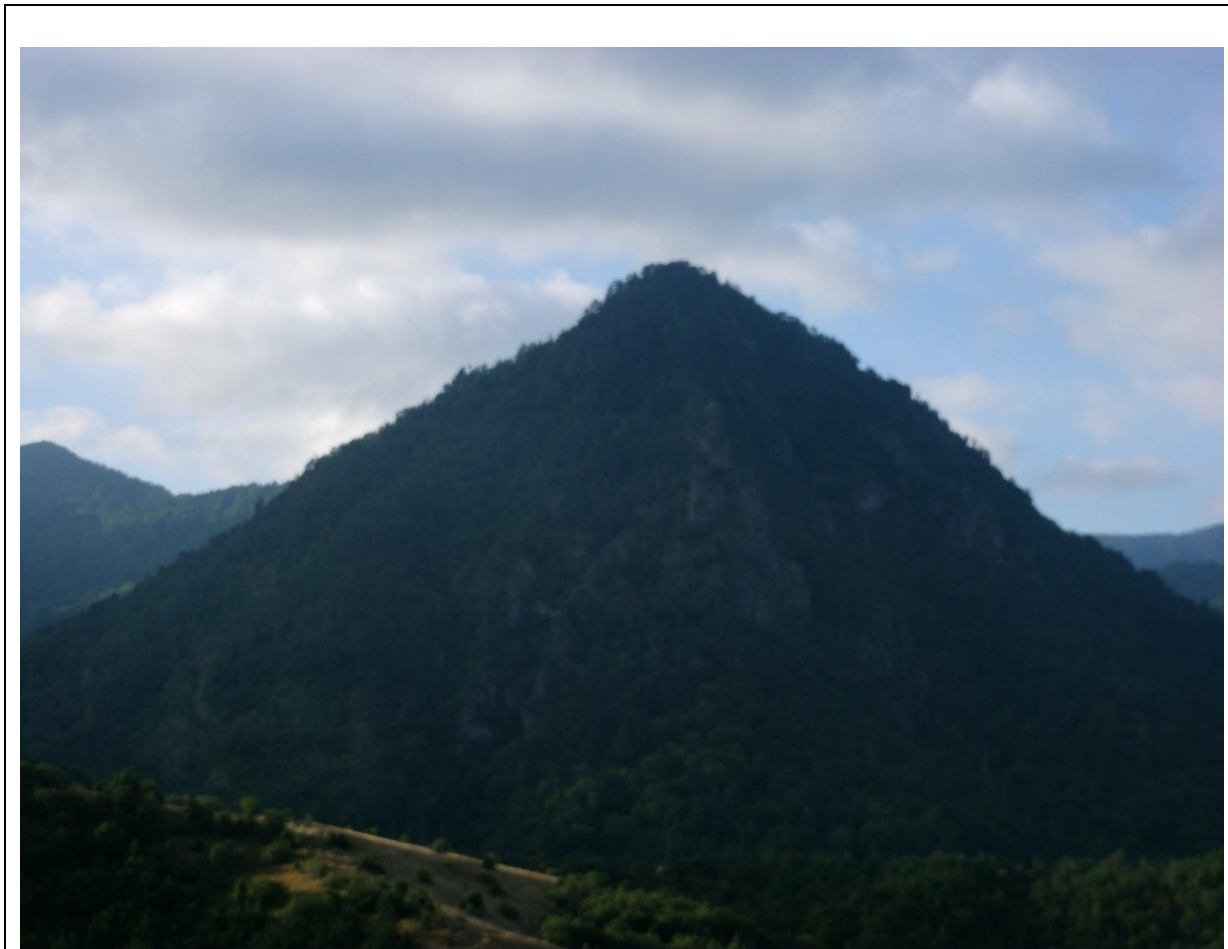
Ограничувањето на Кожуфскиот блок од сите страни е одредено со раседи, од кои, поголемиот дел се неоформи. Тенденцијата на издигнување на Кожуфскиот блок продолжува и денес со вредности од 2-3 мм/год. Како реликт на каледонско - херцинските процеси на овој неотектонски блок се јавува раседот на Коњска Река (13 км) со правец на протегање северозапад - југоисток. Од реактивираниите преднеотектонски надолжни раседи во источното подножје на Кожуф се истакнува Негорскиот расед. Морфолошки тој е добро изразен по

целата должина (27 км), а се губи во габроидниот комплекс во североисточните падини на Висока Чука (1.388 м). Од помаркантните неотектонски дијагонални раседи (јз - си) се истакнуваат Демиркаписко-мариовскиот (75 км) и Кожуфскиот (40 км). Првиот во својот краен југозападен дел (Мајдан) послужил како доведен канал за вулкански активности. Како структурни релјефни елементи на анализираното подрачје се манифестираат напоредничкиот гребен долж државната граница со Грција, каде се истакнуваат врвовите: Коприва (1.638 м), Стена (1.561 м), Прашник (1.596 м), Камила (1.559 м), Мал Козјак (1.777 м) и Голем Козјак (1.814 м) и меридијански насочените гребени, пред сè во крајниот западен дел на областа. Претставени се со гребенот на планината Козјак, од врвот Голем Козјак (1.814 м) на југ кон Ковачевска Чука (1.556 м) на север, а такви се и неколкуте помали гребени насочени кон север-северозапад, кон селата Рожден и Мрежичко.

### 1.3.2. Палеовулкански релјеф

На територијата на Република Македонија покрај присуството на разновидни рецентни релјефни појави, посебно внимание предизвикуваат и палеорелјефните елементи. Тоа се релјефни форми чиј процес на изградување е одамна завршен, т.е. процесите што придонеле за нивното создавање веќе не дејствуваат.

Со оглед на фактот што на територијата на Македонија денес не се присутни активни вулкански процеси, како палеорелјефни форми може да се сметаат: вулканските купи, некови, остатоците на вулкански кратери, плочи и другите изливи (**палеовулкански релјеф**). На територијата на Република Македонија неотектонскиот, доцнаалпски (неоген - квартален) вулканизам е широко распространет со големи вулкански маси, или пак, се манифестира со многубројни вулкански пробиви и изливи. Самиот вулканизам се одвивал во континентални услови, но и во лимничка (водна) средина. Помалку е застапен како интермедијален, т.е. кога вулканските маси не се излеале на површината туку се втиснале во постарите седименти.



Сл. 3. Вулкански релјеф на планината Кожуф

Може да се изнесе дека во неотектонската етапа вулканската активност е полифазна. Максималната манифестација на неовулканизмот е поврзана со источните (маргинални) делови на Вардарската Зона и во подрачјето на Кожуф - Витачево (средишен дел на Вардарската Зона). Вулканската област Кожуф - Витачево во структурен однос може да се подели на два дела. Северниот дел е претставен со површта Витачево и е претежно изграден од стратифицирани туфови. Во северните делови туфовите лежат речиси хоризонтално (со благ пад кон север), додека во јужниот дел се дислоцирани со многу пострм пад. Вулканските центри, ориентирани покрај македонско - грчката граница се претставени со низи на купи и вулкански игли (некови), што стрчат во релјефот повеќе десетици до стотина метри (сл. 8). Такви се: Момина Чука, Дудица, Власов Град, Острец, Соколовец и др. Како изолирани форми тие се одвоени со речни текови едни од други (длабоко дисецирани), но сепак претставуваат типичен палеовулкански релјеф.

### 1.3.3. Рецентен релјеф

Од рецентниот (егзоген) релјеф на планината Кожуф на одделни делови значајно е присуството на карстниот, но и на глацијалниот, иако во целата област доминантната егзогена релјефна манифестација е претставена со флувиоденудациониот релјеф. Кај селото Хума, во источниот дел на планината Радовановиќ (1931) опишува и едно мало карстно поле, а овде се сретнуваат и помали пештери и пропасти. Плеистоцената глацијација во највисоките делови на Кожуф е констатирана од Манаковиќ (1979). Според него во изворишниот дел на Коњска Река, источно од Зелен Брег (2.186 м) се изградени неколку цирка.

Во крајните западни делови на планината Кожуф, на границата со меридијански поставената планина Козјак (Голем Козјак, 1.814 м) во генетски поглед доминира флувијалниот релјеф. Во централните и северните делови на областа се сретнува и карстниот а во југоисточниот дел е застапен палеовулканскиот релјеф претставен со вулкански купи: Блатец (0,000 м), Коприва (1.638 м), Зла Стена (1.369 м), Васов Град (1.408 м), Козја Стена (0.000 м) и Цврстец (1.537 м).



Сл. 4. Ерозивни форми во долината на река Бошава

Речните долини на Мајданска река, Крушка, Мрежичка и други во горните (изворишни) делови се одликуваат со значителен пад на надолжниот профил и стрмни долински страни. Од вливот на реката Крушка во Мајданска Река, т.е. на потегот каде Мајданска Река го менува името во Бистра а понатаму кон селото Мрежичко во Блаштица, изградена е импозантна клисуреста долина која на места има кањонски карактер. Овде речното дно се всекува во цврста карпесата подлога претставена со тријаски мермеризирани варовници и доломити (сл. 9). Долг речното корито се забележуваат и помали каскади и џиновски лонци.

Површинските карстни форми, поради големата дисецираност на теренот воопшто не се забележуваат, освен маргинално присуство на ребрести шкрапи и појава на гроот на одделни локалитети. Постојат сознанија за присуство на подземни карстни форми во областа, особено на пропасти во околината на селото Мрежичко со длабочина која надминува 50 м. Регистрирани се и неколку пештери чии истражувања предстојат.

## **2. ГЕОЛОШКА ГРАДБА**

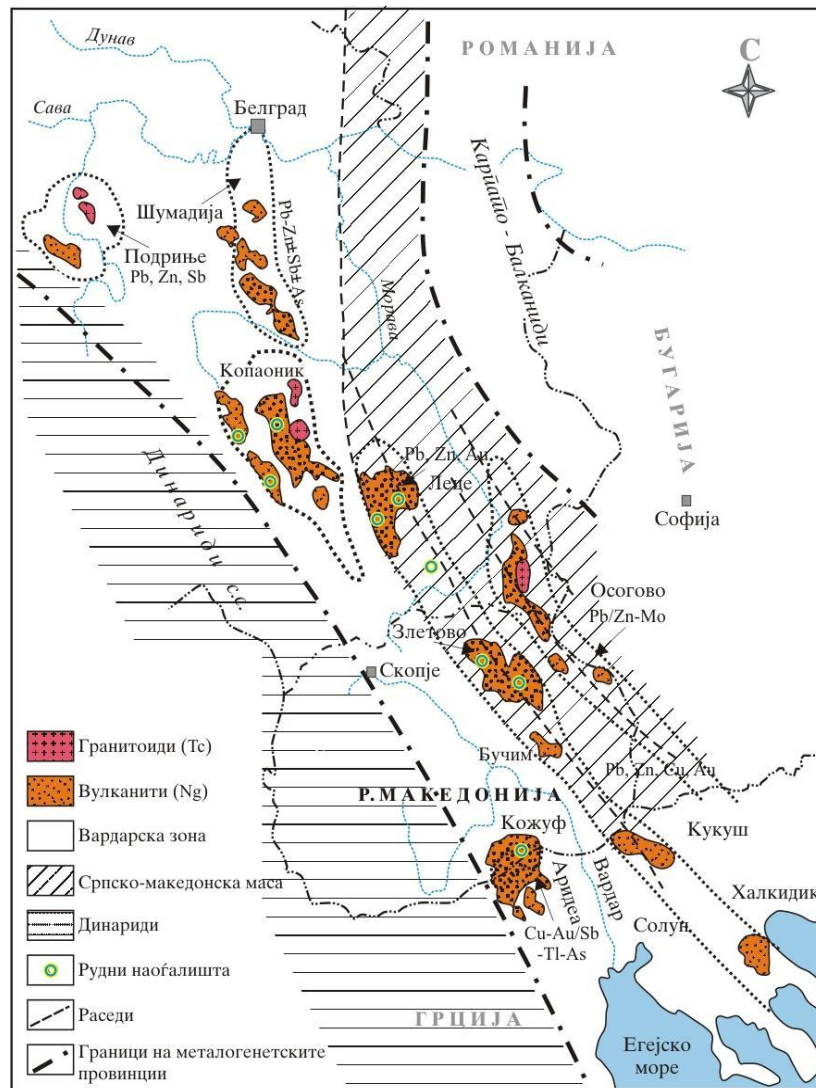
### **2.1. РЕГИОНАЛНА ГЕОЛОШКА ПОЛОЖБА НА КОЖУФ ПЛАНИНА**

Кожуф Планина се јавува во Вардарската тектонска зона која формира регионален структурен дисконтинуитет помеѓу Пелагониската Зона на запад и Српско-Македонскиот Масив на исток. Во овој дел на планинските структури Кожуф - Козјак е сместен западниот офиолитски појас на Вардарската Зона во чиј состав се наоѓа и метаморфниот блок Елен (сл. 12). Вардарската Зона како регионална геотектонска единица има своја долготрајна геолошка еволуција но секако за формирањето на планинскиот масив на Кожуф најважна е еволуцијата што се одиграла за време на алпската епоха.

#### **2.1.1. Еволуција за време на алпската етапа**

Наполна диференцираност на Вардарската Зона во три субзони: источна, централна и западна (Иванов и др. 1987) е извршена за време на Алпската етапа (Думурџанов и др. 1990). Источната субзона одговара на “Интерната субзона” на Димитријевиќ (1974) за територијата на Србија и Македонија и на источните делови на “Пеониас” зоната (Mercier, 1965) во

Северна Грција. Централната субзона, претставена со офиолитски комплекси (офиолитски појас Копаоник - Скопска Црна Гора - Куманово - Демир Капија - Гевгелија), одговара на дел од “Пеониас” зоната, а западната субзона одговара на “Алмопиас” и “Паикон” зоните (Mercier, 1965) во Грција.



Сл. 5. Распоред на неогените вулкано-плутонски комплекси во Српско-Македонската металогенетска провинција (Јанкови°, 1990)

Има малку податоци за развојот на Вардарската Зона за време на тријаскиот период. На територијата на Македонија тријаскиот комплекс е развиен само во Западната Вардарска субзона, кој зафатен со подоцнежните тектонски движења е дислоциран во вид на мали и поголеми лонгитудинално издолжени лушпести блокови во субзоната.



Долен тријас е претставен со конгломерати, песочници, глинци и плочести варовници и интраформациски маси од риолити, а ретко и спилит-базалти со дебелина до околу 150 м. Среден тријас е развиен со плочести варовници со рожнаци кои преминуваат во банковити и масивни варовници од горен тријас, со вкупна дебелина на карбонатната маса од околу 450 м. Ваквиот карактер на седиментација и дебелината на седиментната маса укажува на епиплатформен развој на тријасот и слаба подвижност на Вардарската Зона.

Посебна мобилност во Вардарската Зона се јавува во јура, креда и палеоген, во кое време наизменично се менувал режим на екстензија со режим на компресија во напореднички (запад - исток) правец.

За време на долна јура режимот на екстензија максимално се манифестира во централниот дел од Вардарската Зона (централна субзона), кога отпочнал процес на отворање на континенталниот тип на Земјина кора и формирање на рифт од типот на Црвено Море (Иванов и др. 1987), со развој на океански тип на Земјина кора (Вардарски Океан во рамките на зоната Вардар - Измир - Анкара). Процесот на отворање траел до крајот на догер кога е формиран околу 8 км дебел комплекс на магматски офиолити. Од најдолните откриени нивоа кон најгорните овој комплекс е составен од 5 суперпозициски формации, и тоа:

◆ Формација на габрови и придружни плутонити составени од клинопироксенски габрови, поретко троктолити и оливински габрови, а во погорните нивоа амфиболски габрови со преоди во диорити и кварцдиорити. Ретко во подолните нивоа се јавуваат ултрамафитски кумулати (серпентинизирани дунити и верлити). Како жилни диференцијати низ целата маса се јавуваат габропегматити, биотит-кварц аплити, албит-гранитпорфири, кварц-диорити и базалтни дајкови. Дебелината на формацијата е околу 4 - 5 км.

◆ Жилен комплекс дебел 200 - 300 м, а максимално до 500 м.

◆ Формација на масивни базалти дебела околу 2 км.

- ◆ Формација на спилитизирани пилоу-базалти со дебелина до околу 1 км.
- ◆ Спилит-кератофирско ниво изградено од спилит-базалти, кератофири, кварц-кератофири, ретко риолити и андезити.

Во горна јура процесот на отворање е заменет со процес на затворање на Вардарскиот Океан кон исток со кратковремена субдукција, односно со подвлекување на океанската кора под континентална кора. Како резултат на тоа во изменетите услови е формирано пелашкото ниво на океанската кора и е развиен гранитоиден магматизам. Пелашкото ниво е континуирано развиено преку магматскиот офиолитски комплекс и е составено од три суперпозициски формации:

(и) Базалт-рожначката формација го претставува сукцесивниот преод на магматското ниво во пелашкото ниво. Составена е од глинци, алевролити, песочници, конгломерати, рожнаци со интраслоеве на спилит-базалти и ретки кератофири, со вкупна дебелина до 200 м.

(ии) Флишоидна формација изградена од бречо-конгломерати, песочници, алевролити, глинци, лапоровити варовници со рожнаци и варовнички олистолити. Формацијата е од титонска старост со дебелина до 300 м.

(иии) Карбонатна формација со дебелина до 300 м е составена од лапоровити варовници и плочести варовници со интеркалации од глинци, песочници и конгломерати, кои преминуваат во банковити варовници со рожнаци. Формацијата завршува со масивни варовници од титонска старост.

Гранитоидниот магматизам е претставен со гранит - монцонитскиот масив Гурничет - Фанос (доминантно развиен во северна Грција) и голем број мали интрузии лоцирани во централната субзона каде ги пробиваат формациите на габрови и масивни базалти со радиометриска старост  $156 \pm 6$  Ма (Борси и др. 1966, Спреј и др. 1984). Вториот, мошне значаен појас на гранитоиди (гранити - кварцмонцонити - гранодиорити) е лоциран во источната Вардарска Субзона (гранитоиден појас Лојане - Штип - Серта - Градешка Планина - Плауш - Фурка), т.е. во навлекуваната зона на субдукцијата каде ги пробиваат палеозоиските и прекамбриските комплекси и вршат метаморфизам од типот Абакума. За овие

гранитоиди е добиена радиометриска старост од горно јурска до горно кредна. Според хемизмот, гранитоидите во Вардарската Зона претежно припаѓаат на колизни гранити (по Пирс и др. 1984), на што укажува и Бебиен (1983) за Фанос гранитите во Грција.

Оваа етапа на развој завршила со младокимриската орогенеза (колизија на крајот од горна јура и главно во долна креда) и создавање на континентални услови на развој на Вардарската Зона. Тектонските движења се манифестирале со набирање, раседнување, распарчување и имбрикација на јурскиот комплекс и предјурските формации. Процесите на компресија предизвикале протрузија и образување на север-северозапад - југ-југоисток појаси од ултрамафитски тектонити (офиолитски тектонити) изразени во западната Вардарска Субзона. Континенталните услови ги потврдуваат латеритските кори врз ултрамафитските тектонити во Грција и во појасот Ржаново - Никодин- Гроот-Љуботенски Масив, од кои, со реседиментација се создадени оолитски руди на Фе-Ни-Цо (Ржаново, Никодин, Гроот, Љуботенски Масив и др.) во албценоманско-туронските теригени седименти.

На крајот од долна креда, континенталниот развој завршил и повторно настапил општ тренд на запад - исток екстензија на Вардарската Зона и поширокиот регион. Во Вардарската Зона овој режим предизвикал тонење на одделни нејзини сегменти и образување на трогови, со појасно изразени граници особено во источната и западната субзона.

Од крајот на долна креда с<sup>1</sup> до турон се таложеле главно погруби фракции на теригени седименти често и во вид на див флиш и помалку карбонати, додека во сенон е развиена типична флишна формација, со вкупна дебелина на кредниот комплекс до околу 4.5 км. Трогот во источната Вардарска Субзона, кој на север во Србија се дефинира со јасни граници и дебела акумулација, во Република Македонија се стеснува, има послабо изразени граници и се исклинува кон југ. Во Македонија е претставен со реликти од алб-ценомански и туронско-сенонски теригени седименти со интеркалации на карбонати, додека во Србија е значително побогат со варовници. Трогот во западната субзона има јасни контури со значително поголема широчина и продолжение на север на

територијата на Србија, а на југ во областа на Северна Грција. Во овој трог се јавуваат две подетапи на седиментационен развој.

◆ Во првата подетапа (апт-алб-ценоман-турон) седиментациониот циклус почнал со развој на базални конгломерати и песочници со оолитни Фе-Ни руди, продолжил со акумулација на теригени седименти со флишоиден карактер и завршил со плитководни плочести и масивни варовници.

◆ Втората подетапа се карактеризира со интензивно тонење на трогот и проширување на трансгресијата во почетокот на сенон (конијак) со акумулација на дебели маси на конгломерати и песочници. Во сантон и кампан седиментацијата е заменета со развој на флишна формација дебела околу 1.5 км и завршува со проширување на трансгресијата во мастрихт и таложење на плитководни варовници.

Развојот на кредната акумулација во мастрихт завршила со општа инверзија на тектонските движења, односно со ларамиската орогена фаза. Оваа фаза била изразена со најинтензивни деформации во алпискиот ороген и предизвикала општо набирање, раседнување и имбрикација. Со овие тектонски процеси биле зафатени кредните и сите предкредни комплекси кои учествуваат во градбата на Вардарската Зона како и воопшто формациите во Динаридите - Хеленидите и во Српско - македонската Маса. Со тектогенезата на ларамиската фаза се реактивирани и многу од постарите раседи долж кои е вршена протрузија и создавање на нови лонгитудинални појаси на ултрамафитски тектонити претежно во западната и централната субзона. Доминантен правец на компресија бил исток - запад со вергенција на структурите кон запад.

Во средноалпискиот период на просторот на Вардарската Зона, после палеоценските континентални услови и процесите на ларамиската орогена фаза повторно настапила инверзија на тектонските напрегања. Во услови на запад - исток екстензија во еоцен повторно отпочнува циклус на тонење и формирање на трогови кои ги опфаќаат централните и источните делови на Вардарската Зона и голем дел од Српско-македонската Маса. Нивното максимално проширување е во горен еоцен и долен олигоцен. Општа карактеристика на

формираните еоценско-олигоценски басени во Вардарската Зона е идентичниот состав на акумулацијата во басените дебела преку 3.5 км, а претставена со серија на базални конгломерати, долна флишна серија, песоклива серија и горна флишна серија која завршува со плитководни варовници. Крајот на циклусот завршил со општо издигнување, регресија и активирање на интермедијарен до кисел вулканизам во олигоцен.

Савската орогенеза предизвикала општо издигнување на просторот на Вардарската Зона. Истото било проследено со набирање на еоценско-олигоценските формации, со раседнување, лушпење и навлекување кон запад и на постарите комплекси, со интензивен вулканизам и послаба протрузија на ултрамафитски тектонити. Во овој поглед посебно активна е источната Вардарска Субзона. Имено, во субзоната се реактивираат и формираат лонгитудинални раседи со благ и среден пад (Лоњ анд миддле англе фаултс) долж кои доаѓало до навлекување кон запад, а подоцна овие структури биле и во функција на олигомиоценскиот вулканизам. Меѓу позначајните такви структури е раседот Дојран - Раброво - Лакавица - Богословец - Лојане, долж кој дошло до навлекување на постарите комплекси преку палеогенот (Дедели-Раброво), до инверзна положба на базалните палеогени слоеви (Серта) и до протрузија на ултрамафитски тектонити. Приближно паралелно со оваа раседна структура се јавуваат лушпите (тхрустс): Мочарничка, Дамјанска, Радањска, Аргуличка и Теранско-Радовишка и повеќе паралелни со нив реверсни раседи. Најчесто се проследени со протрузија на ултрамафитски тектонити јасно изразени во Бучимскиот Блок. Истите имаат продолжение кон југ, а кон север се покриени со неогенски седименти и помлади вулкански продукти на Кратовско-Злетовската вулканска област. Кон крајот на оваа фаза на компресија дошло до релаксација и долж одделни сегменти на раседните структури е вршена интензивна вулканска активност (Кратово - Злетово, Бучим-Дамјан - Боров Дол, Дојран - Лојане и др.).

По савската орогенеза во Вардарската Зона и поширокиот регион настапил период на континентален развој демонстриран со интензивна пинепленизација на релјефот и засилување на вулканската активност во

источната субзона и Српско-македонскиот Масив (Кратово - Злетово и др.). Ваквиот период траел до крајот на долен миоцен.

Во среден миоцен отпочнала неотектонската еволуција на територијата на Македонија. Во Вардарската Зона, во услови на север - југ режим на екстензија, одделни нејзини сегменти биле зафатени со благи тонења со формирање на грабени, подоцна претворени во слатководни басени во кои се одвивала акумулација на глиновито-лапоровити седименти со максимална дебелина до 2 км (Скопски Басен). Во горен миоцен-долен плиоцен дошло до интензивирање на диференцираните вертикални движења кои условиле создавање на нови грабенски структури и слатководни басени во Вардарската Зона и во другите геотектонски региони на Македонија со акумулација на груби моласи и интензивно издигање изразено во современиот релјеф. Генерално, неотектонската етапа се карактеризира со реактивирани и новосоздадени гравитациски раседи, од кои некои служеле и како канали за вулканската активност (Кратово - Злетово и др.) која траела до долен плеистоцен (Кожуф и др.). Формирањето на наложените грабени чии маргинални раседи се напречни на Вардарската Зона го потврдуваат фактот дека диференцираните движења се одвивале во услови на општа екстензија со правец север - југ, при што, долж регионалните транскурентни раседи се вршело лево хоризонтално поместување.

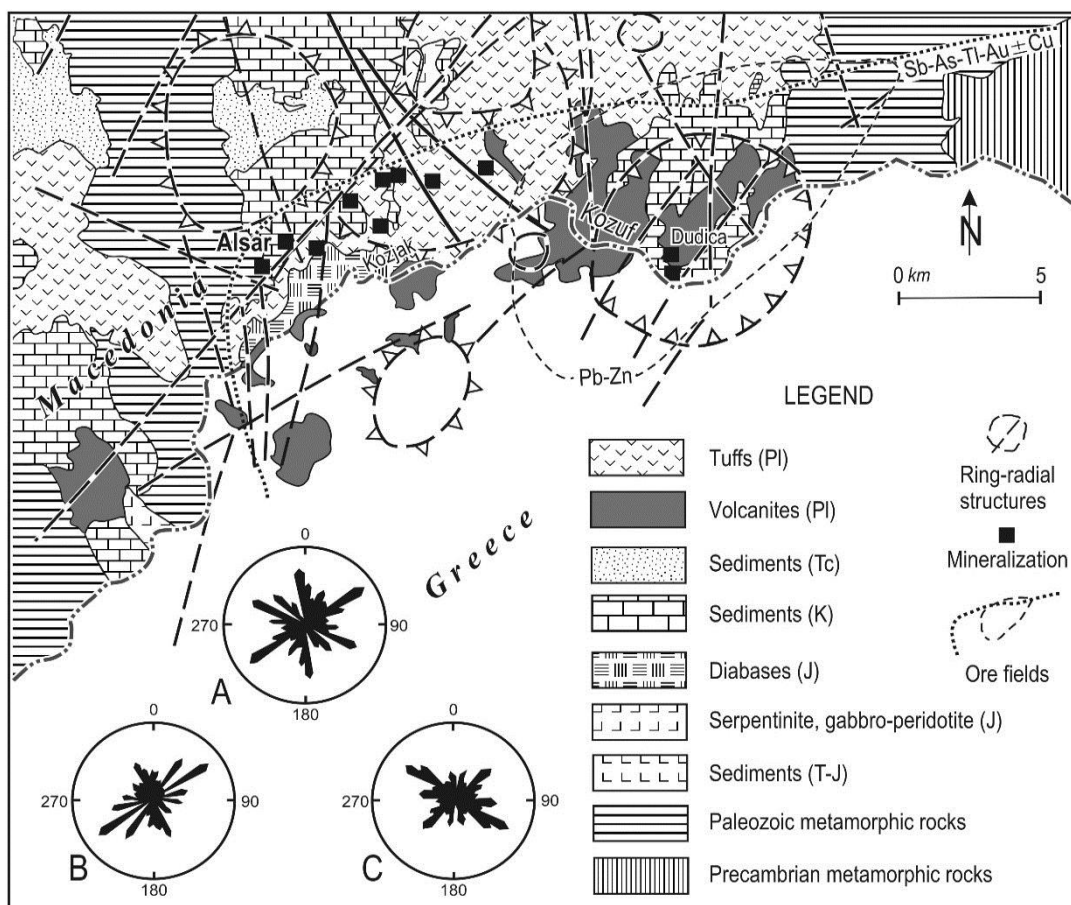
Современите сознанија за составот на Земјината кора укажуваат дека дебелината на кората во централната Вардарска Субзона изнесува 32 км, додека кон исток, кон Српско-македонскиот Масив и кон запад кон Пелагонискиот Масив и Западно-македонската Зона, дебелината на Земјината кора се зголемува на 45 - 50 км.

За време на плиоцен - плеистоценот во јужните делови на Вардарската Зона се јавува широка зона на екстензивна тектоника со што во граничното подрачје на Земјината кора и обвивката се генерираат поголеми количини на калко-алкални магми. Како резултат на овие тектоно-магматски процеси доаѓа до појава на голема вулканска активност позната како *кожуфски вулканизам*.

## 2.1. ГЕОЛОШКА ГРАДБА И ГЕОТЕКТОНСКА ПОЛОЖБА НА КОЖУФСКАТА ОБЛАСТ

Кожуфската област представува еден голем вулкански комплекс кој се наоѓа во јужниот дел на Република Македонија и развиен на пределот на планинскиот масив на Кожуф. Во геотектонската реонизација на овој дел на Балканскиот полуостров овој комплекс влегува во просторот на Вардарската зона (Арсовски, 1962).

Кожуфската област во груби црти на исток е ограничена со раседната зона која представува и западна граница на габродијабазниот офиолитски комплекс Демир Капија-Гевгелија, а на запад е ограничен со раседната структура која го издвојува Пелагонскиот масив од Вардарската зона (Јанковиќ, ет алл, 1997) (Сл.1). Локализацијата на овој вулкански комплекс на трансферзалната зона Кожуф-Кукуш (Арсовски и др., 1984) со пресекот на Вардарската зона укажува на вулканизам од централен тип, активиран на тектонскиот јазол формиран со



Сл.6. Морфоструктурна карта на Кожуф Планина (Боев, 1988)

реактивираниите раседни структури од Вардарски правец (С3-ЈИ до С-Ј) и новоформираната раседна зона Кожуф-Кукуш (И-3) во неотектонскиот период.

На овој тип на вулканизам укажуваат и прстенестите структури кои се карактеристични за подрачјето на овој компелкс (Боев ет ал, 1990) (Сл.2)

Геолошки гледано кожуфската област е изградена од неколку геолошки формации кои се претставени во неколку стратиграфски комплекси и тоа: (Сл.1).

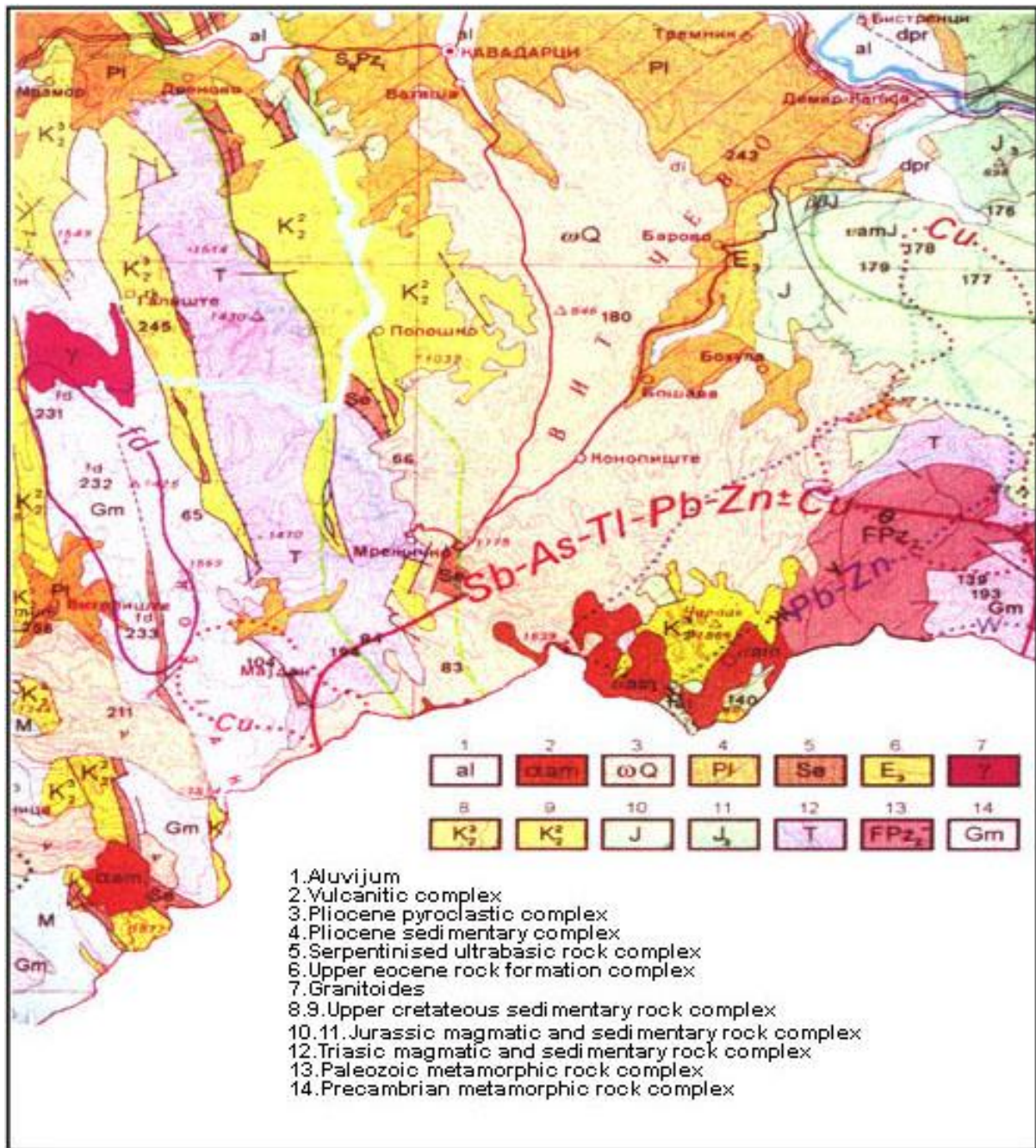
- комплекс на прекамбриски метаморфни карпи,
- комплекс на палеозојски метаморфни карпи,
- комплекс на тријаско-јурски седиментни карпи,
- комплекс на горно кредни седиментни карпи,
- комплекс на горно еоценски седименти,
- комплекс на плиоценски седиментни и пирокластити,
- комплекс на квартерни седименти,

Исто така во геолошката градба влегуваат и комплексите на магматски карпи кои се представени со :

- комплекс на метаморфисани риолити и пирокластити,
- комплекс на серпентинизирани ултрабазични карпи
- комплекс на базични магматски карпи,
- комплекс на вулкански карпи

Сите горен наведдени стратиграфски комплекси во основа ја чинат комплексноста на геолошката градба на планината Кожуф, во која сепак најдоминатно место завзема теричената вулканска активност ( 6.5 до 1.8 МА, Боев, 1988) со која се поврзани и бројните минерализации како и поствулкански појави кои се манифестираат со појавата на термоминералните води.



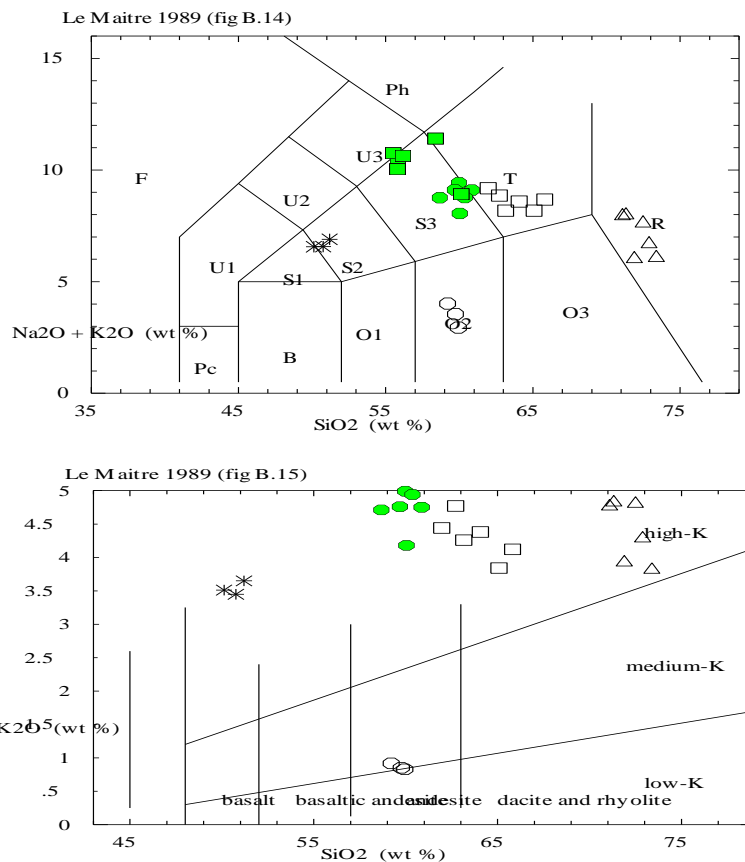


Сл.7. Геолошка градба на Кожуф Планина (Боев, 1988, 1: 100 000)

### 2.1.1. Основни карактеристики на вулканизмот на планината Кожуф

Главните одлики на овој вулканизам се: продукција на големи количини лава со калко-алкален карактер; голема количина на пирокластични карпи со појава на туфови, игнимбрити, агломерати и вулкански стакла (интрузивни фази на овој вулканизам не се јавуваат во рамките на вулканскиот комплекс), голема хидротермална фаза за која се поврзани бројни полиметалични

минерализации (Cu-Pb-Zn-Au-Tl-As-Sb-Ba) и поствулкански појави (термо-минерални води).



Сл. 7. Номенклатура на вулканските карпи на планината Кожуф

Вулканскиот комплекс на Кожуф зафаќа површина од околу 2000 км<sup>2</sup>. Неговите манифестации можат да се сретнат на исток до околината на Гевгелија и на запад до Кравица - Добро Поле. Вулканизмот е поставен напречно во однос на регионалните структури на Вардарската Зона (северозапад - југоисток). Главните петролошки и хемиски карактеристики во основа ги одредуваат и присутните петролошки членови на магматските карпи кои се присутни во рамките на вулканскиот комплекс. На прикажаните дијаграми (Сл.7) се представени класификациите на вулканските карпи присутни во рамките на вулканскиот комплекс на планината Кожуф. Од прикажаните дијаграми може да се констатира дека станува збор за магматски карпи богати со калиум. Како главни петрографски типови се јавуваат: алкални базалти, андезити, латити, кварцлатити, риолити, трахити како и преодни карпи помеѓу групата на латитите и кварцлатитите. Хемискиот состав на вулканските карпи на планината Кожуф е прикажан на табелите (1-6).

Табела 1 : Хемиски состав на базалтите од Кожуф Планина (%)

	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	50.12	50.75	51.20
TiO <sub>2</sub>	0.65	0.58	0.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.70	15.86	17.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.66	1.58	2.01
FeO	2.39	2.12	2.42
MnO	0.07	0.07	0.06
MgO	10.80	10.50	11.20
CaO	4.42	4.70	4.60
Na <sub>2</sub> O	3.05	3.12	3.25
K <sub>2</sub> O	3.51	3.45	3.65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33	0.25	0.45
H <sub>2</sub> O	6.37	6.50	5.72

Табела 2 ; Хемиски состав на андезите од Кожуф Планина (%)

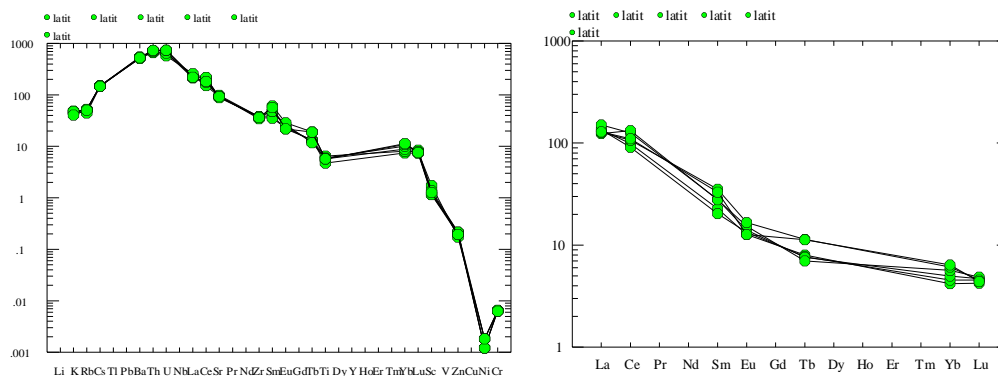
	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	59.94	59.75	59.20
TiO <sub>2</sub>	0.54	0.56	0.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.30	16.25	16.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	3.88	3.71
FeO	1.52	1.48	1.50
MnO	0.05	0.06	0.06
MgO	2.00	1.95	2.12
CaO	7.33	5.52	5.60
Na <sub>2</sub> O	2.11	2.70	3.10
K <sub>2</sub> O	0.83	0.85	0.92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.45	0.46	0.45
H <sub>2</sub> O	3.60	6.35	5.75

Табела 3 : Хемиски состав (%) и содржина на елементи во траги (ппм) на латитите и андезите латитите од Кожуф Планина

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	60.86	58.67	59.97	59.68	60.37	60.04
TiO <sub>2</sub>	0.52	0.71	0.62	0.65	0.62	0.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.20	17.81	17.65	17.38	17.53	17.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.64	5.51	4.87	4.97	4.88	4.24
MnO	0.11	0.11	0.09	0.12	0.10	0.07
MgO	1.11	1.50	1.25	2.07	1.18	2.43
CaO	4.10	5.48	4.45	4.58	4.71	5.32
Na <sub>2</sub> O	4.35	4.05	4.44	4.35	3.83	3.87
K <sub>2</sub> O	4.75	4.71	4.99	4.76	4.94	4.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56	0.68	0.73	0.73	0.56	0.16
H <sub>2</sub> O	0.80	0.78	0.92	0.72	1.28	1.17
Zn	100	80	100	100	90	90
Mo	1	2	1	2	1	1
Ni	20	30	30	20	20	30
Co	20	20	20	20	20	20
Cd	1	1	1	1	1	1
As	13	12	11	10	10	11

Sb	0.9	0.8	0.8	0.9	1	0.9
Se	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
Sc	10	15	11	12	10	11
Hf	5	6	5	5	5	5
Ta	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.9
Th	31	28	29	30	31	31
U	9	8	7	8	9	9
Rb	180	174	154	181	180	174
Zr	210	200	210	210	190	200
Sr	1170	1100	1110	1050	1120	1100
Ba	1760	1800	1850	1750	1850	1800
Cr	25	26	25	26	26	25
W	4	3	4	4	4	3
Cs	41	42	41	42	42	41
La	85	85	95	78	80	81
Ce	157	145	200	210	170	175
Sm	9.1	8.13	11.2	11.1	14.1	13.2
Eu	1.9	2.0	2.1	2.3	2.5	1.9
Tb	0.78	0.75	0.74	0.68	1.11	1.10
Yb	1.85	2.01	2.20	2.50	2.70	2.82
Lu	0.28	0.30	0.31	0.32	0.30	0.29

1. Латит од Добро Поле; 2. Латит од Црна Тумба;
3. Латит од Добро Поле; 4. Латит од Козјак;
5. Латит од Козјак; 6. Андезит-латит од Бела Вода



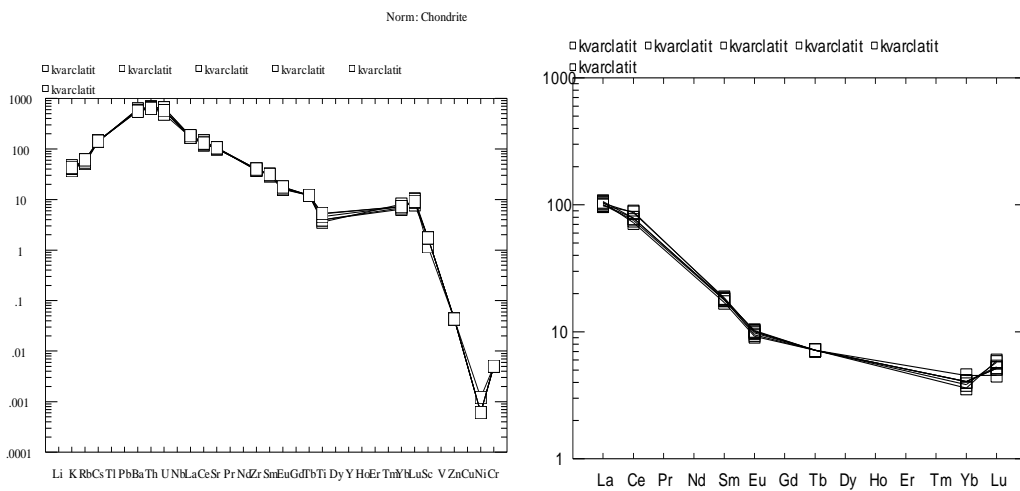
Сл.8. Дистрибуција на ретките елементи и ретките земји во латитите и андезито-латитите од Кожуфската област (Воев, 1988)

Табела 4; Хемиски состав (%) на кварцлатитите и содржина на елементи во траги (ппм)

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	64.06	65.81	65.08	63.16	62.72	61.97
TiO <sub>2</sub>	0.39	0.43	0.43	0.57	0.50	0.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.86	16.72	17.04	16.62	17.84	18.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.02	2.90	3.39	4.44	4.12	3.82
MnO	0.03	0.05	0.08	0.09	0.08	0.07
MgO	1.44	0.61	0.47	1.32	0.79	0.52
CaO	3.69	3.12	5.04	4.20	3.64	2.40
Na <sub>2</sub> O	4.21	4.56	4.34	3.92	4.09	4.74
K <sub>2</sub> O	4.38	4.12	3.84	4.26	4.77	4.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.39	0.54	0.50	0.54	0.19
H <sub>2</sub> O	0.98	1.47	0.47	0.92	0.90	1.28
Zn	20	20	20	20	20	20
Mo	1	1	1	1	1	1
Ni	10	10	20	10	10	10

Co	10	10	10	10	10	10
Cd	1	1	1	1	1	1
As	10	10	10	10	10	10
Sb	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
Se	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Sc	15	15	10	15	15	15
Hf	5	5	4	5	5	4
Ta	0.8	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7
Th	27	28	28	29	28	27
U	7	8	8	7	6	7
Rb	190	210	200	180	190	210
Zr	220	210	220	220	210	220
Sr	1200	1250	1250	1200	1250	1250
Ba	1950	2000	2100	2100	1950	1900
Cr	20	20	20	20	20	20
W	3	4	4	3	4	5
Cs	40	41	39	39	40	40
La	62	65	66	63	63	67
Ce	140	138	115	120	125	125
Sm	7.3	7.4	6.8	7.1	7.2	7.2
Eu	1.52	1.50	1.38	1.47	1.42	1.54
Tb	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Yb	2.0	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8
Lu	0.30	0.39	0.38	0.34	0.34	0.35

Norm: PRI



Сл 9. Дистрибуција на ретките елементи и ретките земји во кварц-латитите од Кожуфската област (Воев, 1988)

Табела 5 : Хемиски состав на трахитите од Кожуф Планина (%)

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	55.82	55.81	55.52	58.39	56.16	60.12
TiO <sub>2</sub>	0.95	0.86	0.92	0.93	0.93	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.41	18.06	18.88	19.17	17.76	17.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.11	5.26	5.14	3.95	5.06	3.86
MnO	0.15	0.13	0.16	0.12	0.19	0.09
MgO	1.81	1.61	2.01	0.88	1.70	1.51
CaO	5.81	4.76	4.76	4.37	5.07	4.62
Na <sub>2</sub> O	4.80	3.53	4.39	5.31	4.38	3.86
K <sub>2</sub> O	5.74	6.50	6.37	6.10	6.26	5.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.75	0.73	0.57	0.50	0.71	0.36
H <sub>2</sub> O	1.09	2.26	2.22	1.15	1.38	1.27

1. Trachyte of Kravica
2. Trachyte of Ano Paternik (Soldatos, 1955)
3. Trachyte of Ano Paternik (Soldatos, 1955)
4. Trachyte of Greka (Soldatos, 1955)
5. Trachyte of Kravica (Soldatos, 1955)
6. Trachyte of Kapina (Soldatos, 1955)

Табела 6 ; Хемиски состав на риолитите од Кожуф Планина (%)

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	72.49	71.32	71.89	73.39	72.89	71.09
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.30	0.26	0.25	0.28	0.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.22	12.85	10.20	9.46	9.78	13.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.19	4.95	6.61	8.04	8.04	4.13
MnO	0.12	0.12	0.12	0.11	0.15	0.26
MgO	0.14	0.22	0.93	0.37	0.25	0.18
CaO	0.78	0.75	0.55	0.40	0.60	0.71
Na <sub>2</sub> O	2.87	3.21	2.15	2.32	2.46	3.24
K <sub>2</sub> O	4.83	4.85	3.95	3.84	4.31	4.79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.60	0.08	0.03	0.07	0.03
H <sub>2</sub> O	1.08	0.60	3.23	2.18	1.52	1.95

1, 2, 3, 4, 5, 6 - Rhyolites of Gradesnica

Истражувањата кои се однесуваат на застапеноста на микроелементните и елементите од групата на ретките земји укажуваат на фактот дека станува збор за вулкански карпи од калиската серија, односно за карпи силно збогатени со калиум. Нормализираните вредности на елементите од групата на ретките земји

со хондритските вредности укажуваат на одреден степен на контаминација на примарните магми (Сл. 8 и 9). Како главни процеси во кои се формирале вулканските карпи на планината Кожуф можеме да ги посочиме процесите на фракционата кристализација и крусталната контаминација на примарните магми формирани на граничното подрачје на континенталната кора и горната обвивка.

Староста на вулканските карпи на планината Кожуф е одредувана во повеќе наврати со примена на неколку методи (K/Ar, Ar/Ar). Добиените резултати се прикажани во табелите (7, 8, 9).

Табела 7 ; Изотопска старост на вулканските карпи од Кожуф Планина (Kolios, et all, 1980)

Карпа	K %	Ar 40 / гр K $\times 10^{-5}$	Ar 40 % p	m.y.
Латит	5.87	1.98	41	$5.0 \pm 0.2$
Кварцлатит	3.12	1.84	68	$4.6 \pm 0.2$
Кварцлатит	9.04	1.81	49	$4.5 \pm 0.2$
Кварцлатит	8.91	1.79	55	$4.5 \pm 0.2$
Кварцлатит	7.00	1.76	45	$4.4 \pm 0.2$
Латит	6.44	1.72	21	$4.3 \pm 0.2$
Латит	8.01	1.60	42	$4.0 \pm 0.2$
Латит	4.65	7.50	10	$1.9 \pm 0.1$
Латит	7.35	2.96	20	$1.8 \pm 0.1$

Табела 8 ; Изотопска старост на вулканските карпи од Кожуф Планина (Воев, 1980)

карпа локалност	K%	$K^{40}$ г/г $\times 10^{-6}$	Ar %	$Ar^{40}$ $\text{cm}^3$ $\times 10^{-6}$	$Ar^{40}$ г/г $\times 10^{-9}$	$Ar^{40} / K^{40}$ г/г $\times 10^{-3}$	m.y.
латит од Балтова Чука	4.36	5.08	3.0	0.84	1.50	0.29	5.0
			3.0	0.76	1.36	0.27	4.7
латит од Балтова Чука	2.55	3.04	2.0	0.64	1.14	0.38	6.5
			3.0	0.64	1.16	0.38	6.5

Табела 9 ; Изотопска старост на вулканските карпи од Кожуф Планина (Lipolt and Fuhrmanl, 1986)

карпа	минерал	K%	$^{40}\text{Ar}$ (ццм/г) $\times 10^{-6}$	$^{40}\text{Ar}$ атм %	m.y.
Туф	Биотит	5.1 9	0.83	80.4	4.1±0.7
	Фелдспат	1.5 5	0.28	63.0	4.6±0.4
Туф	Биотит	7.0 4	1.21	52.2	4.4±0.4
	Фелдспат	5.9 0	1.01	51.7	4.4±0.5
андесит	Биотитт	4.0 7	0.80	78.5	5.1±1.9
	Фелдспат	1.1 8	0.22	78.7	4.8±1.9
	основна маса	5.6 2	0.86	25.2	3.9±0.2

Од прикажаните вредности за изотопската старост може да се констатира дека вулканските карпи на планината Кожуф имаат старост која се движи во границите од пред 6.5 до пред 1.8 милион години.

### 3. ХИДРОГЕОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПОЧИРОКОТО ПОДРАЧЈЕ

Бидејќи станува збор за многу чувствително подрачје од аспект на хидрогеолошките особености во понатамошниот текст подетално ќе бидат прикажани хидрогеолошките особини на овој терен.

По своите хидрогеолошки одлики теренот се карактеризира со постоењето на неколу хидрогеолошки микро подрачја, што во главо произлегува од хетерогеноста во смисол на геолошко-литолошкиот состав и морфологијата на теренот. Хетерогеноста на геолошко-литолошкиот состав, условува појава на различни хидрогеолошки целини на теренот, кои меѓусебно се разликуваат, како во однос на водопрпусноста на карпестите маси, така и во однос на водообилноста на теренот со подземни води. Колекторските особини се изразени на добар дел од теренот. Особено тоа се однесува за оние делови на теренот, кои се составени од варовници и мермеризирани варовници, со изразена кавернозност и пукнатинска порозност, која обично продира доста



длабоко во теренот, што е карактеристично за карбонатните карпести маси. Шкрилестите карпести маси, кои се доста распространети, се карактеризираат со слабо изразена пукнатинска порозност, поради што хидрогеолошките особини на истите им се скоро изолаторски. Порозноста на овие карпести маси не продира длабоко во подземјето, туку во голема мера се јавува на самата површина или непосредно испод неа.

Досегашните истражни работи на поширокото подрачје од истражниот терен, покажаа дека истиот почнувајќи од помладите кон постарите творевини, е изграден од неогени седименти, потоа кредни палеозојски седименти, како и кристалести шкрилци. Од магматските карпи се застапени трахи-андензити со сливови на лава, габро и габро пегматити, метаморфисани серпентинити, дијабази и гранити.

Тектониката како што е познато за истражниот терен му припаѓа на Вардарската зона, која во тектонски смисол претставува лабилен грабен во кои се одвивале интензивни тектонски движења, манифестирани со набирање, навлекување раседнување и изливање на разни магматски карпи и тоа од најбазични до најкисели. Преку истражниот терен минуваат две дисколациони линии на кои се фиксирани пробои на серпентинитските ултрабазити. Тоа е зоната на навлекување Ржаново - Студена Вода, како и милонитската зона во Топли Дол. Првата се карактеризира со низа паралелни навлаки во кои најизменично се менуваат серпентинити и палеозојски шкрилци и мермери, додека втората во пределот на Топли Дол, претставена е со широката милонитска зона во која земаат учество сите карпести маси од креда вклучувајќи ја и самата неа. Во некои делови овие милонити воглавно се изградени од серпентински материјал.

Радијалните тектонски движења се релативно помали. Нивните директриси, воглавно нормално се усмерени на линиите на лушпењето. На теренот постојат повеќе раседи, кои се доста значајни од хидрогеолошки аспект, поради што ќе стане збор во понатамошниот текст.

### 3.1 Распространување и хидрогеолошки карактеристики на карпестите маси

При описот на хидрогеолошките карактеристики, како и распространението на поделните групи на карпести маси, не е доследно изразена геолошката хронологија, но сепак битните елементи од истата се спазени во рамките на поделните комплекси. Сметаме дека е важно со обзир на карактерот на испитувањето, класификацијата на карпестите маси да биде по водопрпусноста на истите, што е и сторено.

#### 3.1.1 Водонепропусни карпести маси со $K_f$ помало од $10^{-5}$ cm/сек.

Во оваа група се сврстени геолошко-литолошките формации кои се составени од карпестите маси со изолаторски хидрогеолошки особини со коефициент на филтрација помал од  $10^{-5}$  cm/сек. Така одредениот коефициент на филтрација, е земен врз база на повеќекратна констатација од поранешните истражувања на истиот, како и по аналогија со карпестите маси од други терени, каде што на истите се извршени подетални испитувања во тој смисол.

Во оваа група ги сврстивме следните карпести маси: тектонска бреча, кредни лапорци, андезитска лава како и габро.

- Тектонска бреча - Во истражниот терен е доста малку застапена. Карпестата маса е со изолаторски хидрогеолошки особини. На теренот кој е составен од тектонската бреча, не е забележана ни една појава на вода.

- Кредни лапорци - Особено добро се развиени во долината на Топли Дол. Како и претходно опишаната карпеста маса, така и кредните лапорци од хидрогеолошки поглед, претставуваат изолатори. На теренот каде што се истите застапени на е забележана ниту една појава на вода, ниту пак помали отцедувања.

- Андезити и андезитска лава - Овие карпести маси се доста распространети вдоль Македонско-Грчката граница. Истите се во основа водонепропусни, со изолаторски хидрогеолошки особини. Наместа на теренот се приметуваат помали отцедувања на подземни води, но истите се од временски карактер и строго се зависни од атмосферските прилики.

- Габро - Особините на оваа карпеста маса се изолаторски. Релативно малку е затапена во истражниот терен. Габро е констатиран и со длабинските дупчења.

### 3.1.2. Слабо водопрпусни карести маси со $K_{\phi} = 10^{-5}$ - $10^{-3}$ см/сек.

Во оваа група ги сврстивме езерските бигровити седименти, шкрилците, талкшистите и серпентинитите.

- Езерски бигровити седименти\_- Нив ги има во атарот на село Ржаново и претставуваат бигровита плоча, која ја чини основата на неогените седименти. Изнад нив лежат туфови, со вулкански бомби. Овој неогенски елемент претставува дел од Рожденско-Мајданскиот залив на неогенското езеро, кој преку Давковски крст и Мрежичко, комуницирал со големото Тиквешко неогенско езеро.

Во хидрогеолошки поглед, според општата класификација, споменатите бигровити наслаги, би требало да бидат добро водопрпусни, бидејќи тоа, го овозможува добро изразената сунгереста порозност. Но, во конкретниот случај истите ги уврстуваме како слабо водопрпусни, бидејќи нивната порозност е воглавно затворена со распаднат глиновит материјал, така што водопрпусноста на истите е значително намалена. Инаку на овој дел од теренот, не се забележани поиздашни појави на вода. Пооделните издани, кои ги има на теренот, обично се слабо издашни и воглавно се од временски карактер.

- Шкрилести карпести маси - Карпестите маси од овој комплекс имаат релативно големо распространување во истражниот терен. Зафаќаат голем простор во реонот на Ржаново, каде што местимично во нив се втиснати серпентинити. Најверојатно многу од овие шкрилци се продукт на метаморфизмот на некогашните алевролити, кои со метаморфозата е претворена во глиновит шкрилец со филитичен изглед. Поретко се застапени и кварцно-хлоритски шкрилци, претежно со глиновит карактер, потоа, серицитско-глиновити кварцни шкрилци, како и карбонатно-глиновити шкрилци. Во сите варитети на овие шкрилци, чести се и прослојци, како и помали сочива на песочници и бречоидни песочници.

Во оваа шкрилеста серија во поодделни места се констатирани и поголеми сочивести маси на сиво-бели кварцити, кои најмногу се застапени во пределот “Коњарник”, каде што ја сочинуваат подината на рудоносниот слој.

Општо земено, во целиот овој ниско-метаморфен комплекс не можат со сигурност да се издвојат и повлечат граници помеѓу поодделните литолошки варијатети, туку истите бочно или вертикално, фазијално се сменуваат. Имено, и во тој поглед се воочуваат чести промени, условени од карактерот на физичко-механичките особини на шкрилците, кои се зафатени со тектонските движења и втиснувања на серпентинитските маси. На тој начин често се јавуваат и локални ситни набирања, (на потегот Стојанова Ливада - Портска река), како и на (Коњарник - Чавка). На теренот на Студена Вода не се забележани некои поголеми промени во тој поглед, и може да се каже дека тука шкрилците генерално залегаат кон запад - југозапад под агол од 45 - 70°.

Имајќи ги во предвид сите особини на овој комплекс на карпести маси, истите сме ги уврстиле како слабо водопрпусни, макар да местимично на нив преовладуваат изолаторските хидрогеолошки особини. Општо земено, во овие шкрилести карпести маси слабо е развиена пукнатинската порозност, и тоа претежно на површинските и приповршинските делови. Освен тоа, бидејќи на површинските делови е присутен процесот на распаѓањето при што често таквите пукнатини се исполнети со глиновит материјал, така што карпестата маса како целина ја прави послабо водопрпусна. Изворите се ретки, слабо издашни и строго се зависни од атмосферските талози. Така на пример, извор, кој е од развиен гравитационен тип, а кој извира од кристалести шкрилци има издашност која варира околу 0.03 лит/сек. (измерена во текот на месец Септември), до 2 лит/сек. (измерена во текот на месец Мај).

- Талкшисти - Оваа врста на стенски маси сосема малку е застапена во истражниот терен. Хидрогеолошките особини на истата се скоро изолаторски, поради што ја уврстуваме во групата на слабо водопрпусни карпести маси.

- Серпентинити - Најголемата маса на серпентините се јавува во вид на една издолжена маса помеѓу Стојакова Ливада - Портска река со правец кон север, каде што истата се проширува и достиглива околу 150 м ширина.

Според досегашните испитувања серпентинитите претставуваат дел од долгата зона на серпентинити, која се наоѓа на двете страни од Вардарската зона. Серпентинитите во Ржаново се фиксирани вдолж тектонски руптури, каде што истите се повторуваат повеќе пати во шкрилците и варовниците, како последица на лушпењето извршено вдолж овие руптури.

По општата хидрогеолошка класификација, серпентинитите претставуваат изолатори, но бидејќи истите се издробени со ситни пукнатини и прслини, кои макар и да се исполнети со трошен серпентински материјал, сепак во нив се врши незнатна циркулација на подземни води, поради што ги сврстуваме во карпестите маси со слаби колекторски особини. Поради сето тоа на контактот помеѓу серпентинитите и варовниците, како и рудниот слој, во поткопите 7 и 9, има појава на процедување на подземна вода. Таквата појава е нормална кога се има во предвид положбата на овие серпентинити во склопот на останатите карпести маси на теренот, како и тектонската издробеност на истите.

### 3.1.3. Добро водопрпусни карпести маси со $K_f = 10^{-3}-10^{-1}$ см/сек.

Во оваа група се сврстуваат карпестите маси, како со пукнатинска, така и со интергрануларна порозност, чиј коефициент на филтрација според нашите констатации, постоечките податоци и аналогијата со слични такви карпи во други локалитети изнесува  $10^{-3}-10^{-1}$  см/сек.

- Алувијален-хумусен материјал - Со овие карпести маси е прикриен добар дел од истражуваниот терен. Моќноста на овие карпи не е насекаде подеднаква, така што истата воглавно варира од 0.20 - 5.0 м, а местимично и повеќе. Застапена е итергрануларна порозност, но поради различната фракција на материјалот и големината на порите истата е различна. Од тоа произлегува и нееднаквата водопрпусност на овие карпи во поодделните микро локалитети, од истражниот терен. Општо земено карпата како целина е добро водопрпусна. Но и покрај тоа, поради малата моќност на споменатите карпести маси како и поради обликот на релјефот и падот на матичните карпести маси, во нив нема услови за формирање на богати подземни издани. Општо земено сите постоечки извори на овој терен се со минимална издашност и од временски карактер. Атмосферската вода од која добар дел понира во хумусниот материјал, воглавно гравитира низ цврстата подлога кон пониските коти од теренот, каде што на погодни места (засеци, јаруги, долови) се дренира во вид на малку-издашни извори. Водата на овие извори е строго зависна од атмосферските талози. Исклучок од тоа прави теренот на кој матичната карпа е со добри колекторски особини, каде што таквата вода понира длабоко во подземјето.

- Изворски бигор - Малку е застапен во истражниот терен. Го има јужно од локалитетот наречен “Давков Крст”. Тоа се всушност рецентни наслаги со добро изразена сунгереста порозност, поради што хидрогеолошките особини на карпестата маса како целина е колекторска.

- Туфови - Тоа се доста распространети агломератични, бречоидни туфови, кои обично лежат директно над постарите литолошки формации.

Вулканската активност на овој терен, почнала експлозивно со исфрлање на огромни количини на туфоген материјал, кој е наслоен во седиментите на неогеното езеро, а кое содржи големи количини на вулкански бомби, со големина и до 1 м<sup>3</sup>. Освен тоа постојат и слоеви со фин туфоген материјал-вулканска прашина.

Независно од тоа што овој комплекс го уврстивме како добро водопрпусен, истиот во поодделни микролокации има различни колекторски својства. Тоа произлегува од фактот што комплексот на овие туфови, местимично е здробен, со изразена интергрануларна порозност. Истиот се јавува во компактна состојба но со изразена пукнатинска порозност.

Карактеристично за овој терен е тоа што макар на него да се застапени колекторските хидрогеолошки особини, и истиот е скоро безводен. Тоа покрај другото се објаснува и со обликот на релјефот кој е прилично стрмен, како и со положбата и падот на карпестите маси, кои лежат испод туфовите, а кои воглавно се со изолаторски особини. Тоа овозможува брзо подземно гравитирање на инфилтрираната вода во туфовите, кон пониските коти од теренот и процедување на истите во постоечките долови и јаруги. Поради тоа, споменатиот терен може да се каже дека е безводен. Изворите кои тука ретко ги има обично се со мала издашност и од времен карактер, што зависи од атмосферските прилики.

- Доломити - Доломитите се послабо застапени во испитуваниот терен. Ги има сверено од локалитетот “Чавка”, потоа во месноста “Давков Крст”, во југозападниот дел од теренот и на други помали микро локалитети. Во нив е изразена пукнатинската порозност, поради што се класифицирани како добро водопрпусни карпести маси. Површински, терените составени од овие доломити, се обично безводни, бидејќи водата подземно гравитира во подлабоките делови од теренот.

### 3.1.4. Мошне водопрпусни карпести маси со $K_f =$ поголемо од $10^{-1}$

Во оваа хидрогеолошка група се уврстени карпести маси со мошне изразена порозност и тоа, како интергрануларна, така и пукнатинска. Во неа се сврстени: алувијален речен нанос, терасен материјал, кредни варовници и палеозојски мермери.

- Алувијален речен нанос - Комплексот на овие карпести маси воглавно е застапен во долините на поодделните потоци како што се: Портска река, Казарик, Топли дол, Мајданска и други помали потоци. Во однос на останатите геолошки-литолошки формации, овој комплекс е помалку застапен. Составен е од песоци, чакал, како и разногрануларни волутоци и блокови. Местимично но ретко се забележуваат таложења на глиновити партии. Распоредот на чакалестите и песоковите партии, не е секогаш рамномерен, но во целина заемно очигледна е закономерноста на седиментацијата од алувијален тип на овие речни наслаги.

Во хидрогеолошки аспект овие карпести маси претставуваат добри колектори, бдејќи во нив е доста изразена интергрануларната порозност, но независно од тоа имајќи го во предвид хипсометриската положба, потоа висинската разлика на долините и горните теченија на овие реки, која е прилично голема, како и малото хоризонтално и вертикално распространување на овој комплекс, во нив не може да стане збор за некои поголеми резерви на подземни води.

- Стари речни тераси - Како и претходните, така и овие алувијални наслаги се застапени во речните долини на горе споменатите потоци. Составени се во основа од крупнозрни песоци и разно гранулирани чакали, кои наизменично се сменуваат. Моќност на овие терасни наслаги варира од 2-10 м. Во нив е изразена крупна интергрануларна порозност, поради што нивните хидрогеолошки особини се изразито колекторски.

- Кредни варовници - Варовниците се релативно многу распространети во истражниот терен, но во поголемиот дел истите се препокриени со помали творевини, обично туфови и друго. Откриени ги има во локалитетите Студена Вода, како и во северозападниот дел од Змеов Дол, каде истите воглавно се тенкоплочести со сива до темносива боја. Вдолж слоевитоста на овие варовници се забележува глиновита материја, потоа чести калцитски жици, како и поретки

кварцни жици. Во нив се сретниваат и помали партии на мермеризирани варовници, како и поретко прослојци на лапоровити варовновници.

Варовниците во горе споменатите локалитети имаат генерален правец на протегање ССЗ - ЈЈИ со паден агол од 30 - 90<sup>0</sup>. Западно од Змеов Дол, и поткоп бр.8 постои антиклинална структура, од локално значење, со генерален правец на оската север-југ. Таквите манифестации на пликативните структури се резултат на помладите посткредни тектонски движења на теренот.

Во хидрогеолошки поглед, овие варовници претставуваат колектори со изразена, како пукнатинска, така и кавернозна порозност. Споед тоа истите се доста водопрпусни, што е констатирано и си испитување на ВДП во бушотините. Истите се местимично повеќе или помалку карстифицирани. Низ таквите пукнатини и разноразмерените каверни повремено циркулира подземна вода, која под силата на гравитацијата се движи во подземјето, во поголемите длабини така што погорните површински и приповршински делови од овој терен се безводни.

- Палеозојски мермери - Истите се простираат воглавно од ССЗ кон ЈЈИ и се јавуваат во вид на траки, прослојци, помали сочива, како и поголеми маси и тоа во сите литолошки членови на шкрилестиот комплекс. Воглавно се добро услоени, а поретко се јавуваат и масивни мермери. Во источниот дел на локалитетот Стојанова Ливада се забележуваат и постепени преоди на мермеризирани варовници во варовнички шкрилци со голема количина на глина, ориентирана во низови вдоль шкриљавоста.

Мермерите ги класифициравме во мошне водопрпусни карпести маси со изразена пукнатинска и кавернозна порозност. Макар да делимично и местимично, порозноста на овие мермери е исполнета со глиновита материја, сепак карпестата маса како целина е со доста изразени колекторски особини.

#### **4. ПОСТАНОК НА ТЕРМОМИНЕРАЛНИТЕ ВОДИ**

На основа на теоријата на австрискиот геолог Suess-а (1831-1914) за јувенилните ивадозните води, можни се само два основни начини на постанок и загревање на термалните води. Меѓутоа со развојот на науката се прошируваат и нашите сознанија за потеклото на термалните и термо минералните води и денеска на основа на потеклото се разликуваат пет типови на термални води и



тоа: јувенилни(вулкански), конатни (фосилни), квартални (млади), вадозни и мешани води. Треба да се спомене дека температурата на водата во основа зависи од нејзиното потекло.

#### 4.1. Јувенилни геотермални води

Водите кои настануваат со кондензација на вулканската пара и вулканските гасови се вулкански води или јувенилни води. На територијата на Република Македонија има бројни појави на термални води и поголемиот број на истражувачи, иако без соодветни истражувања, голем дел од тие појави ги поврзуваат со завршните фази на вулканските активности кои на територијата на Република Македонија се случувале за време на неогенот. Меѓутоа треба да се спомене фактот дека денес јувенилните води во основа се поврзуваат со активните вулкански подрачја какви имаме на Исланд, Хаваите, Јапонија, Нов Зеланд, САД, Мексико и др.

#### 4.2. Вадозни геотермални води

Вадозните води се води кои се повратни или метеорски, што значи дека постојано се обновуваат со метеорските или водите од дождовите. Тие се во постојано кружно движење. Sprema должината на нивното задржување во подземјето можат да се разликуваат стари (миоценски) и млади (квартални) или мешани води. Вадозните геотермални води се обновливи води и се најчести во природата. Геотермалните води во Република Македонија имаат претежно метеорско, конатно или мешано потекло и треба да се спомене дека до денес ниту во еден геотермален систем не е докажано влијанието на јувенилните води.

#### 4.3. Стари конатни (фосилни) води

На територијата на Република Македонија во досегашните истражувачки работи не се забележани информации кои се однесуваат на појавата на стари фосилни води. Вакви води се забележани во северниот дел на Хрватска и се претпоставува дека претставуваат остатоци од некогашното Панонско море

каде пред 16.5 милиони години се случила првата поголема акумулација на вода. За време на морската транзгресија во горен баден е поплавено подрачјето на северна Хрватска. Во мезозојските вараовници и доломити се формирале бројни пукнатини и шуплини кои се исполнети со морска вода. Вака акумулираната вода седкогаш содржи поголема количина на растворени минерали, сол, пареа и сл. Ваквите вкештени водоносници сеуште можат да се сретнат како придружни хидрогеолошки појави на наоѓалиштата на нафта.

#### 4.4. Млади (квартерни) води

Овие води се појавуваат во кварталните седименти и воглавно имаат метеорско потекло. На територијата на Република Македонија се појавуваат во поголемиот дел од кварталните седиментни творби.

#### 4.5. Мешани води

Мешаните термоминерални води се збир на води кои се наоѓаат внатре во вадозните води. Овие води настанале со мешање на старите (миоценски) води кои претставуваат остатоци од морската вода и младите метеорски, вадозни води. Во случај да се формираат услови за површинско прихранување на водоносните слоеви, нивната штедрост може да биде постојана, при што најпрво истекува миоценската (силно минерализирана и солена ) вода, потоа мешаната (минерална) и на крајот само питка (квартерна) вода.

### 5. КЛАСИФИКАЦИЈА НА ТЕРМАЛНИТЕ ВОДИ НА ОСНОВА НА ТЕМПЕРАТУРАТА

Уште од најрани времиња топлината на термалните води ги привлекувала луѓето повеќе отколку потребата за бањање, рекреација или лечење. Кај нас во Република Македонија најголем дел од термалните и термо минералните води се користат во балнеолошки цели или пак за загревање на оранжериите при производството на градинарски култури. Кај нас во Република Македонија овие термални и геотермални води кои се користат како балнеолошки лечилишта се нарекуваат бањи. Термална вода е вода чија што температура е повисока од

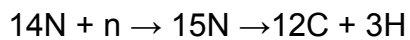
средно годишната температура на околните извори. Балнеолошки критериум е температура на водата повисока од 20°C. Термалните води се поделени на **хипотерми** (20-24°C), **хомеотерми** (24-38°C), **хипертерми** (повисока од 38°C) (Михолиќ, 1952). Најновата поделба на термалните води (Ковачиќ и Перица, 1998) термалните води ги дели на: **субтермални** (13-20°C), **хипотермални** (20-30°C), **хомеотермални** (30-38°C) и **хипертермални** (повисока од 38°C).

#### 5.1. Геохемиски карактеристики на термалните води

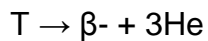
Геотермалните води кои досега се истражувани во светот имаат различно потекло во однос на придонесот на метеорската, конатната или јувенилната (магматската) вода во нивниот вкупен состав. Постојат геотермални води кои имаат претежно метеорски состав, конатен (фосилен) состав и јувенилен состав. Најчести се геотермалните, односно термалните води кои настанале со мешање на метеорската вода со конатната/или јувениланата вода. Хемискиот состав на таквите води во основа зависи од составот на геотермалниот водоносник и придонесот кој во составот на термалната вода го имаат секои од водите поединечно (метеорска, вадозна, јувенилна). За одредување на потеклото на составот на геотермалните води се применуваат **хидрохемиските** показатели. Како хидрохемиски показатели се користи основниот јонски состав (Ca, Mg, Na, K, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, Cl-), анјони (Br-, J-, F-), и елементи во трагови (Si, Li, Cs, Rb, B, As, Hg, Mn) и гасови (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>). Основниот литолошки состав на геотермалниот водоносник се одредува на основа на главните јонски односи, односно на доминатниот катјонски и анјонски состав, исто како и кај подземните води. Геотермалните системи кои се претежно изградени од карбонатни карпи, варовници и доломити, имаат во главно Ca-HCO<sub>3</sub> и CaMg – HCO<sub>3</sub> состав.

#### 5.2. Радиоактивно изотопи на водород зН

Во природата трициумот настанува во повисоките слоеви на атмосферата под влијание на космичкото зрачење, односно термалните неутрони и атомите на азотот. Трициумот тука станува составен дел на молекулите на водата и заедно со врнежите од дожд и атмосферската влага влегува во хидролошкиот циклус.



Трициумот е нестабилен изотоп и радиоактивно се распаѓа со емисија на  $\beta$ -честичка.



Полупериодот на распаѓањето на трициумот е 12,36 години. Концентрацијата на трициумот во водата се изразува преку односот на трициевите (Т) атоми спрема атомите на водородот (Н) и таа единица се нарекува трициева единица (TU – *engl. tritium unit*):

$$\text{T}/\text{H} = 10^{-18} = 1 \text{ TU}$$

Пред да започнат атомските проби на површината на Земјата природната радиоактивност на трициумот во атмосферата била помеѓу 4-10TU зависно од климата, годишното време, географската широчина, оддалеченоста од морето и количината на врнежите. После серијата на изведените атомски проби на површината на Земјата (1963 година) природната активност на трициумот во атмосферата пораснала за 1000 пати над природната (околу 6500 TU) а после воведувањето на мораториумот на атомските проби (1963 година) активноста почнала полаку да се намалува со постепено мешање со океанските влажи маси така што денеска е многу блиска до природната вредност.

Изотопите на трициумот денес се користат како трасери при одредувањето на потеклото на подземните води и одредувањето на средното време на поминувањето и задржувањето на водите во подземјето (MRT – *engl. mean residence time*) до 40 години. На активноста на трициумот во врнежите влијаат неколку фактори и тоа:

а) **влијанието на годишното време**, активноста на трициумот периодично се менува во текот на годината, така што максималните концентрации се појавуваат во касна пролет и со почетокот на летото, а

минимални во текот на зимата, како резултат на промената на воздушните маси во стратосферата која е главен резервоар на трициумот.

**б) влијанието на географската широчина,** концентрацијата на трициумот расте од екваторот кон половите во двете хемисфери,

**ц) влијанието на континенталните воздушни и морски струи,** активноста на трициумот е секогаш поголема над континентите отколку над океаните и морињата како последица на разредувањето на врнежите со водена пара над океаните. Во поолемите длабочини на океаните водата може да се каже дека е инактивна на трициум. Се забележуваат и многу сложени вертикални мешања на воздушните струи над океаните и континентите што е посебно впечатливо во Европа и Северна Америка каде доаѓа до мешање на поларните воздушни маси со релативно висока концентрација на трициум и морскиот воздух кој е сиромашен со трициум. Методите кои се темелат на проучувањето на овој изотоп имаат голема примена во хидрогеологијата за утврдување на:

- средното време на задржување на водата во подземјето во последите 40 години и за тоа се користат изотопско-хидролошки модели,

- интензитетот на прихранување на подземните води низ зоната на аерација,

- прихранување на подземните води од површински акумулации,

- меѓусебната врска помеѓу водоносните слоеви и водоносникот,

- проучувањето на полнењето и празнењето на водоносникот,

- правецот и брзината на текот на подземните води,

За вакви проучувања многу важно е да се познаваат податоците за временската распределба на трициумот во атмосферата за одредено подрачје, површинските и подземните води како и хидролошките податоци (количина на врнежи, штедрост на изворите, ефективната инфилтрација, големината на евапорацијата. International Atomic Energy Agency (IAEA) во Виена редовно ги објавува податоците кои се однесуваат на активноста на трициумот во врнежите од дожд во сите региони во светот каде има поставено мониторинг станици.

### 5.3. Стабилни изотопи на кислород и водород $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$

Стабилните изотопи на кислород и водород  **$\delta^{18}\text{O}$**  и  **$\delta^2\text{H}$**  многу често се користат при одредувањето на потеклото на водите. Содржината на овие изотопи во природни услови е променлива поради процесите на фракционација (изотпно разделување) предизвикано од промената на агрегатната состојба (вода-кондезнација или евапорација). Изотпната фракционација зависи и од притисокот на водената пареа, од нејзиниот изотопен состав а најмногу од температурата на фазниот премин и тоа доколку температурата е пониска ефектот на фракционацијата е поголем.

Во врнежите од дожд вредностите на  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  зависат од:

- надморската височина (со зголемување на надморската височина расте уделот на лесните изотопи во врнежите од дожд (ефект на температурата и притисокот),

- географска широчина (со зголемувањето на географската широчина се зголемува уделот на лесните изотопи во врнежите од дожд),

- одалеченоста од морето (т.н. континентален ефект), со одалеченоста од морето расте уделот на лесните изотопи во дождовите,

- годишното време (летните врнежи од дожд се збогатени со тешките изотопи во однос на лесните ),

- количината на врнежите ( поголема количина на врнежи, поголема количина на лесни изотопи во дождот),

- евапорација ( се зголемува количината на тешките изотопи во дождовите

Изотопниот однос на водата се изразува во однос на стандардниот изотопен состав на океанската вода на длабочина  $> 40\text{ m}$  (SMOW – Standard Mean Ocean Water).

Отстапувањата во однос на тешкиот изотоп и лесниот изотоп во однос на истиот во стандардот се одредува со примената на масената спектрометрија.

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left( \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{примерок}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{станд}}} - 1 \right) * 1000 (\text{‰ SMOW})$$

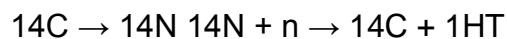
$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = (2\text{H}/1\text{H}_{\text{примерок}} / 2\text{H}/1\text{H}_{\text{станд}}) - 1 * 1000 (\text{‰ SMOW})$$

Во врнежите во светот, востановен е линеарен однос помеѓу  $\delta^2\text{H}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , и се прикажува со равенката  $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$  и тој се нарекува глобален правец на метеорската во метеорската вода (GMWL – Global Meteoric Water Line).

За практична примена во хидролошките и хидрогеолошките истражувања се користи правецот на водата од дождот добиен за точно одредено подрачје, на пример некој слив или подрачје при истражувањето на геотермалните води (LMWL – engl. Local Meteoric Water Line).

#### 5.4. Радиоактивни изотопи на јаглерод $^{14}\text{C}$ (radiocarbon)

Во природата постојат три изотопи на јаглеродот,  $^{12}\text{C}$  (чест и стабилен),  $^{13}\text{C}$  (редок и стабилен) и  $^{14}\text{C}$  (многу редок и радиоактивен), при што се распаѓа во  $^{14}\text{N}$  со емисија на  $\beta$ - честичка. Полуперидот на распаѓање изнесува 5370 години. Изотопите на јаглеродот  $^{14}\text{C}$  настануваат во високите делови од атмосферата под влијанието на термалните неутрони врз атомите на азотот.



Атомите на  $^{14}\text{C}$  оксидираат во јаглерод диоксид ( $\text{CO}_2$ ), кои потоа се мешаат со веќе постојниот атмосферски  $\text{CO}_2$ . Со асимилација се вградува во живите организми. Во водите  $^{14}\text{C}$  се појавува како растворен јаглероден диоксид во хидрокарбонатите ( $\text{HCO}_3^-$ ), и кај водите со  $\text{pH} > 9$  во форма на растворен јон ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) во TIC (engl. total inorganic carbon – мкд. Вкупен неоргански јаглерод). Се одредува јаглеродот кој е содржан во TIC до старост од 40 000 години. Треба да се каже дека иако дождовницата содржи растворен атмосферски  $\text{CO}_2$ , па спрема тоа и  $^{14}\text{C}$ , радиоактивниот јаглерод во подземните води не води потекло исклучиво од атмосферскиот јаглерод. Инфилтрираната дождовница која поминува низ слоевите на земјата го раствара  $\text{CO}_2$  кој има биогено потекло и кој е настанат со распаѓање на органските материи во почвата или со асимилацијата на корените на растенијата и микроорганизмите. Специфичната активност на растворениот биоген јаглерод теоретски е 100% како и јаглеродот

од остантиот жив свет и атмосферата. Растворениот  $\text{CO}_2$  делува во водата на присутните карбонати како јаглеродна киселина ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) како во реакцијата:



Со растворувањето на неорганичниот неактивен карбонат во карпите кои се постари од 40 000 години, така што во нив целокупниот  $^{14}\text{C}$  е веќе распаднат (специфичната активност во тој случај му е практично 0%), доаѓа до намалување на специфичната активност на  $^{14}\text{C}$  во водата. Теоретски на основа на равенката на растварањето на карбонатите на основа на стехиометриските односи почетната активност на вкупниот неорганички јаглерод би изнесувала околу 50 %. Меѓутоа востановено е дека во незаситената зона на карпите и водоносниците заедно со хидрокарбонатите се наоѓа и дополнителна количина на растворен  $\text{CO}_2$ , а доаѓа и до изотопни замени на јаглеродот помеѓу материите кои содржат јаглерод (на пример, карбонати, органички материји), така што почетната активност на  $^{14}\text{C}$  е повисока од 50%.

Мерењата покажале дека во различни подрачја на Земјата почетните активности на  $^{14}\text{C}$  се наоѓаат во интервалот од 65-100% од специфичната активност на современиот јаглерод. Во подрачјата без карбонати, со алтерација на силикатните карпи, значи со растварање на фелдспатите и плагиокласите (ова растварање е многу бавно), почетната активност на  $^{14}\text{C}$  изнесува околу 100%.

За подземните води од длабоките водоносници многу е важно и влијанието на јаглеродниот диоксид кој потекнува од вулканските процеси како и од геотермалните системи кои се поврзани со варовниците.

## 6. МЕТОДОЛОГИЈА НА РАБОТА

Методологијата за работа на предметниот магистерски труд во основа ги опфаќа следните фази:

- Преглед на литература и досегашни истражувања на предметот
- Теренска работа на локалитетите во околината на селото Мрежичко и селото Мајдан,
- Одредување на литолошкиот состав, и структурните елементи,
- Собирање на примероци од тероминерални води за



- лабораториски испитувања ,
- Лабораториски испитувања за одредување на хемискиот состав на термоминералните води, одредување на геохемискиот состав на термоминералните води, и одредување на стабилните изотопи на кислород  $\delta^{18}\text{O}$  и водород  $\delta^2\text{H}$ ,
  - Обработка на добиените податоци,

За одредување на елементите во траги собрани се 15 примероци од изворите на термо минералните води и тоа по 5 примероци од секој извор (Топли Дол, Топлек, Кисела Вода) во пластични шишиња Nelegene од 50 ml и конзервирани се со чиста азотна киселина до pH <2.

За одредување на стабилните изотопи на кислород и водород ( $d^{18}\text{O}$ ,  $d\text{D}$ ) собрани се исто така 15 примероци во пластични шишина од 50ml (Nalgene).

Одредувањето на застапеноста на елементите во траги е направено со методата ICP-MS а одредувањето на застапеноста на стабилните изотопи е направено со ISO методата.

Лабораториските анализи се направени со примена на ICP-MS методата со следните карактеристики на инструментот.

<b>Услови за ИСП-МС, 7500, Agilent</b>			
<b>Воведување на примерок</b>			
распрскувач		PEEK, Babington - type	
распрскувачка комора		Glass, double pass, температура на распрскувачка комора 2°C	
Инјектор на ИСП факел		Quartz, 2.5 mm	
<b>Услови за програма</b>			
Моќност на плазма		1500 W	
Брзина на пумпа		0,1 rps	
Аух проток на Ar за плазма		1,0 L/min	
Carrier gas проток Ar		0,9 L/min	
Sampler cone		никел	
Skimmer cone		никел	
Sample depth		7.4	
Points/mass		3	
Време на интеграција		0,3 s	
Вкупно време на аквизиција/репликати		8 s	
репликати		3	
Вкупно време на аквизиција/примерок		24 s	
<b>Елемент/маса</b>			
Елемент	m/z	Елемент	m/z
Li	7	As	75
Be	9	Sr	88

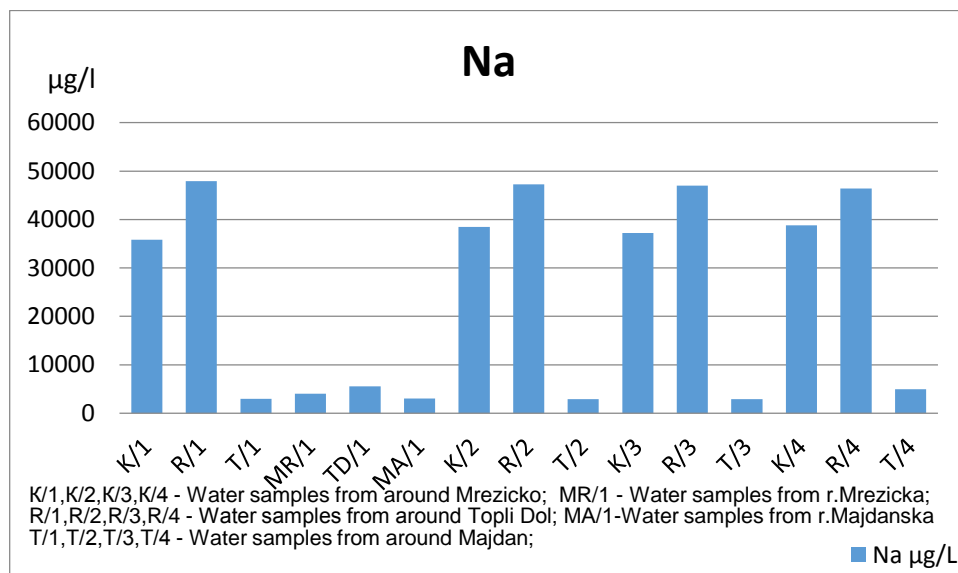
Al	27	Mo	95
Ti	48	Pd	106
V	51	Cd	111
Cr	53	Cs	133
Mn	55	Ba	137
Co	59	Tl	205
Ni	60	Pb	208
Cu	63	Bi	209
Zn	66	Th	232
Ga	69	U	238
Ge	72	Sn	120
Sb	121		

## 7. ДОБИЕНИ РЕЗУЛТАТИ И КОМЕНТАР

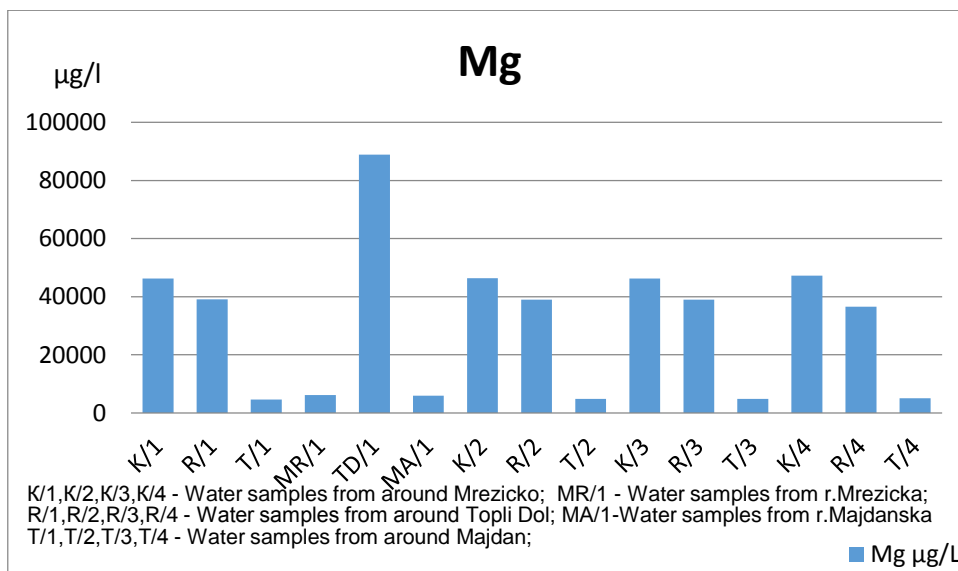
Резултатите добиени од гоехемиските испитувања на застапеноста на макро елементите (Mg, K, N, Si, Ca, Al) (Табела 10) укажуваат на тоа дека станува збор за хидрокарбонатни, калциумско слабомagneзиумски води. Треба да се констатира дека содржината на Na (Сл.10), Mg (Сл.11), Si (Сл. 12), K (Сл.13), Ca (Сл.14) е далеку поголема во примероците на водите од околината на Мрежичко и Топли Дол во однос на содржините во водите од околината на селото Мајдан. Ова е последица на фактот дека во изворите на термоминерална вода од околината на селото Мајдан има многу поголема количина на вода која доаѓа од Мајданска Река. Оваа е резултат на фактот што овие извори се наоѓаат во самото корито на Мајданска Река и притоа доаѓа до поголемо мешање на водите а како резултат на тоа имаме намалена содржина на макроелементите во водите од изворот на термоминерална вода. Истата констатација може да се изведе и кога станува збор за елементите во траги, посебно,As (15),Rb (Сл.16),Sr(Сл.17),Cs (Сл.18),Ba (Сл.19),U (Сл.20). Поголема концентрација на овие микроелементи имаме во водите од изворите во околината на селото Мрежичко и Топли Дол во однос на изворите од околината на селото Мајдан.

Зголемената содржина на арсен во термоминералните води од Кожуф Планина и тоа во количини од кои се четири пати поголеми од дозволените концентрации е последица на зголемената количина на арсен во карпите од Кожуф Планина. Исто така треба да се спомене дека во непосредна близина на овие извори на термоминерална вода се наоѓа и наоѓалиштето на арсен и талиум Алшар (Боев, ет ал, 1993;Frantz et al, 1994: Ivanov, 1963:Kocnjeva et al, 2006: Kolios et al, 1980: Lepitkova, 1995: Volkov et al, 2006).

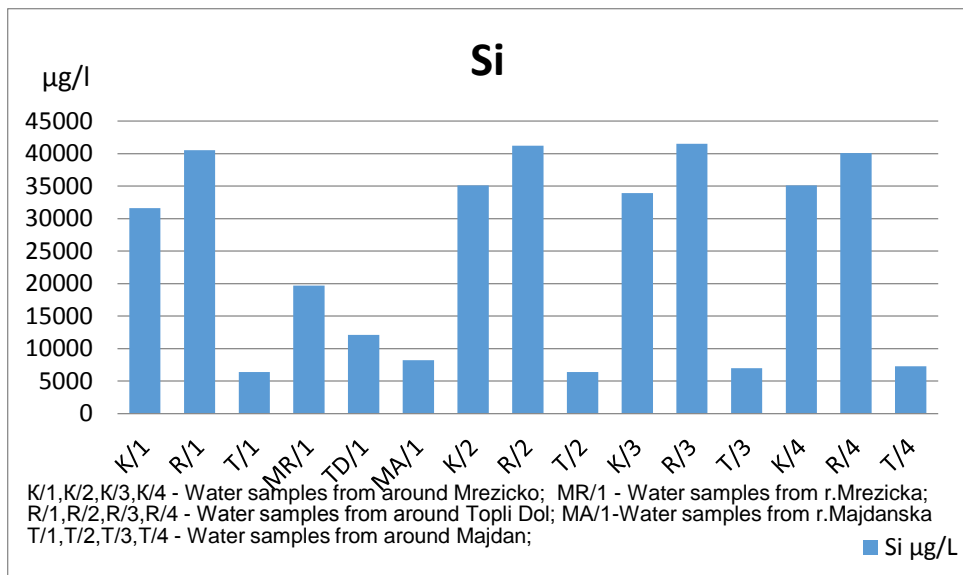
Интересно е секако да се спомене дека термоминералните води на Кожуф Планина содржат и зголемени концентрации на Cs и U. Зголемените концентрации на Cs и U се резултат на тоа што и вулканските карпи на Кожуф Планина содржат зголемени концентрации на овие елементи (Воев, 1988).



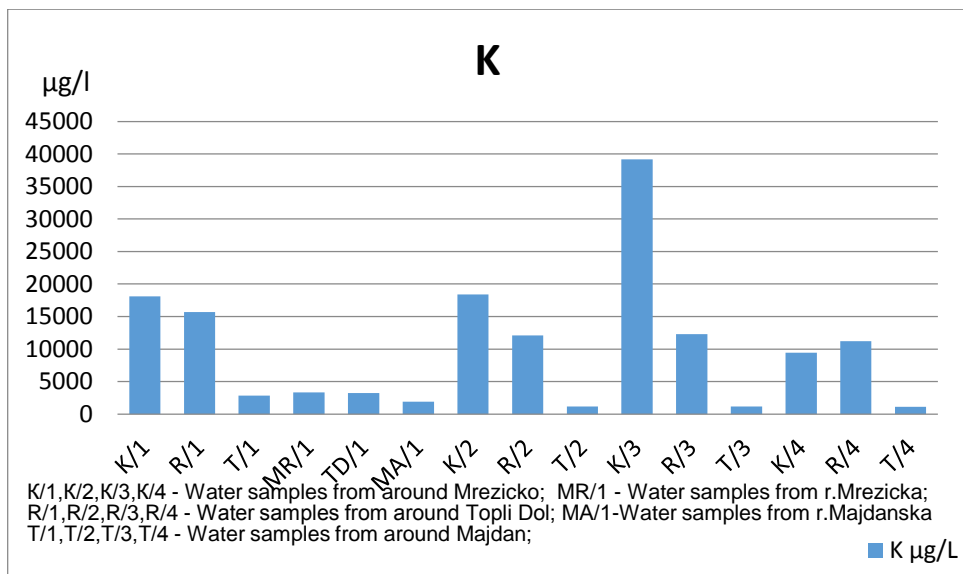
Сл.10. Дистрибуција на Na во термалните води од Кожуф Планина



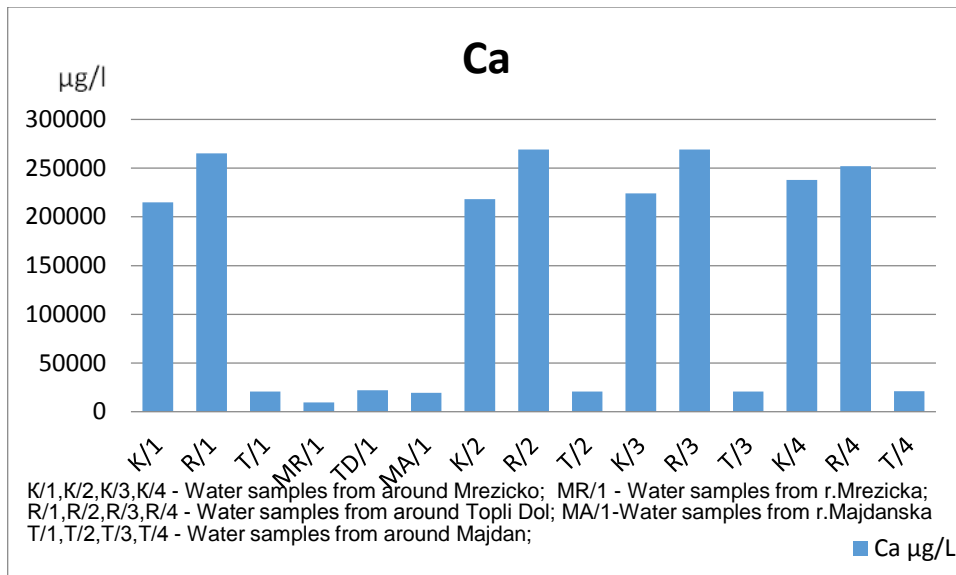
Сл.11. Дистрибуција на Mg во термалните води од Кожуф Планина



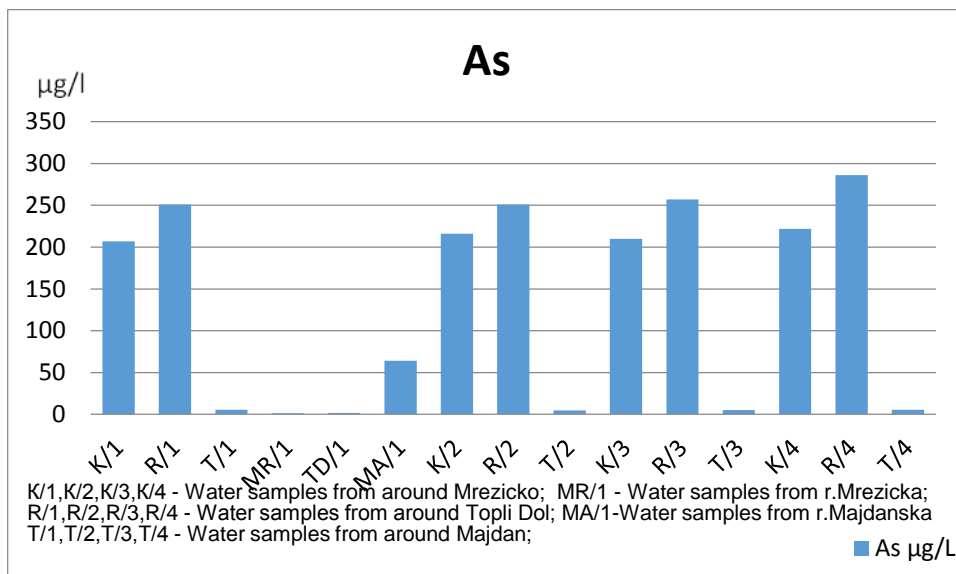
Сл.12. Дистрибуција на Si во термалните води од Кожуф Планина



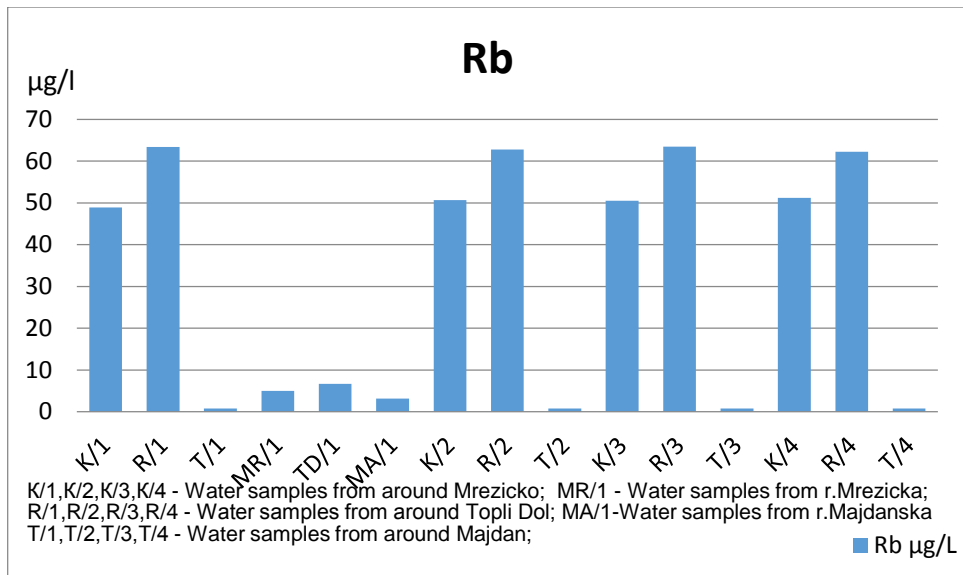
Сл.13. Дистрибуција на K во термалните води од Кожуф Планина



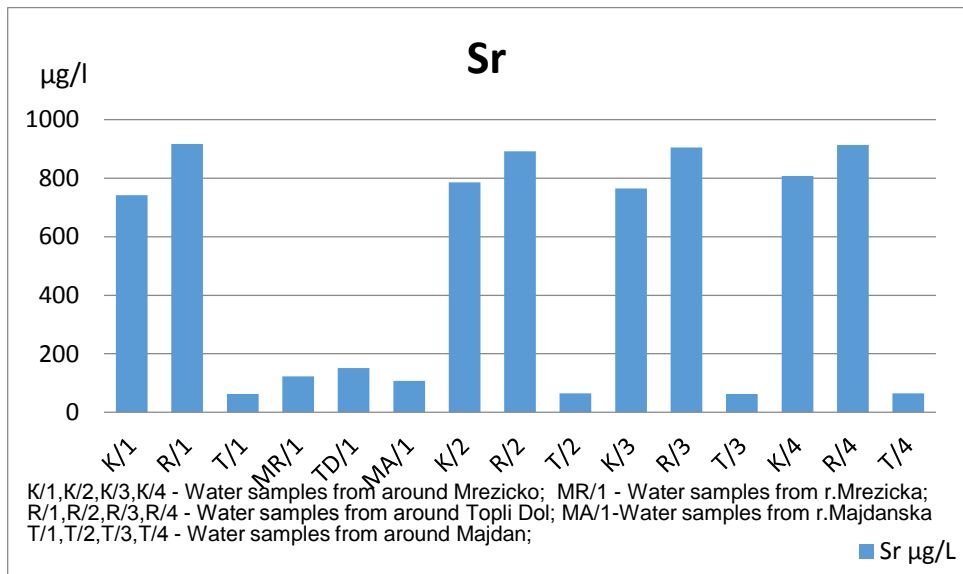
Сл.14. Дистрибуција на Ca во термалните води од Кожуф Планина



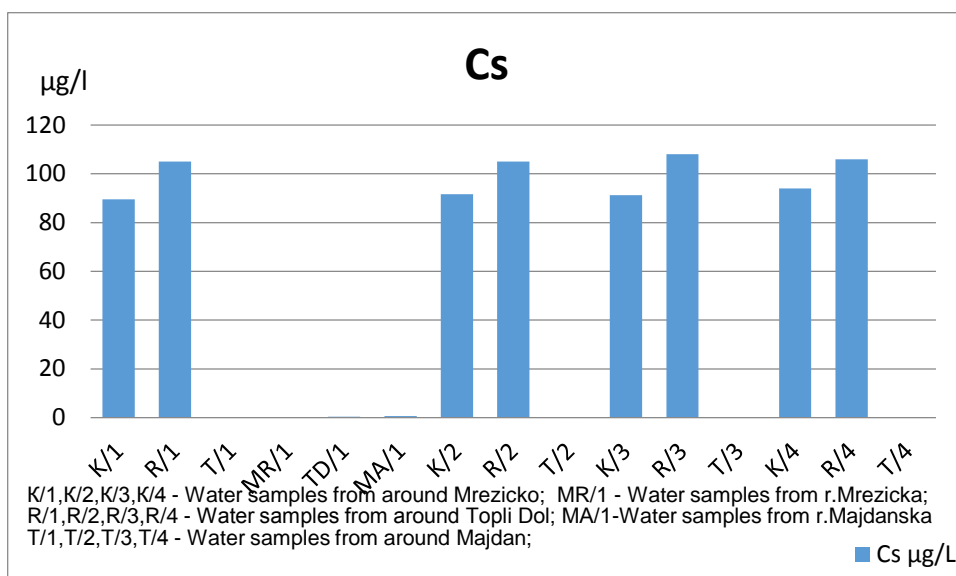
Сл.15. Дистрибуција на As во термалните води од Кожуф Планина



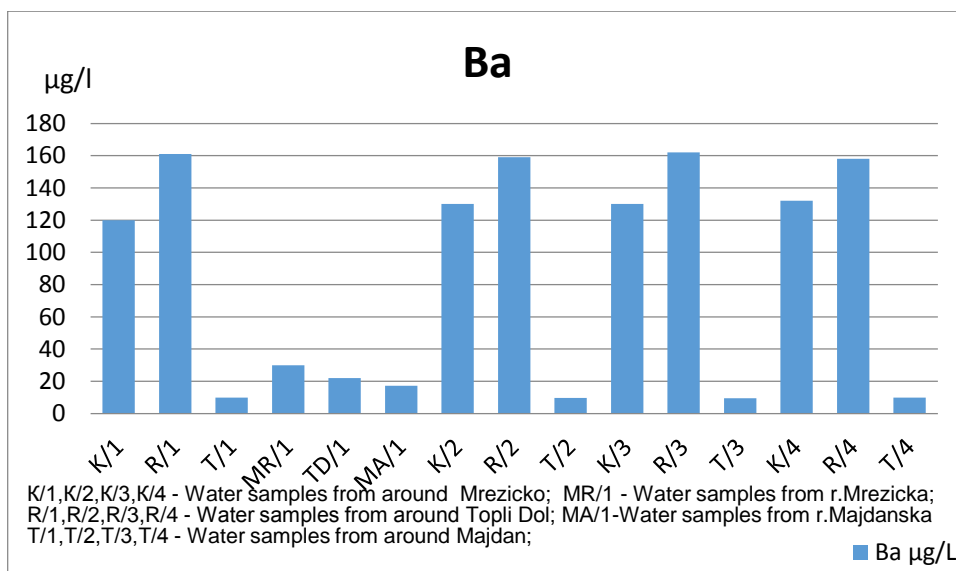
Сл.16. Дистрибуција на Rb во термалните води од Кожуф Планина



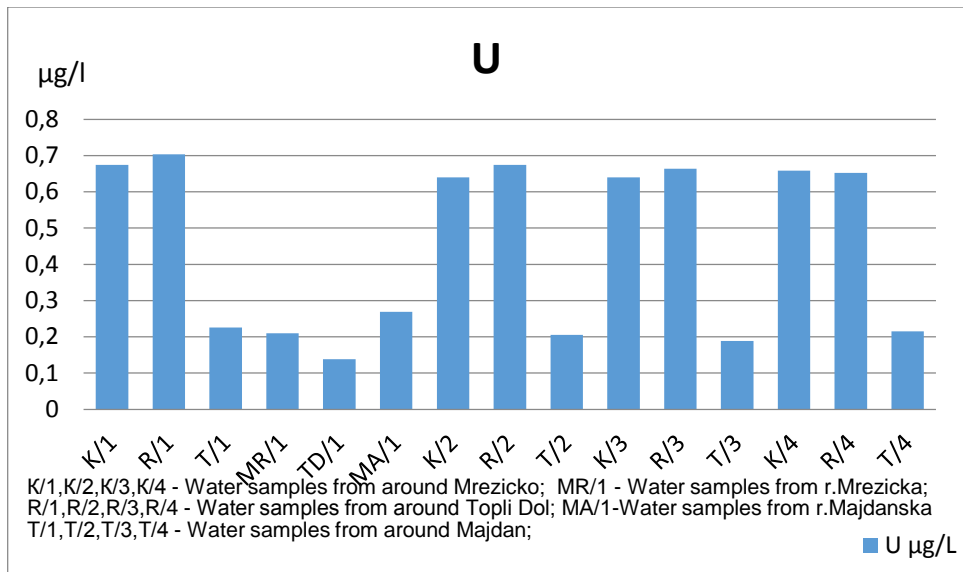
Сл.17. Дистрибуција на Sr во термалните води од Кожуф Планина



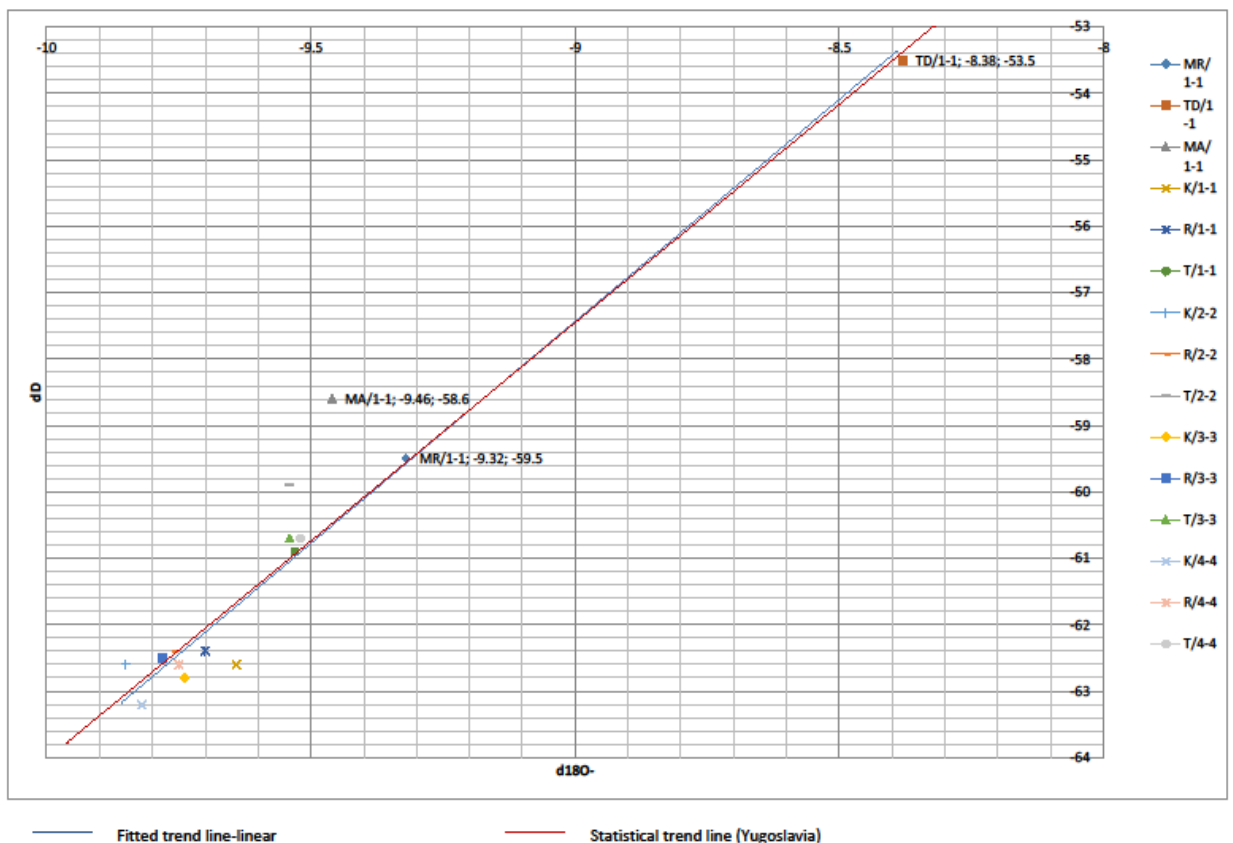
Сл.18. Дистрибуција на Cs во термалните води од Кожуф Планаина



Сл.19. Дистрибуција на Ba во термалните води од Кожуф Планаина



Сл.20. Дистрибуција на U во термалните води од Кожуф Планина



Сл.21. Положбата на добиените вредности на изотопите d18O и dD во однос на глобалниот правец на дождовницата



Резултатите од испитувањата на застапеноста на изотопите d18O и dD се прикажани на Табелата 11, а на Сл.21, е прикажана положбата на добиените вредности на изотопите d18O и dD во однос на глобалниот правец на дождовницата (IAEA, 1981, IAEA, 1983, IAEA, 1995). Положбата на анализираните термоминерални води од Кожуф Планина е во близината на правецот на дождовницата што зборува за фактот дека имаме големо обновување на термоминералните води со водите од современите врнежи.

## 8. ЗАКЛУЧОК

Геохемиските испитувања на застапеноста на макро елементите и елементите во траги во термо минералните води од Кожуф Планина укажуваат на фактот дека станува збор за хидрокарбонатни, калциумско слабомагнезиумски води во кои имаме зголемени концентрации на арсен, цезиум и уран како последица на интеракцијата на овие води со вулканските карпи. Добиените резултати за застапеноста на изотопите на d18O и dD укажуваат на фактот дека термоминералните води на Кожуф Планина во најголема мерка се обнувааат со водите од современите врнежи.

## 9. ЛИТЕРАТУРА

IAEA (1981): Stable Isotope Hydrology. Technical Report Series No. 210, Vienna.

IAEA (1983): Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, Technical report series

No. 91, International Atomic Energy Agency, Vienna.

IAEA (1995): Isotope and geochemical techniques applied to geothermal investigations.

IAEA-TECDOC-788. ISSN 1011-4289, Vienna.

Боев, Б., 1988: Петролошки, геохимски вулканолошки карактеристики на вулканските карпи од Кожуф Планина, докторска дисертација, 1988,

ARSOVSKI, M. (1962): Nekoi karakteristiki na tektonskiot sklop od centralniot del na Pelagonian horst-antiklinorium i negovata povrzanost so Vardarskata zona [*Some characteristics of the tectonic assembly of central part of Pelagonian horst-antiklinorium and its relations with Vardar zone – in Macedonian*].– Geološki Zavod Skopje, Book of Papers, 7, 37–63.

- BOEV, B, STOJANOV, R., DENKOVSKI, G. (1993): Geology of Alshar polymetallic deposit, *Geol. Maced.*, 7, 35–39.
- BOEV, B. (1988): Petroloski, geohemiski i vulkanski karakteristiki na vulkanskite karpi of planinata Kozuf [*Petrological, geochemical and volcanological features of volcanic rocks of the Kozuf Mountain* – in Macedonian]. PhD Thesis, Faculty of Mining and Geology, Štip, Ss. Cyril and Methodius University, Skopje, 195 p.
- BOEV, B. (1990/1991): Petrological features of the volcanic rocks from the vicinity of Alshar. – *Geol. Maced.*, 5, 15–30.
- FRANTZ, E., PALME, H., TODT, W., EL GORESY, A., PAVIĆEVIĆ, M. K. (1994): Geochemistry of Tl-As minerals and host rocks at Allchar (Macedonia).– *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, 167, 359-399.
- IVANOV, T (1963): Zonal Distribution of elements and minerals in the deposit Allchar.– *Proceedings of the Symposium Problems of Postmagmatic Ore Deposition with Special Reference to the Geochemistry of Ore Veins*, Prague, 2, 186–191.
- JANKOVIC, S., BOEV., B., SERAFIMOVSKI, T. (1997): Magmatism and tertiary mineralization of the Kozuf metalogenetic district, the Republic of Macedonia with particular reference to the Alshar Deposit.– *University “Ss. Kiril and Metodij”*, Skopje, 262 p.
- KOCHNEVA, N T., VOLKOV, A. V., SERAFIMOVSKI, T., TASEV, G., TOMSON, I. N. (2006): Tectonic position of the Alshar Au-As-Sb-Tl deposit, Macedonia. – *Dokl. Earth Sci.*, 407, 175–178.
- KOLIOS, N., INOCENTI, F., MANETI, P., PECERRILLO, A., GIULIANI, O. (1980): The Pliocene volcanism of the Voras Mts.– *B. Volcanol.*, 43, 553–568.
- LEPITKOVA, S. (1995): Petrološki karakteristiki na vulkanskite karpi vo okolinata na Alšar so poseben osvrt na izotopite na olovo [*Petrologic features of the volcanic rock in the vicinity of the Alshhar deposit with particular reference to lead isotopes* – in Macedonian]. MSc Thesis, Faculty of Mining and Geology, Štip, Ss Cyril and Methodius University, Skopje, 139 p.
- VOLKOV, A. V., SERAFIMOVSKI, T., KOCHNEVA, N T., TOMSON, I. N., TASEV, G. (2006): The Alshar Epithermal Au–As–Sb–Tl Deposit, Southern Macedonia.– *Geol. Ore Deposits*, 48, 175–192.

Табела 11: Резултатите од испитувањата на застапеноста на изотопите d18O и dD

Analyte Symbol	d18O-	dD
Unit Symbol	VSMOW	VSMOW
Detection limit		
Analysis Method	ISO	ISO
K/1-1	-9,64	-62,6
R/1-1	-9,7	-62,4
T/1-1	-9,53	-60,9
MR/1-1	-9,32	-59,5
TD/1-1	-8,38	-53,5
MA/1-1	-9,46	-58,6
K/2-2	-9,85	-62,6
R/2-2	-9,76	-62,4
T/2-2	-9,54	-59,9
K/3-3	-9,74	-62,8
R/3-3	-9,78	-62,5
T/3-3	-9,54	-60,7
K/4-4	-9,82	-63,2
R/4-4	-9,75	-62,6
T/4-4	-9,52	-60,7

Tabela 10: Геохемиски состав на термоминералните води на Кожуф Планина

Analyte Symbol	Na	Li	Be	Mg	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Unit Symbol	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Detection limit	5	1	0,1	2	2	200	30	700	1	0,1	0,1	0,5	0,1
Analysis Method	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
K/1	35800	210	< 1	46300	< 20	31600	18100	215000	10	7,2	< 1	< 5	< 1
R/1	47900	270	< 1	39100	< 20	40500	15700	265000	12	9,3	< 1	< 5	85,2
T/1	2970	< 10	< 1	4660	40	6400	2860	20900	< 10	2,9	< 1	< 5	1,7
MR/1	4030	< 10	< 1	6130	67	19700	3320	9600	< 10	6,1	2	< 5	1,6
TD/1	5560	4	< 0.1	88900	62	12100	3220	22200	3	4,5	0,8	2,9	4,8
MA/1	3050	< 10	< 1	5940	30	8200	1890	19600	< 10	5,1	< 1	< 5	1,3
K/2	38500	210	< 1	46400	< 20	35100	18400	218000	11	8,2	< 1	< 5	4,6
R/2	47300	270	< 1	39000	< 20	41200	12100	269000	12	9	< 1	< 5	86,6
T/2	2940	< 10	< 1	4830	36	6400	1170	21000	< 10	2,5	< 1	< 5	< 1
K/3	37200	205	< 1	46300	< 20	33900	39200	224000	< 10	7,7	< 1	< 5	5,1
R/3	47000	270	< 1	39000	< 20	41500	12300	269000	12	9,4	< 1	< 5	86,1
T/3	2890	< 10	< 1	4800	39	7000	1140	20800	< 10	2,9	< 1	< 5	< 1
K/4	38800	210	< 0.5	47200	< 10	35100	9440	238000	10	7,5	< 0.5	< 3	4,7
R/4	46400	252	0,6	36600	< 4	40100	11200	252000	11	7,9	< 0.2	< 1	83,2
T/4	4960	< 2	< 0.2	5070	50	7300	1130	21100	2	3,1	0,3	< 1	1,4

Продолжение на Табела 10.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
10	0,005	0,3	0,2	0,5	0,01	0,01	0,03	0,2	0,005	0,04	0,003	0,01	0,005	0,1
ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
< 100	< 0.05	< 3	3,5	23,5	< 0.1	1,6	207	< 2	48,9	742	0,38	0,1	0,1	< 1
120	0,064	< 3	< 2	5	< 0.1	1,9	251	< 2	63,4	917	0,33	0,2	0,27	< 1
< 100	0,055	< 3	3,7	11,9	< 0.1	< 0.1	5,43	< 2	0,83	62,1	0,17	0,1	< 0.05	< 1
< 100	< 0.05	< 3	10,1	< 5	< 0.1	< 0.1	1,13	< 2	4,98	123	0,15	0,4	< 0.05	< 1
50	0,09	5,7	1,1	0,9	0,02	0,02	1,67	0,6	6,71	151	0,089	0,59	0,051	3,5
< 100	< 0.05	< 3	7,6	< 5	< 0.1	< 0.1	64	< 2	3,15	108	0,07	0,1	< 0.05	< 1
< 100	< 0.05	< 3	7,4	11	< 0.1	1,9	216	< 2	50,7	786	0,3	0,1	0,08	< 1
140	0,094	< 3	2,1	< 5	< 0.1	1,8	251	< 2	62,8	892	0,33	0,1	0,12	< 1
< 100	< 0.05	< 3	4,8	< 5	< 0.1	< 0.1	4,61	< 2	0,83	64,8	0,11	0,1	< 0.05	< 1
< 100	< 0.05	< 3	2,8	13,6	< 0.1	1,8	210	< 2	50,5	765	0,3	0,2	0,115	< 1
130	0,071	< 3	< 2	< 5	< 0.1	1,8	257	< 2	63,5	905	0,33	0,1	0,14	< 1
< 100	< 0.05	< 3	< 2	< 5	< 0.1	< 0.1	4,87	< 2	0,79	62,5	0,1	0,1	< 0.05	< 1
< 50	< 0.03	< 2	1,6	3,1	< 0.05	1,85	222	< 1	51,2	808	0,31	0,15	< 0.03	< 0.5
90	0,05	0,9	0,4	1,2	< 0.02	1,76	286	0,6	62,2	914	0,318	0,06	< 0.01	0,2
40	0,036	< 0.6	0,8	< 1	0,02	< 0.02	5,48	< 0.4	0,826	64,3	0,136	0,12	< 0.01	< 0.2

Продолжение на Табела 10:

Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
0,2	0,01	0,001	0,1	0,01	0,1	0,001	0,1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	89,5	120	5,34	0,07	0,02	0,06	0,02	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	105	161	4,66	0,05	< 0.01	0,03	0,01	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	0,17	9,8	2,46	0,35	0,05	0,17	0,04	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	0,11	29,9	2,04	0,22	0,06	0,22	0,06	< 0.01	< 0.01
< 0.2	0,02	< 0.001	< 0.1	0,25	< 0.1	0,444	22	0,088	0,124	0,027	0,115	0,022	< 0.001	0,02
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	10,6	< 1	0,62	17,2	1,07	0,08	0,01	0,07	0,01	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	91,6	130	1,76	0,04	< 0.01	0,05	0,01	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	105	159	1,06	0,04	< 0.01	0,02	0,01	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	0,19	9,6	1,22	0,18	0,03	0,12	0,02	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	91,2	130	0,495	0,03	< 0.01	0,045	< 0.01	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	108	162	0,95	0,04	< 0.01	0,04	< 0.01	< 0.01	< 0.01
< 2	< 0.1	< 0.01	< 1	< 0.1	< 1	0,18	9,5	0,45	0,19	0,03	0,11	0,02	< 0.01	< 0.01
< 1	< 0.05	< 0.005	< 0.5	0,09	< 0.5	94	132	0,08	0,02	0,005	0,045	0,01	< 0.005	< 0.005
< 0.4	< 0.02	< 0.002	< 0.2	0,11	< 0.2	106	158	0,05	0,032	0,006	0,026	0,01	< 0.002	0,02
< 0.4	< 0.02	< 0.002	< 0.2	0,13	< 0.2	0,19	9,9	0,144	0,298	0,036	0,154	0,028	< 0.002	0,04

Продолжение на Табела 10.

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U
µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,02	0,2	0,001	0,01	0,3	0,001	0,001
ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,09	2	< 3	< 0.01	0,674
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1	< 2	0,285	2	< 3	< 0.01	0,703
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,049	1	< 3	< 0.01	0,226
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,02	< 0.01	0,01	< 0.01	< 0.2	< 2	< 0.01	1	< 3	0,025	0,21
0,002	0,01	< 0.001	0,01	< 0.001	0,01	0,002	0,013	0,016	0,1	< 0.2	0,005	< 0.01	< 0.3	0,06	0,138
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,401	1	< 3	< 0.01	0,269
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,103	1	< 3	< 0.01	0,64
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,02	< 0.01	0,01	< 0.01	1	< 2	0,268	< 0.1	< 3	< 0.01	0,674
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,01	< 0.01	0,01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,043	< 0.1	< 3	< 0.01	0,205
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,025	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,103	< 0.1	< 3	< 0.01	0,64
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0,01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1	< 2	0,271	< 0.1	< 3	< 0.01	0,664
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.2	< 2	0,026	< 0.1	< 3	< 0.01	0,189
< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0,015	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.1	< 1	0,104	0,5	< 2	< 0.005	0,658
0,002	0,02	< 0.002	0,02	< 0.002	0,018	0,002	< 0.002	< 0.002	1	< 0.4	0,256	< 0.02	< 0.6	< 0.002	0,652
0,004	0,02	< 0.002	0,02	< 0.002	0,014	0,002	0,004	< 0.002	< 0.04	< 0.4	0,062	0,2	< 0.6	0,023	0,215