

1. ВОВЕД

Археолошкиот локалитет Кокино од бронзено доба се наоѓа во областа Татиќев Камен (помеѓу 1.010 m и 1.030 m надморска височина) околу 30 km СИ од градот Куманово и околу 6 km од границата со Р. Србија, во Општина Старо Нагоричане. Областа на локалитетот е околу 90 x 50 метри. Истиот бил откриен во 2001 година од страна на археологот Јовица Станковски, директор на Народниот музеј во Куманово и локалитетот претставува една од ретките и заштитени опсерватории во светот. Локалитетот Кокино беше номиниран под заштита на УНЕСКО за светско наследство од страна на Министерството за култура на Р. Македонија и засега е на пробна листа, затоа геолошката градба на овој локалитет заслужува дополнително внимание.



Слика 1. Карта на Република Македонија со локалитетот Кокино

Figure 1. Map of the Republic of Macedonia with the locality Kokino



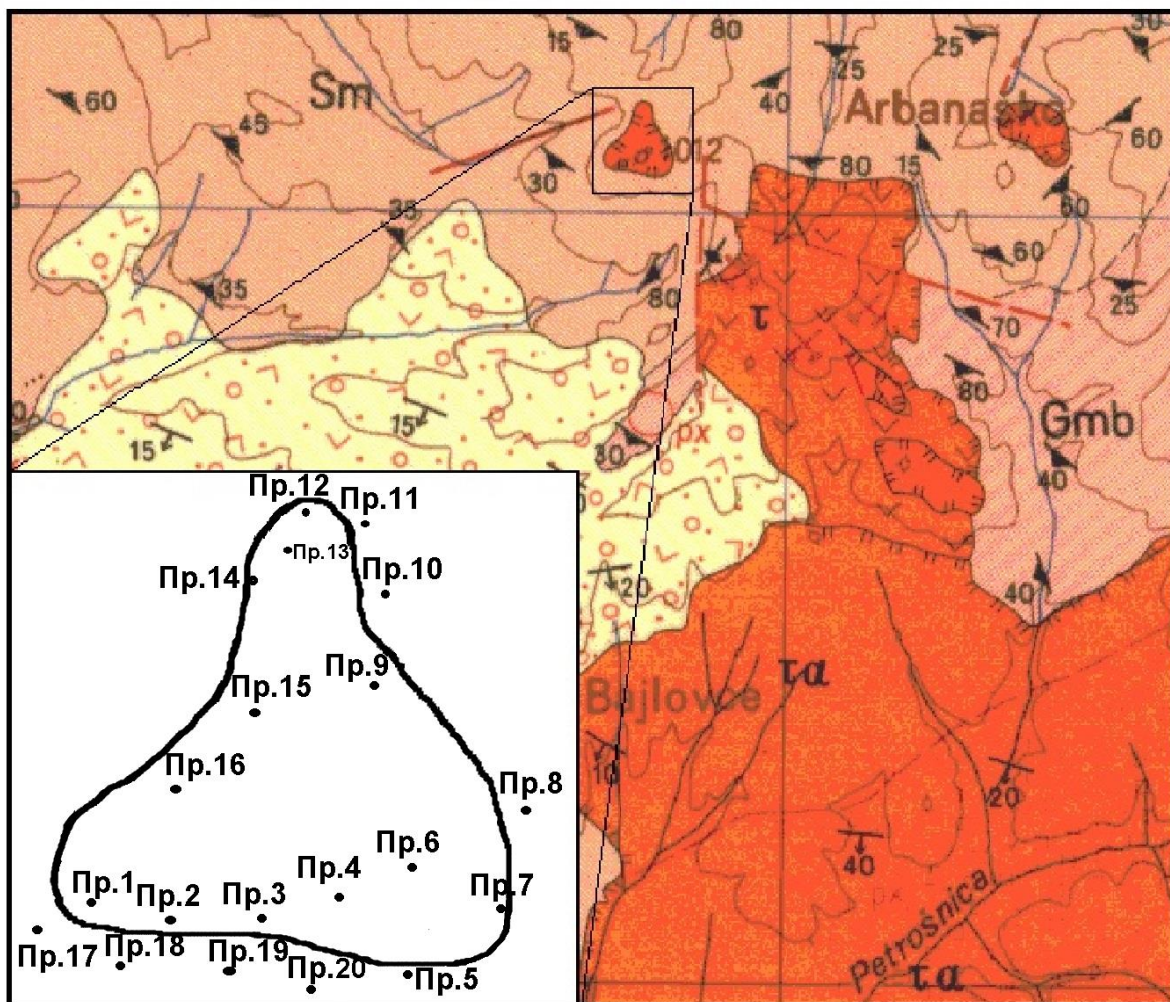
Слика 2. Фотографија од локалитетот Кокино, област Куманово, Р. Македонија

Figure 2. Photography of the locality Kokino, Kumanovo district, R. Macedonia

За проучување на карпите од овој локалитет се собрани дваесет примероци од карпи со кои е опфатен целиот локалитет, од кои десет се земени за испитувања и тоа првиот, вториот, третиот, четвртиот, седмиот, деветтиот, дванаесеттиот, четиринаесеттиот, шеснаесеттиот и дваесеттиот примерок. Сите десет примероци за испитување беа смелени во проба во форма на прав и од нив се направени хемиски анализи, анализи за елементи во траги и ретки земји. Од одредените десет примероци за испитување се направени десет петрографски микроскопски препарати и се извршени петролошки микроскопски испитувања на секој од нив. Од два примерока се направени геохронолошки анализи за изотопен состав $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а само за еден од нив е измерен и изотопен состав $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и два фенокристални минерали од еден примерок се датирани со геохронолошката K/Ar метода.

Целта и задачата на овој магистерски труд се да се одреди и претстави изотопниот однос $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и да се утврди староста, додека изотопните односи $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, иако не се цел на испитување за овој магистерски

труд, беа одредени во лабораторијата во Цирих и ќе бидат предмет на некое понатамошно мое истражување.



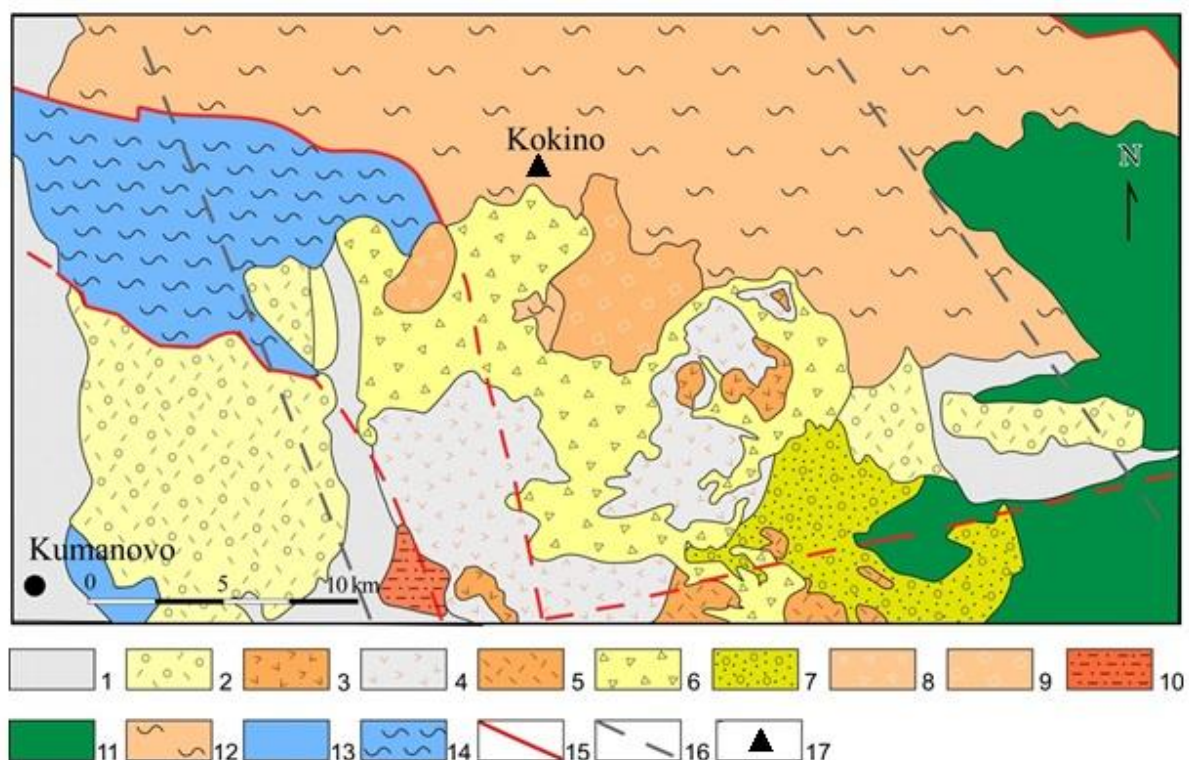
Слика 3. Карта на местата од каде што се земени примероците од карпи

Figure 3. Map of the places where the samples were collected from

1.1. Геолошки карактеристики

Локалитетот Кокино се состои од карпи кои припаѓаат во најраната фаза на високата вулканска активност во Кратовско-злетовската област (Волчевска, 2011). Карпите се појавуваат во форма на вулкански нек (Милевски, 2010) и

покажуваат типична призматична напукнатост, каде што повеќето од призмите се ориентирани вертикално. Бојата на карпите е сива до сиво-зеленикава.



Слика 4. Геолошка карта на локалитетот Кокино (според Гроздев, 2014)

Легенда – 1: кватернер: алувијални наслаги (чакали, песоци, глини); 2-4: неоген: 2 - неподелени седименти (чакали, песоци и глини: 200-500 m); 3 – потоци на лава и центри (латити); 4 – пирокластити (латитски-игнимбрити 0-200 m); 5-10: палеоген: 5 – потоци на лава и центри (латити); 6 – лава бречи (вулкански бречи: 200 – 550 m); 7 – камени кукли (епикластити, вулканокластични седименти; 100-300 m); 8 – хидротермално променети вулканити (андезити, дацити); 9 - потоци на лава и центри (трахити, трахидацити); 10 – флиш (песочници, алевролити, конгломерати, туфити: 500-750 m); 11-14: претпалеогенски комплекси и единици: 11 – моравска единица = горен комплекс; 12 – долен комплекс/огражденска единица; 13 – Вардарска зона, централна подзона; 14 – Вардарска зона, источна подзона; 15 – разломи; 16 – граници: нормални литостратиграфски граници; 17 – испитуваното вулканско тело со мегалитната опсерваторија Кокино

Figure 4. Geological map of the Locality Kokino (after Grozdev, 2014)

Legend – 1. Quaternary: Alluvial deposits (gravels, sands, clays); 2-4: Neogene: 2 - Undivided sediments (gravels, sands and clays: 200-500 m); 3 - Lava flows and centres (latites); 4 - Pyroclastics (latitic-ignimbrites, 0-200 m); 5-10: Paleogene: 5 - Lava flows and centres (latites); 6 - Lava breccias (volcanic breccia: 200-550 m); 7 – The stone dolls (epiclastics, volcanoclastic sediments: 100-300 m); 8 - Hydrothermally altered volcanics (andesites, dacites); 9 - Lava flows and centres (trachytes and trachydacites); 10 - Flysch (sandstones, siltstones, conglomerates, tuffs 500-750m); 11-14: Pre-Paleogene complexes and units: 11 - Morava unit = upper complex; 12 - Lower complex /Ograzden unit; 13 - Vardar zone, Central subarea; 14 - Vardar Zone, East subarea; 15 - Faults; 16 - Boundaries: normal lithostratigraphic boundaries; 17 – The examined volcanic body with the megalithic observatory Kokino

Кратовско-злетовската вулканска област претставува најголемо магматско подрачје во Македонија (со површина од околу 1.200 km²) и се наоѓа во источниот дел на земјата (Серафимовски, 1993). За регионалната геотектонска позиција на Кратовско-злетовската вулканска област се појавуваат различни мислења. Некои од нив Кратовско-злетовската вулканска област ја одредуваат во Српско-македонскиот масив (Иванов, 1966), но според други таа се наоѓа во Вардарската зона (Димитриевиќ, 1974 и Арсовски, 1975). Кратовско-злетовската вулканска област вклучува руден регион со исто име, поради што е од голем интерес и од магматска и од метелогенетска гледна точка. Според Серафимовски (1993), Арсовски (1997) и други истражувачи, вулканската активност во Кратовско-злетовската област започнала кон крајот на еоценот и во почетокот на олигоценот и со некои прекини траат до раниот плиоцен. Во тој период вулканската активност сукцесивно била преместена од североисток кон југозапад (Боев и Јанев, 2001). Вулканизмот во регионот генерално бил контролиран од длабоки субмеридионални дислокации активирани со источно-западно продолжување од палеогенот. До крајот на миоценот вулканската област била возобновена по неотектонските дислокации. Геоморфолошки, во Кратовско-злетовската вулканска област постојат околу 20 вулкански центри и калдери високо еродирани од страна на процесите на поствулканска денудација. Вулканските карпи на подрачјето на Кратовско-злетовската вулканска област припаѓаат на голем еоценско-олигоценски магматски појас кој може да се проследи од Србија кон запад и кон Бугарија и Турција кон исток (Harkovska, Yanev, Marchev; 1989). Вулканизмот е причината за образувањето на многубројни вулкански карпи вклучувајќи и

пирокластични карпи и субвулкански тела претежно со андезитски, трахидацитски, дацитски и риолитски состав. Бројни истражувања покажуваат на калко-алкален до шошонитски карактер на магматизам, а само мал дел од нив се однесуваат на толеитската серија (Серафимовски, 1993).

2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА

Геолошки податоци за локалитетот Кокино можат да се најдат на геолошката карта и во Толкувачот на Основната геолошка карта на СФРЈ, лист Кратово 1:100.000 (Мирослав Карајовановиќ и Сиљан Христов, Геолошкиот завод Белград, 1973 година), каде вулканитите од локалитетот Кокино се издвоени како трахиандезити.

На геолошката карта во докторската дисертација од 2014 година (238 стр., во која е опфатена и областа на Кратово – Р. Македонија) на д-р Валентин Гроздев од Геолошкиот институт БАН во Софија, Р. Бугарија, карпите од локалитетот Кокино се означени како трахити и трахидацити.

За локалитетот Кокино постои и археолошка статија на англиски јазик (Volchevska, 2011), според која е изнесено дека првите геолошки истражувања започнале од 2002 година и во која се дадени и геолошки карактеристики за Кокино, според која карпите од Кокино датираат од раната фаза на Кратовско-злетовската вулканска област, од времето на горен плиоцен.

За Кокино постојат археолошки научни трудови на Станковски (2003, 2007), Ценев (2002, 2004, 2007), Станковски и Ценев (2007). Постои и геолошки научен труд (Ѓорѓевиќ, 2003) за археолошките локалитети околу градот Куманово за периодот од 2002 година.

3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Археолошката важност на локалитетот Кокино ја определи целта на моите истражувања за овој магистерски труд. Истражувањето се состои од: определување на хемискиот состав, петролошките карактеристики (минерален

состав, структурно-текстурни особини и видот на карпите), содржината на елементите во траги и елементите на ретки земји (REE), изотопниот состав и староста на вулканските карпи од Кокино, со примена на методите: OES-ICP, петрографски микроскоп со поларизирана светлина тип Leica DM LSP, LA-ICP-MS и геохронолошки методи Rb/Sr, Sm/Nd и K/Ar. За таа цел се направени потребните анализи и се добиени соодветни резултати кои подолу се презентирани во табели и дијаграми.

3.1. Методи на испитувања на карпите

При испитувањето на магматските карпи се битни два основни вида испитувања:

- теренски испитувања каде што се утврдува и прикажува редоследот на земањето на примероците на терен кој претставува основа за сите понатамошни лабораториски испитувања, потоа се утврдуваат методите со кои може да се направи макроскопска детерминација на примероците од карпи;
- лабораториски испитувања каде што се утврдуваат и прикажуваат одделните методи кои ќе се користат за лабораториско испитување на примероците од карпи.

3.1.1. Теренски испитувања на карпите

Пред теренските испитувања се врши преглед на порано објавените трудови за испитуваниот терен и запознавање со географската и геолошката градба на испитуваниот терен. Теренските испитувања се вршат по подготовката која се состои во организацијата и работата на теренот и со лабораториите во кои е предвидено да се врши испитувањето на земените примероци.

Основните податоци за карпите се добиваат уште на теренот. Во текот на земањето на примероци за лабораториски испитувања се одредува начинот на појавување на карпестите маси, обликот на телата, односот со другите

карпи и најбитните структурно-текстурни карактеристики. Исто така, на теренот се одредува и приближниот минерален состав на карпата која се испитува.

Бидејќи од земањето на примероците зависи и вредноста на лабораториските испитувања, земањето на примероците и нивното обележување треба да биде внимателно направено.

Земаниот примерок треба да ја репрезентира карпата во целина и затоа треба да се земе примерок од свежиот дел на карпата, а во зависност од испитувањето треба да се земе примерок во кој се присутни и промените. Бројот на земените примероци зависи од целта на испитувањето, а најдобро е да се земат примероци од секоја литолошки различна средина.

Големината на примерокот зависи од целта на испитувањето, односно од потребата на лабораториските испитувања. Обично се зема примерок со големина на дланката за да има доволна количина од карпата за изработка на повеќе анализи и микроскопски препарати.

Кога се земат примероците од карпи на терен треба да се одбираат парчиња од карпи кои имаат што послаби површински промени, да имаат свежи преломи, бидејќи само на такви примероци може да се добијат сигурни податоци за минералниот состав, структурно-текстурните карактеристики како и хемискиот состав на карпата. Освен тоа, свежите материјали претставуваат и многу погодна база за детални испитувања.

3.1.2. Лабораториски испитувања на карпите

Лабораториските методи за испитувања на карпите се многубројни. Примената на еден или друг вид на метода е во зависност од целите на петролошките и петрографските испитувања. Испитувањето на магматските карпи се врши по комплексна методика во поларизациона светлина (микроскопски испитувања), со хемиски (силикатни), рентгено-структурни, рентгено-спектрални микроанализи, рентгено-флуоросцентни, наутроно-активациони анализи, инфрацрвена спектроскопија Мосбаурова анализа и др.

Оптичките испитувања се од суштинско значење, така што со нивната помош се изучуваат редица важни особини на карпите. Кристалооптичката метода е незаменлива за изјаснување на структурните и микротектурните особини на карпите, формата и заемниот однос помеѓу минералите, степенот на промена итн. Освен обичните петрографски методи, на пример при испитување на седиментните карпи, се употребуваат импресионата метода и гранулометриската анализа.

За изучување на помали по размер минерални фази (под 1 μm) се употребуваат електронско-микроскопските испитувања. Тие се особено ефикасни при испитување на материјални и структурни нееднородности на оптички еднородни минерали. Електронскиот скенинг микроскоп дозволува да се добијат обемни слики од површината на примерокот и да се определи елементниот состав на фазите кои го изградуваат. Рентгеноструктурната анализа одамна се употребува за испитување на структурните особини на минералите. Таа обично е неприменлива за одделни микрочестички во финодисперзни фази. Извонредно високонапонскиот електронски микроскоп и методата на микродифракција дозволуваат да се добијат структурни податоци и за овие минерални фази. Рентгеноструктурната анализа е од суштествено значење за дијагностика на минералните фази. Таа е особено важна при дијагностика на високодисперзните фази и субмикроскопски кристали во некои седиментни карпи, на минерални смеси и на вторичните минерали кои ги изградуваат метасоматизирани карпи за кои микроскопското определување е отежнато. Диференцијално-термичката анализа (ДТА) се заснова на топлинските ефекти, приложени фазни премини на минералните фази при загревање. Методата се употребува за квалитетно определување на минералите, фазните премини при топење и летливите компоненти.

Широка примена имаат методите кои се базираат на физичките својства, со кои се определуваат густина, деформабилност, електрични, магнетни и колекторни својства.

Хемиските анализи се исклучително важно средство при класифицирање на магматските, особено на вулканските карпи. Со воведувањето на хемиските принципи карпите можат да бидат еднозначно и точно определени. Освен за

класификациони цели, хемискиот состав се употребува и за изјаснување на сериската припадност на карпите. Моментално, освен класичната хемиска анализа се употребуваат нови поповолни методи: рентгено-флуорисцентна анализа, атомско-апсорпциона анализа со индуктивно сврзана плазма, емисиона спектроскопија, неутроно-активациона анализа и др. Од суштествено значење за развитокот на современата петрологија е воведувањето на рентгеноспектралната микроанализа (микросондова), при кои точкесто со дијаметар на објектот околу 1 μ е возможно да се определи составот на минералите кои ги образуваат карпите. Во последните години се појавуваат и уште понови методи – јонопробни анализи, вибрациони спектри на комбинирани Раманови расејувања.

По обработката на резултатите од теренските и лабораториските испитувања се спроведува експериментално моделирање, се приложуваат физичко-хемиските принципи кон конкретни природни објекти, се создаваат петрогенетски модели и работни хипотези носејќи информација за природата на основната супстанција, еволуцијата на магмите и магматските процеси како целост. Лабораториските испитувања наред со теренските дават можност за усовршување на примениот петрогенетски модел. Крајната цел на овие методи е да се установи изворот на материјата и енергијата и хронологиската последователност на процесите.

3.2. Петролошки карактеристики, поделба и класификација на магматските карпи

Петрологијата е наука за карпите. Нејзиното име доаѓа од грчките зборови *petra* - карпа (камен) и *logos* - наука. Таа ги проучува карпите од аспект на нивниот постанок, состав, својства и начинот на појавувањето во Земјината кора. По дефиниција карпите се природни врзани или неврзани минерални агрегати со определен состав и физички својства, кои ја градат Земјината кора. Во склоп на теренот тие се средина во која се одвива целокупната инженерска дејност при изведување на градежни и рударски работи и објекти. Кога карпите се одвоени од геолошката средина во вид на

монолитни парчиња (камен) претставуваат основен природен градежен материјал за најразновидна намена.

Во петрологијата под поимот карпа се подразбираат кои било природни творби, односно минерални агрегати, без разлика дали се наоѓаат во вид на цврсти или растресити маси на меѓусебно поврзани или неврзани минерали. Карпите можат да бидат изградени од зрна на еден минерал и ги нарекуваме мономинерални карпи или од два и повеќе минерали и тогаш се нарекуваат полиминерални карпи. Појавата на полиминералните карпи е многу почеста во природата. Примери за мономинерални карпи се варовник, мермер и кварцит затоа што се изградени само од минералот калцит односно кварц. Како пример за полиминарална карпа е гранитот кој во основа е изграден од минералите фелдспати, кварц и лискуни.

Хемиските, физичките, механичките, технолошките и другите својства на карпите зависат главно од нивниот склоп, односно минералите кои ја сочинуваат главната маса на карпата, нивниот распоред во просторот и начинот на нивна поврзаност.

Според количинската застапеност и значењето на одделни состојки, сите минерали кои учествуваат во градбата на карпата се делат на главни (основни), споредни и акцесорни состојки. Главните состојки го сочинуваат најголемиот дел од карпестата маса и од нив зависат повеќето својства на карпата. Споредните состојки се јавуваат во мала количина и немаат некое битно влијание врз својствата на карпата. Акцесорните состојки се јавуваат исклучително и во незначително количество во масата на карпата, така што тие немаат големо влијание врз нејзините својства. Минералите во карпите можат да се појават во кристална состојба, кога се викаат идиоморфни состојки, во кристалеста состојба или во вид на хипидиоморфни состојки и во аморфна состојба или алотриоморфни состојки. Далеку најчеста е појавата во вид на кристалести форми, додека другите се далеку помалку застапени и помалку значајни.

Карпите можат да се разликуваат меѓусебно и според бојата на нивните минерали, начинот на нивниот постанок, геолошката старост, состојбата и други карактеристики. Изучувањето на карпите за практични цели започнува со

дефинирање на нивната генеза, односно начинот, условите и местото на нивниот постанок. Од генетските карактеристики зависат поголемиот број на физичките, механичките, технолошките и другите својства на карпите. Така според начинот на постанок сите карпи кои ја градат Земјината кора можат да се поделат во три големи главни групи и тоа: магматски, седиментни и метаморфни.

Во овој магистерски труд се посветува внимание само на магматските и тоа вулкански карпи, поради тоа што предметните испитувани карпи се магматски вулкански карпи.

Магматските карпи настануваат по пат на ладење и зацврстување (кристализација) од една усвитено-течна маса, која примарно се наоѓа во внатрешноста на Земјата. Оваа маса во длабочина се нарекува магма која претставува сложен силикатен растоп изграден од тешко испарливи состојки со висока точка на топење и лесно испарливи компоненти во гасовита состојба во вид на водена пара и разни гасови. Магмата која се излева на површината на Земјината кора од вулканите се нарекува лава. Лавата за разлика од магмата е ослободена од лесноиспарливите компоненти и внатрешните притисоци.

Сите процеси кои се поврзани со движењето на магмата се нарекуваат магматизам. Дел од процесите на магматизмот кој се однесува на втиснувањето на магмата во некои празни простори во вид на шуплини и пукнатини во горните делови на Земјината кора се нарекува плутонизам.

Геолошките процеси при кои магмата и гасовитите компоненти се пробиваат по должината на постоечките разломи во литосферата сè до површината на Земјината кора и избиваат во вид на лава се нарекуваат вулканизам.

Се смета дека 95% од масата на Земјината кора е изградена токму од магматските карпи. Материјата во магма-зоната се наоѓа под високи температури кои достигнуваат и до $+1.500^{\circ}\text{C}$, зголемени притисоци и силни тектонски напрегања по должината на многубројните длабоки пукнатини во литосферата. Овие пукнатини често достигнуваат и до мантијата. При вакви услови, а со промената на волуменот во системот растоп-гасови, при делумна кристализација на тешко испарливите состојки се намалува просторот за гасовите кои се концентрираат во помал волумен. Со овој сложен процес, во

голема мера се зголемува внатрешниот напон и енергијата на магмата, при што со совладување на отпорите по должината на ослабените зони како раседи, пукнатини и други ломови или дефекти во Земјината кора, магмата започнува да се движи нагоре кон зацврнатите делови на Земјината кора. Понекогаш движењето на магмата доаѓа и до површината. Во зависност од тоа, каде се извршило ладењето на магмата, односно на лавата, настануваат три групи на магматски карпи и тоа: длабински, жилни и изливни магматски карпи.

Длабинските или интрузивни магматски карпи (плутонити) настанале со ладење или зацврснување на втиснатата магма во длабоките делови на Земјината кора. Ладењето и зацврснувањето на длабинските магматски карпи се одвива бавно, на температури од 1.500°C до 1.100°C за ултрабазичните растопи, односно $1.000-600^{\circ}\text{C}$ за киселите гранитски растопи. Притисоците на втиснатата магма се доста големи и се движат од неколку десетини до повеќе стотини мегапаскали (МПа). Поради ваквите услови на настанување, овие карпи кристализираат доста рамномерно, така што големината и распоредот на нивните зрна е приближно воедначена во склоп на вкупниот волумен на карпите.

Жилните магматски карпи настануваат кога делови од магмата при својот пат кон површинските делови на Земјината кора се втиснуваат во пукнатините на околните карпести маси. Овие карпи, главно, имаат мала дебелина и голема должина. Името го добиле по својата форма која во напречен пресек има изглед на жица.

Изливните магматски карпи (ефузивни карпи или вулканити) настануваат со избивањето и изливањето на магмата во вид на лава на Земјината површина преку некогашните или сегашните активни вулкани. Ладењето на изливните магматски карпи се одвивало брзо, во услови на атмосферски притисок и при забрзана кристализација на минералните состојки. Затоа во нивната маса можат да се најдат правилни и напдно искристализирани состојки кои настанале додека масата била во длабината, но и други аморфни состојки со штотуку започнатата кристализација. Оваа друга генерација на состојки зацврснува брзо на површината на теренот при изливањето на лавата или додека таа била близу до површината.

Во основа, кај длабинските и жилните карпи, начинот на појавувањето зависи од просторот кој го пополнува магмата и нејзината вискозност, додека кај изливните карпи од подвижноста и вискозноста на лавата.

Земјината кора е изградена од различни видови магматски карпи кои можат да се групираат по различни критериуми. Најчесто тие се поделени врз основа на нивниот минералошки и хемиски состав, потоа според местото и начинот на постанокот, начинот на појавувањето, структурата, геолошката старост, а поретко и по други критериуми. Покрај поделбата на длабински, жилни и изливни карпи (во зависност од местото на нивното зацврстување), магматските карпи често се класифицираат и според киселоста, односно содржината на силициум диоксид (SiO_2). Според овој критериум тие се делат на: кисели, интермедијарни, базични и ултрабазични.

Киселите магматски карпи во себе содржат 66-80% SiO_2 во вид на минералот кварц или сврзан силициум во силикатните минерали. Тие се создаваат од магма богата со кварц и кисели фелдспати. Поради тоа нивната боја е најчесто светло-сива. Во киселите магматски карпи спаѓаат: група на гранити и риолити; група на гранодиорити, кварцдиорити, кварцлатити и дацити.

Интермедијарните магматски карпи содржат од 52 до 66% SiO_2 . Тие ретко содржат слободен кварц, додека киселоста им доаѓа од зголемената содржина на фелдспатите и другите силикати богати со SiO_2 – компонента. Од овие причини бојата најчесто им е сива до темно-сива. Во интермедијарните магматски карпи спаѓаат: група на сиенити и трахити, група на монцонити, диорити, латити и андезити и група на алкални сиенити и фонолити.

Базичните карпи содржат од 45 до 52% SiO_2 . Тие настануваат од магма богата со калциум, магнезиум и железо, што е предуслов за создавање на боени минерални состојки. Така, тие најчесто имаат темна до црна боја. Во базичните магматски карпи спаѓаат: група на габрови и базалти и група на алкални габроиди.

Ултрабазичните карпи или перидотити содржат помалку од 45% SiO_2 . Во нив преовладува минералот оливин како еден од најбазичните минерали, така што ваквите карпи редовно имаат темнозелена до црна боја.

Подетално поделбата на магматските карпи се врши според видот на главните состојки кои ја градат карпата, нивната структура, текстура и

големината на зрната. Детерминацијата на магматските карпи се врши на повеќе начини. Најчесто, од практични причини, детерминацијата се врши на визуелен начин со голо око односно макроскопски. Поточно е оптичкото односно микроскопското определување на минералошкиот состав, кој е доста брз начин кој во најголем број случаи дава сосема сигурни резултати.

Кај минералошките принципи на класификација битно е да се каже дека минералите кои ги изградуваат магматските карпи спрема важноста што ја имаат во карпата се делат на: *примарни минерали* кои настануваат за време на консолидацијата на магматската маса со директна кристализација; *акцесорни минерали* кои настануваат во специфични услови но не со преобразба на примарните минерали и *секундарни минерали* кои настануваат со преобразба на примарните минерали и тоа по консолидацијата на магмата.

Според улогата што ја имаат во градбата на карпата, минералните состојки се поделени на: *главни минерали* кои го одредуваат карактерот на карпата и *споредни минерали* кои можат да бидат присутни во карпата, но не го одредуваат карактерот на истата.

Трегеровата класификација се заснова на застапеноста на боените минерали во карпите, односно величината на колор индексот. Врз основа на оваа класификација карпите се поделени на: леуократни карпи кои содржат до 30% на боени минерали; мезократни карпи кои содржат од 30 до 60% на боени минерали и меланократни карпи кои содржат од 60 до 100% на боени минерали.

Најдобро разработена класификација која се засновува на минералниот состав, структурата и местото на постанок на карпите е класификацијата на Розенбуш (1898) која подоцна е само дополнувана. Денес постојат и многу понови класификации на магматските карпи како за плутонските така и за вулканските.

Примена наоѓаат и хемиските принципи на класификација на магматските карпи кои се засновуваат на хемискиот состав на магматските карпи врз основа на содржината на SiO_2 . Денес особено се користат класификации кои не се засноваат само на содржината на SiO_2 , туку го земаат односот на SiO_2 и сумарната вредност на алкалиите ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$).

Првите хемиски класификации се појавиле уште во првата половина на XIX век. Поделбата на карпите на ултрабазични, базични, интермедијарни и

кисели според содржината на SiO_2 е воведена од Левинсон-Лесинг уште низ 1880 година. Подоцна неговата систематика е дополнета, така што е отчитана улогата и на другите оксиди.

Хемиските класификации можат да се поделат на две групи: класификации засновани на непосредната употреба на хемиските анализи и нормативни класификации (Банушев, 2006).

1. Класификации засновани на непосредната употреба на хемиските анализи: кои се базират на содржините на главните петрогени оксиди во карпите - главно на сумата на алкалиите ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) и SiO_2 . Соодносот на SiO_2 и алкалиите е многу важен и се зема како фундаментален во хемиските класификации. Поретко се употребуваат другите оксиди како MgO , CaO , FeO и Al_2O_3 .

1.1. Класификација и номенклатура на Терминолошката комисија на Петрографскиот комитет на Руската академија на науките (поранешен СССР). Во оваа класификација по фацијален знак се издвојуваат две основни класи – плутонски и вулкански. Групите на карпи се определани по содржината на SiO_2 . Според содржината на ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) спрема SiO_2 во секоја група се диференцираат по три петрохемиски реда – со нормална алакалност, субалкални и алкални.

1.2. Класификација според $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ на Pессерилло, Taylor (1976). Широко применета во последно време е и класификационата шема $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ на Pессерилло, Taylor (1976). Овој дијаграм се употребува како за класификациски цели, така и за определување на сериската припадност на карпите.

2. Нормативни класификации. При овие класификации, хемиските анализи се нормализираат по различни методи во хипотетичка минерална асоцијација до голем степен кој соодветствува на реалниот минерален состав. Овие стандардни минерали се нарекуваат нормативни минерали, а нормализираниот состав е т.н. нормативен состав или норма.

Нормативната метода е особено важна за ефузивните карпи во кои реалниот минерален состав не може да биде утврден, поради присуството на вулканско стакло во многу од видовите на карпи.

Минералошко-хемиските принципи на класификација се засноваат на пресметување на минералниот состав на карпата на основа на хемискиот состав.

Постојат повеќе вакви класификации, а една од нив е т.н. *C.I.P.W. класификација* (по иницијалите на имињата на авторите *Cross, Idings, Pirson, Washington*). По определен систем тие ги нормализираат резултатите од хемиските анализи, како резултат на што добиваат нормативни минерали, за кои се смета дека соодветствуваат на минералите образувани при бавна и постепена кристализација на магмата т.е. се добиваат стандардни нормативни минерали (норма) за разлика од модалните (мода), реално постоечки во природата.

Според многу автори хемиските класификации се универзални и приложливи за сите магматски карпи, независно од степенот на кристализација. Тие се подобни и при изучување на почетните магми, така што хемизмот се јавува како првична карактеристика на карпата. Основен недостаток при нив е околноста, дека тие не го отчитуваат минералниот состав и структурно-текстурните особини на карпите т.е. признаците по кои тие традиционално се класифицираат.

3.2.1. Класификација на Меѓународниот сојуз по геолошки науки (МСГН)

Според МСГН воведени се следните принципи:

- Номенклатурата на карпите треба да се заснова на описните дефиниции;
- Класификацијата треба да зависи од дејствителните знаци на карпите;
- Основното име на карпата да биде такво, да е удобно за употреба од сите геолози;
- Именувањата на карпите по можност да се со најшироко употребувани називи;
- Класификационата хиерархија треба да се состои од класи разделени од извесни гранични вредности;
- Класификацијата да биде поедноставена;
- Класификацијата на магматските карпи да е во согласност со фундаменталните особини на геолошките заемни односи на карпите (плутонски, вулкански);

- Главен идентификационен критериум во класификацијата е реалниот минерален (модален) состав;
- Ако реалниот состав на карпите не може да биде установен, хемискиот состав е следниот класификационен знак;
- Терминологијата да биде меѓународно призната.

1. QAPF шема за плутонските карпи. Симболите Q, A, P, F ги означуваат обемните проценти на минералните групи: Q (кварц), A (алкални фелдспати – ортоклас, микроклин, анортотоклас, санидин и албит An_{0-5}), P (плагиокласи – An_{5-100} и скаполит), F (фелдспатоиди – нефелин, леуцит, калсилит, псеудолеуцит, содалит, нозеан, хајин, канкринит, аналцим).

Класификацијата се приложува кога карпата е плутонска и содржи под 90% на фемични минерали. Ако карпата е целосно искристализирана, но за ситнозрнеста се употребува основното именување со додавање „микро“. Во случај кога мафичните минерали се $\geq 90\%$ карпата е ултрамафична и се применуваат шемите за ултрамафичните карпи. Кварцот и фелдспатоидите се заемно исклучливи и не можат да се сретнат во една карпа со рамнотежна асоцијација.

2. QAPF шема за вулканските карпи. За класификација на вулканските крупнозрнести карпи се користи истата шема QAPF, но со друга номенклатура. Посебноста на оваа шема е што определувањето на едни од најраспространетите карпи–базалти и андезити е потешко. Во класификацијата на МСГН се препорачува нивното разграничување да се определи по индексот на бојата при 35% (волуменски) или 40% (тежински). Тоа може да се оствари и по содржината на анортит во плагиокласот (An_{50}), кој е повеќе несоодветен критериум така што многу андезити содржат базични плагиокласи – лабрадор и битовнит.

Во случаите во кои е невозможно добивање на полн модален состав, вулканските карпи се определуваат по фенокристалите (впрслоците). Во овие случаи пред името на карпата се додава претставката „фено“, на пр. фенобазалт.

За предвремено теренско класифицирање на магматските карпи се создадени специјални QAPF шеми за плутонските и вулканските карпи. Кон

основното име на карпата се додава наставката „оид“ (на пр. габроид), именување на кое во лабораториски услови му се овозможува додатна контрола и конкретизација.

3. Шеми за ултрамафичните карпи. Класификационите шеми за ултрамафичните карпи се користат во случаите во кои мафичните минерали се над 90%. Класифицирањето се одвива на триаголни дијаграми OI – Орх - Срх и OI – Рх – Hbl. На нив се разграничуваат дунити, перидотити, пироксенити и хорнблендити.

4. TAS класификација. Алкално-силициумската (TAS) класификација е хемиска класификација создадена за вулканските карпи, при кои реалниот (модален) состав може да биде утврден. Според основните принципи на Меѓународната комисија по систематиката на магматските карпи, ако модалниот состав не може да се утврди, следниот класификационен знак е хемискиот состав, кој се одразува на TAS дијаграмот (Total Alkali - Silica).

Проблемите со TAS класификацијата се дискутирани од редица автори. Верзии и модификации се употребувани од многу автори. Конечната шема – дијаграм, кој сега се приложува во целиот свет е на Le Bas и соработниците (1986).

4.1. Ограничувања на TAS дијаграмот. TAS класификацијата е несоодветна за некои алкални нискосилициски вулканити, високомагнезиски вулкански карпи – пикрити, коматити, мејмечити и бонинити за кои се користат други класификациски шеми. Освен тоа, TAS класификацијата е несоодветна за карпи подложени на кристално збогатување и за метасоматитите.

TAS класификацијата следи да се приложува само за најраспространетите вулканити при следните услови:

1. Секое поле да соодветствува максимално на современото радикално име на карпата проверено на базата на 24.000 хемиски анализи;
2. За класификациски цели следува да се користат свежи карпи со максимални содржини на H₂O до 2% и на CO₂ до 0,5%;
3. Хемиските анализи да се нормализирани на 100% безводен состав;
4. Границите да се отворени така што меѓу нив да има минимално препокривање и полињата на базичните, интермедијарните и киселите карпи по можност да бидат најблиску до традиционалните – 45%, 52% и 63% SiO₂.

Базалтите, базалтските андезити, андезитите, дацитите и риолитите можат да се означат како нискокалиумски, среднокалиумски и висококалиумски со дијаграмот $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ wt% (според Le Maitre et al., 1989).

5. Специјални шеми. Поголем дел од магматските карпи се разликуваат успешно на QAPF класификационата шема, но има и поретки и специфични карпи за кои тие се неприменливи. Такви се карбонатитите, лампрофирските, мелилитските, чарнокитските карпи и пирокластитите. Низ 1996 година се создадени специјални класификации и на лампроитите, кимберлитите, калсилитовите и леуцитските карпи.

Прифатената од МСГН класификација на магматските карпи може да осигура еднозначно именување речиси на сите видови карпи. За оваа цел е разработен специјален алгоритам кој ја следи логичката последователност - ако карпата е магматска следува да се премине директно кон класификациските QAPF или TAS дијаграми, или да се употребат специјални шеми (Банушев, 2006).

3.3. Минерален и хемиски состав на магматските карпи

Минералниот и хемискиот состав на карпите се во определена заемна врска. Врз основа на хемискиот состав на карпата може приближно да биде определен минералниот состав на карпата, а од минералниот (модален) состав на карпата може да се определи општиот хемизам.

3.3.1. Минерален состав на карпите

Минералниот состав на карпите зависи од хемискиот состав на магмата и од условите на нивното образување. Во зависност од условите на кристализација од една и иста магма може да се определат различни минерални асоцијации. Овие асоцијации имаат сличен хемиски состав и се нарекуваат хетероморфни. Во магматските карпи може да се сретнат значителен број на минерали, но оние кои ги формираат карпите се околу 30 – 40. По податоци на (Барт) средната содржина на главните минерали кои ги формираат карпите е: К – фелдспати – 31%; плагиокласи – 29.2%; кварц – 12.4%; пироксени – 12%; рудни минерали – 4.1%; биотит – 3.8%; оливин – 2.6%;

амфиболи – 1.7%; мусковит – 1.4%; хлорит и серпентин – 0.6%; апатит – 0.6%; нефелин – 0.3%; титанит – 0.3%.

Според генетските знаци минералите се поделени на првични (образувани при кристализацијата на магмата) и вторични (како резултат на постмагматските процеси). По своето значење и количествени односи првичните минерали се поделени на главни, второстепени и акцесорни.

Главните минерали се фемични (мафични) - (оливин, пироксени, амфиболи, биотит и мусковит) и сиалични (фелзични) – (фелдспати-плагиокласи, К-фелдспати, фелдспатоиди - нефелин, леуцит). Тие скоро целосно ја изградуваат карпата и го определуваат нејзиното именување.

Второстепените минерали го определуваат и уточнуваат именувањето на варијантите.

Акцесорните минерали учествуваат во незначително количество (1-3%) и први кристализираат. Најчесто сретнати акцесорни минерали се циркон, титанит, апатит, рутил, магнетит, хромит и др.

Вторичните минерали се образувани по консолидацијата на магматските карпи и се резултат на различни процеси на преобразување на првичните и второстепените. Тука се вклучуваат минерали добиени при изветрување (хематит, гетит, калцит, глинести минерали); минерали образувани низ автотермоморфизам кои се должат на хидротермални процеси (епидот, цоисит, титанит, серицит, хлорит и калцит).

Во магматските карпи, без да се апсолутизираат, можат да бидат поставени следните закономерности во минералните парагенези:

- Кварцот и фелдспатоидите (нефелин, леуцит, содалит, нозеан) се заемно исклучиви т.е. ако во една карпа незаситена на SiO_2 присуствува фелдспатоид, во рамномерна асоцијација со него не може да присуствува и кварц;
- Форстерит и кварц, форстерит и кисел плагиоклас не се сретнуваат заедно во рамнотежна асоцијација во една и иста карпа;

- Леуцит се образува само во современите, ненаситени на SiO_2 вулканити;
- Санидинот е карактеристичен за ефузивните карпи и не се среќава во интрузивните.

3.3.2. Хемиски состав на карпите

Хемискиот состав на магматските карпи е од суштествено значење, така што тој дава можност да се оцени изворот на материјата од којшто е составена карпата. Во составот на магматските карпи учествуваат главно следните оксиди: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O и K_2O , така што сумата им е над 98%. Околу 2% се распределуваат помеѓу TiO_2 , MnO , P_2O_5 , CO_2 , Cl и SO_3 . Највисока е содржината на SiO_2 следена од Al_2O_3 . Во хемизмот на карпите од различните групи се набљудуваат следните закономерности: со зголемувањето на содржината на SiO_2 (интермедијарни и кисели карпи) закономерно се зголемуваат количините на Na_2O , K_2O и Al_2O_3 и обратно со намалување на SiO_2 (ултрабазични и базични карпи) се зголемуваат MgO , Fe_2O_3 , FeO и CaO (табела 1).

SiO_2 во магматските карпи се движи помеѓу 25 и 80% и многу ретко може да излезе од овие граници (табела 1). Главни носители на SiO_2 се силикатите. Според содржината на SiO_2 карпите се делат на ултрабазични со 30 – 45% SiO_2 , базични со 45 – 52% SiO_2 , интермедијарни со 52 – 63% SiO_2 и кисели со 63 – 78% SiO_2 . Врз основа на SiO_2 , Na_2O и K_2O се издвојуваат Ca – алкални, субалкални и алкални карпи (Банушев, 2006).

Содржината на Al_2O_3 во магматските карпи е од 0 до 22%. Со најниски вредности на Al_2O_3 се ултрабазитите, а со највисоки (25-30%) – анортозитите. Носители на Al_2O_3 во магматските карпи се главно фелдспатите.

FeO и Fe_2O_3 се содржани, главно, во мафичните минерали и магнетитот. Нивната количина во магматските карпи варира, но општата тенденција е намалување во насока на киселите карпи. Содржините на MgO се највисоки во ултрабазитите (до 35%) и постепено се намалуваат во киселите карпи.

CaO се вклучува во составот на базичните плагиокласи, пироксени, амфиболи или во некои ретко сретнати минерали, во минералите од магматските карпи како мелилит, апатит и флуорит. Неговата концентрација е највисока во базичните карпи (анортозити до 15%, габроиди 10-12%), а во киселите карпи е незначителна – гранити 1-2%, сиенити 2-4%.

Алкалните оксиди – Na₂O и K₂O се вклучуваат, главно, во калиумовите фелдспати, фелдспатоидите, алкалните пироксени и амфиболи.

За магматските карпи се карактеристични и ретките и расеани елементи т.н. елементи во траги чијашто количина (концентрација) е незначителна – од поретка до неколку g/t (ppm), ретко 1.000 (ppm). За карпите од различните групи тие се различни.

Така на пр. за ултрабазичните карпи се карактеристични високи содржини на Cr, Ni и Co; за базичните - Sc, V, Co, Ni и Cr, за интермедијарните - Y, Zr, B, F, V, Rb, Sr и Ba; за киселите – Li, Be, B, F, Rb, Zr, Cs, Ta, Ti, Th, U, Pb, Zn, Mo и за алкалните - Be, F, Cl, Ga, Sr, Zr, Nb, Ba, Hf и Ta.

Табела 1. Средни хемиски состави на магматските карпи по Le Maitre (1976)

Table 1. Middle chemical compositions of the magmatic rocks after Le Maitre (1976)

Карпа/Rock	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ЗПЖ/ LOI
Магматски (општо)/ Magmatic (common)	57.03	1.05	15.02	2.90	4.63	0.14	5.06	6.13	3.50	2.45	0.26	1.40
Дунит/Dunite	38.29	0.09	1.82	3.59	9.38	0.71	37.94	1.01	0.20	0.08	0.43	5.04
Перидотит/Peridotite	42.26	0.63	4.23	3.61	6.58	0.41	31.24	5.05	0.49	0.34	0.10	4.52
Пироксенит/Pyroxenite	46.27	1.47	7.16	4.27	7.18	0.16	16.04	14.08	0.92	0.64	0.38	1.26
Габро/Gabbro	50.14	1.12	15.48	3.01	7.62	0.12	7.59	9.58	2.39	0.93	0.24	0.93
Норит/Norite	50.44	1.00	16.28	2.21	7.39	0.14	8.73	9.41	2.26	0.70	0.15	1.15
Анортозит/Anorthosite	50.28	0.64	25.86	0.96	2.07	0.05	2.12	12.48	3.15	0.65	0.09	1.45
Базалт/Basalt	49.20	1.84	15.74	3.79	7.13	0.20	6.73	9.47	2.91	1.10	0.35	1.49
Толит/Tholeite	49.58	1.98	14.79	3.39	8.03	0.18	7.30	10.36	2.37	0.43	0.24	1.44
Долерит/Dolerite	50.18	1.14	15.26	2.86	8.05	0.19	6.78	9.24	2.56	1.04	0.27	2.07
Трахибазалт/Trachybasalt	49.21	2.40	16.63	3.69	6.18	0.16	5.17	7.90	3.69	2.55	0.59	0.57
Диорит/Diorite	57.48	0.95	16.67	2.50	4.92	0.12	3.71	6.58	3.54	1.76	0.29	1.46
Андезит/Andesite	57.94	0.87	17.02	3.27	4.04	0.14	3.33	6.79	3.48	1.62	0.21	1.22
Монзонит/Monzonite	62.60	0.78	15.65	1.92	3.08	0.10	2.02	4.17	3.73	4.06	0.25	1.17
Сиенит/Syenite	58.58	0.84	16.64	3.04	3.13	0.13	1.87	3.53	5.24	4.95	0.29	1.50
Трахиандезит/Trachyandesite	58.15	1.08	16.70	3.26	3.21	0.16	2.57	4.96	4.35	3.21	0.41	1.91
Латит/Latite	61.25	0.81	16.01	3.28	2.07	0.09	2.22	4.34	3.71	3.87	0.33	1.85
Трахит/ Trachyte	61.21	0.70	16.96	2.99	2.29	0.15	0.93	2.34	5.47	4.98	0.21	1.71
Гранодиорит/Granodiorite	66.09	0.54	15.73	1.38/	2.73	0.08	1.74	3.83	3.75	2.73	0.18	1.22
Тоналит/Tonalite	61.52	0.73	16.48	1.83	3.82	0.08	2.80	5.42	3.63	2.07	0.25	1.38
Гранит/Granite	71.30	0.31	14.32	1.21	1.64	0.05	0.71	1.84	3.68	4.07	0.12	0.82
Дацит/Dacite	65.01	0.58	15.91	2.43	2.30	0.09	1.78	4.32	3.79	2.17	0.15	1.25
Риодацит/Rhyodacite	65.55	0.60	15.04	2.13	2.03	0.09	2.09	3.62	3.67	3.00	0.25	1.72
Риолит/Rhyolite	72.82	0.28	13.27	1.48	1.11	0.06	0.39	1.14	3.59	4.30	0.07	1.49
Базанит/Basanite	44.30	2.51	14.70	3.94	7.50	0.16	8.54	10.19	3.55	1.96	0.74	1.80
Тефрит/Tephrite	47.80	1.76	17.00	4.12	5.22	0.15	4.70	9.18	3.69	4.49	0.63	1.27
Ne - сиенит/Ne - syenite	44.99	0.60	20.96	2.25	2.05	0.15	0.77	2.31	8.23	5.58	0.13	1.67
Тингваит/Tinguaite	54.08	0.54	18.65	3.92	2.28	0.22	1.07	2.77	8.10	5.52	0.20	2.39
Фонолит/Phonolite	56.19	0.62	19.04	2.79	2.03	0.17	1.07	2.72	7.79	5.24	0.18	2.02

*ЗПЖ – во загубите при жарење се вклучени H₂O⁺, H₂O и CO₂.

3.4. Елементи во траги и елементи на ретки земји

3.4.1. Елементи во траги

Елементот во траги може да биде дефиниран како некој елемент кој е претставен во карпата во концентрации помали од 0.1wt% (теж. %), што е помалку од 1.000 милионити делови (ppm). Понекогаш елементите во траги формираат минерални видови, но обично тие се замена за главните елементи во минералите кои ги формираат карпите (Rollinson, 1993).

Проучувањата на елементите во траги стануваат битен дел од модерната петрологија и се помоќни во разликувањето помеѓу петролошките процеси од главните елементи. Особено е важен фактот дека има математички модели за опишување на распространетостите на елементот во траги кој дозволува квантитативно тестирање на петролошките хипотези. Овие се најприменливи во процесите контролирани со урамнотеженост кристал-растоп или кристал-течност.

- Класификација на елементите во траги согласно со нивното геохемиско однесување

Елементите во траги често се проучуваат во групи и отстапувањата од однесување на групата или систематски промени во односот низ групата се употребени како некој индикатор на петролошките процеси. Здружувањето на сличните елементи во траги исто така помага за поедноставување на она што може да биде многу мала збирка на податоци. Елементите во траги се нормално класифицирани или врз основа на нивната позиција во периодниот систем на елементите или согласно со нивното однесување во магматските системи.

Неколку групи на елементи во периодниот систем се од особен геохемиски интерес. Највидливи во овој однос се елементите со атомски броеви од 57 до 71: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, лантаноиди или елементи на ретки земји (REE), како што тие обично се

нарекуваат во геохемијата. Друга група се платинската група на елементи (PGE) (со атомски броеви 44 до 46: Ru, Rh и Pd; и 76 до 79: Os, Ir, Pt и Au) исто така познати како благородни метали ако тие содржат Au и преодни метали (со атомски број 21 до 30: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn). Во геохемијата, овој последен термин е обично скратен до првата преодна серија и вклучува два главни елемента, Fe и Mn.

Елементите во секоја од овие респективни групи имаат слични хемиски односи и од оваа причина се очекува да покажат слично геохемиско однесување. Ова меѓутоа не е секогаш случај, затоа што геолошките процеси може да користат суптилни хемиски различности и делумни елементи на некоја група една од друга. На овој начин една од задачите на геохемијата на елементите во траги е да открие кои геолошки процеси може да го имаат овој ефект и да го одреди продолжувањето на некои поединечни процеси.

Кога земјината мантија е растопена, елементите во траги покажуваат предност на растопената фаза или цврстата (минерална) фаза. Елементите во траги чија предност е минералната фаза се опишани како соодветни, додека елементите чијашто предност е топењето се опишани како несоодветни т.е. тие се несоодветни во минералната структура и ќе отсутствуваат во првата веројатна можност. Нездружливите елементи, исто така, се наречени хигромагматофилни, термин првпат воведен од Treuil и Varet (1973).

Во детали има степени на согласност и несогласност и елементите во траги варираат во нивното однесување во растопите од различен состав. На пример, (P) е нездружлив во минералогиската мантија и за време на делумното топење ќе биде брзо концентриран во растопот. Во гранитите, меѓутоа, дури иако (P) е презентираан како елемент во траги, тој е здружлив бидејќи тој е приспособен во структурата на помладата фаза на апатитот. Тоа понекогаш е од корист да се раздвојат нездружливите елементи врз база на нивната вредност/ големина на односот. Овој однос е често опишан како сила на полето и може да биде замислен како електростатичка вредност на единица површина на катјонот. Тоа е исто така опишано како јонски потенцијал на некој елемент и е квантифициран како однос на валенцијата на јонскиот радиус. Малите катјони од висока вредност се познати како катјони со високо

енергетско поле (HFS) (јонски потенцијал >2.0) и големите катјони од мала вредност се познати како катјони со ниско енергетско поле (јонски потенцијал < 2.0). Катјоните со ниско енергетско поле се исто така познати како литофилни елементи со големи јони (LILE).

Елементите со мал јонски радиус и релативно мала вредност имаат цел да бидат соодветни. Овие вклучуваат број на главните елементи и преодни метали. Елементите со иста јонска вредност и големина се очекува да покажат многу слично геохемиско однесување.

Катјоните со високо енергетско поле (HFS) ги вклучуваат лантаноидите, Sc и Y и Th, U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb и Ta. Елементните парови Hf и Zr, и Nb и Ta се многу слични по големина и вредност и покажуваат многу слично геохемиско однесување. Катјоните со ниско енергетско поле - литофилните катјони со големи јони вклучуваат Cs, Rb, K и Ba. Кон овие може да бидат додадени Sr, двовалентен Eu и двовалентно Pb – три елементи со тукушто идентични јонски радиуси и вредност.

3.4.2. Елементи на ретки земји (REE)

Елементите на ретки земји (REE) се најкорисни од сите елементи во траги и иследувањето на REE има значајна улога во магматските, седиментните и метаморфните карпи. REE опфаќаат серија на метали со атомски броеви од 57 до 71 – La до Lu (табела 2). Елементот Y е со јонски радиус сличен со REE. (Ho) е понекогаш вклучен. Типично, членовите на сериите со низок атомски број се познати како лесни елементи на ретки земји (LREE), а оние со повисоки атомски броеви како тешки елементи на ретки земји (HREE) и помалку зачестените средни членови на групата Sm до Ho се познати како средни елементи на ретки земји (MREE), (Rollinson, 1993).

Сите REE имаат слични хемиски и физички својства. Ова произлегува од фактот дека тие сите формираат стабилни $3+$ јони со слична големина. Вакви разлики кои ги има во хемиските односи се последица на мали но постојани опаѓања на јонската големина со зголемување на атомскиот број. Овие мали разлики по големина и однесувања се употребени од број на петролошки

процеси причинувајќи REE сериите да станат фракционо релативни една со секоја друга. Тоа е овој феномен кој е употребен во геохемијата да навлезе во генезата на асоцијациите на карпите и несврзаните геолошки процеси. Мал број на REE исто така постојат во оксидациони состојби од 3+ но само јоните од геолошка важност се Ce^{4+} и Eu^{2+} . Овие формираат помал и поголем соодветен јон, релативно до 3+ оксидационата состојба.

Табела 2. Елементи на ретки земји (REE)

Table 2. Rare Earth elements (REE)

Атомски број/ Atomic number	Име/Name	Симбол/ Symbol	Јонски радиус за осумкратна координација по Shannon(1976), ($10^{-10}m$)/Ionic radius for eight-fold coordination, after Shannon(1976), ($10^{-10}m$)	
57	Лантан/Lanthanum	La	La^{3+}	1.160
58	Цериум/Cerium	Ce	Ce^{3+} Ce^{4+}	1.143 0.970
59	Празеодимиум/ Praesodymium	Pr	Pr^{3+}	1.126
60	Неодимиум/ Neodymium	Nd	Nd^{3+}	1.109
61	Прометиум/ Promethium	Pm	Природно непојавен/ Not naturally occurring	
62	Самариум/Samarium	Sm	Sm^{3+}	1.079
63	Европиум/Europium	Eu	Eu^{3+} Eu^{2+}	1.066 1.250
64	Гадолиниум/Gadolinium	Gd	Gd^{3+}	1.053
65	Тербиум/Terbium	Tb	Tb^{3+}	1.040
66	Диспрозиум/ Dysprosium	Dy	Dy^{3+}	1.027
67	Холмиум/Holmium	Ho	Ho^{3+}	1.015
68	Ербиум/Erbium	Er	Er^{3+}	1.004
69	Тулиум/Thulium	Tm	Tm^{3+}	0.994
70	Итербиум/Ytterbium	Yb	Yb^{3+}	0.985
71	Лутециум/Lutetium	Lu	Lu^{3+}	0.977
39	Итриум/Yttrium	Y	Y^{3+}	1.019

3.5. Геохронолошки методи за одредување изотопен состав и старост на карпите

Изотопната геологија е гранка од геологијата со која се проучуваат геохронолошките одредби на карпите, односно одредување на изотопниот состав и староста на карпите.

Изотопната геологија е создадена во четиресеттите години на минатиот век, по откривањето на радиоактивноста и благодарение на бурниот развој на атомската физика, геохемијата и геологијата низ XX век, таа се утврди како самостоен оддел на науките за Земјата (Амов, 2006).

Распадот на природните радиоактивни изотопи лежи во основата на точни методи (како U-Pb, K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd и др.) за мерење – одредување на геолошкото време од создавањето на Земјата пред 4,5 милијарди години па до денес, кое суштествено ги промени претпоставките за геолошката историја на Земјата, за еволуцијата на кората и мантијата и за основните процеси кои поминале во земјините длабочини: магматизам, вулканизам, оруднување и др. Радиогените изотопи служат како природни „одбележани атоми“ и даваат информација за генезата на карпите и рудите и потеклото на основната материја – од кората, мантијата или мешано во различни пропорции.

За елементите со мала атомска маса (H, C, N, O, S) е карактеристично фракционирањето (разделување) на изотопите помеѓу различни минерални фази, кои зависат од физичко-хемиските услови на средината при нивното образување како: температура, киселост, оксидационо-редукционите процеси, биогените процеси и др. Ова дава можност за испитување на физичко-хемиските параметри на геолошките процеси поминати пред милиони години, на пример температурата на старите мориња и нејзините сезонски осцилации, биогените процеси и појава на живи организми, фосилни горива и др.

Современите методи на изотопната геологија и добиената информација од нив широко се користат во геолошката практика при истражувањето на наоѓалиштата на минерални суровини.

Целта за изучувањето на изотопната геологија е да се добијат основни познавања за изотопните методи и нивната примена во геологијата, да се измеруваат апсолутните старости на карпите и нивната генеза.

Целта на геолошките анализи на изотопите вообичаено е одредување на атомската зачестеност (односот - ratio) на два или повеќе изотопи на ист елемент (пр. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) или пак во цел примерок или одделни минерали. Таквите односи кои можат да бидат одредени по поголема прецизност отколку одделните изотопни концентрации, носат информација за староста и постанувањето на геолошкиот примерок. Најчесто користена техника при овие анализи е масената спектрометрија.

Од друга страна пак, геохемиците на околината имаат потреба од мерење на концентрацијата или активноста на одделните радионуклеиди како што е случајот со ^{137}Cs .

4. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА

За испитувањето на карпите од локалитетот Кокино се применети неколку аналитички методи за анализите кои се направени. Од сите десет одредени примероци од карпи за анализирање и испитување се направени десет хемиски анализи за одредување на главни оксиди со ICP-OES методата на Геолошкиот универзитет МГУ - Софија, Р. Бугарија; 10 петрографски микроскопски препарати кои се направени на Геолошкиот универзитет МГУ - Софија, Р. Бугарија и се микроскопски прегледани и опишани во Геолошкиот институт БАН во Софија, Р. Бугарија; 10 анализи за елементи во траги и ретки земји (REE) со методата LA – ICP – MS во Геолошкиот институт – БАН во Софија, Р. Бугарија; две геохронолошки анализи по методата Rb/Sr од примероците – карпи со бр.1 и бр.16 и една геохронолошка анализа по методата Sm/Nd за примерокот бр. 16 за одредување на изотопниот состав во Институтот за петрологија и геохемија во Цирих, Швајцарија, и две K/Ar мерења од примерокот бр.1 за одредување староста на карпите, во Институтот за нуклеарни истражувања при Унгарската академија на науките во Дебрецен, Унгарија.

Примероците за геохронолошките анализи беа избрани по петролошките микроскопски испитувања на микроскопските препарати од сите десет примероци на карпи.

4.1. Користени методи

За истражувањето и испитувањето на карпите од локалитетот Кокино се користени неколку лабораториски методи: ICP – OES, петрографски микроскоп на поларизирана светлина тип Leica DM LSP, LA – ICP – MS и геохронолошки методи: Rb/Sr и Sm/Nd за одредување на изотопен состав и K/Ar за одредување на староста на карпите.

4.1.1. Аналитичка метода ICP – OES (оптичка емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма) и начинот на примена на примероците од Кокино

Хемиските анализи за примероците од Кокино беа направени со методата ICP – OES во хемиска лабораторија на МГУ во Софија, Р. Бугарија.

4.1.1.1. Општи карактеристики на аналитичката метода ICP - OES

Оптичката емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (ICP-OES) е моќна алатка за одредување на металите во мноштво различни примероци. Со оваа техника, течни примероци се инјектирани во радиофреквенција (RF) - индукуван аргон плазма користејќи еден од различните инхалатори или техники на воведување примерок.

Дел од примерокот во вид на магла кој стигнува во плазмата е брзо исушен, испарен и полн со енергија преку колизионо побудување при висока температура. Атомската емисија која произлегува од плазмата е видлива или во радијална или аксијална конфигурација, собрана со објектив или огледало и претставена кон влезниот отвор на бранова должина на избраниот уред. Мерења на еден елемент може да се врши ефикасно со едноставен

монохроматор/комбинација на фотомултипликаторна цевка (PMT) и истовремено мултиелементни одредби се извршени за до 70 елементи со комбинација на полихроматор и построен детектор. Аналитичката перформанса на ваквите системи е конкурентна со повеќето други неоргански техники за анализа, особено во врска со пропустливоста и чувствителноста на примерокот.

ICP-OES е една од најмоќните и најпопуларни аналитички алатки за определување елементи во траги во голем број видови на примероци (табела 3). Техниката е базирана на спонтана емисија на фотони од атоми и јони кои се поттикнати во RF исцедок. Течни или гасни примероци може да се инјектираат директно во инструментот, додека цврстите примероци бараат екстракција или варење-подготовка во киселина, така што мострите ќе бидат презентирани во раствор. Примерокот во вид на раствор е претворен во аеросол и насочен во централниот канал на плазмата. На неговото јадро индуктивно спрегнатата плазма (ICP) претрпува температура од приближно 10.000K, па аеросолта брзо испарува. Елементните моистри се ослободени како слободни атоми во гасовита состојба. Понатамошното колизионо поттикнување низ плазмата дозволува дополнителна енергија до атомите, промовирајќи ги нив до поттикнуватата состојба. Доволна енергија е често расположлива да ги претвори атомите во јони и потоа унапреди јоните до поттикнуватата состојба. Двата вида атомска и јонска поттикнувата состојба може тогаш да се попуштат на основната состојба преку емисија на фотон. Овие фотони имаат карактеристични енергии кои се утврдени од страна на квантизирано енергетско ниво на структура за атоми и јони. Така брановата должина на фотоните може да биде употребена да ги идентификува елементите од кои тие потекнуваат. Вкупниот број на фотони е директно пропорционален на концентрацијата на произлезениот елемент во примерокот. Инструментацијата поврзана со ICP-OES системот е релативно едноставна. Дел од фотоните емитирани од страна на ICP се собираат со објектив или конкавно огледало. Ова оптичко фокусирање формира некој одраз на ICP на влезниот отвор на избраниот уред за бранова должина како што е монохроматорот. Одредената бранова должина при излегување од монохроматорот е претворена во електричен сигнал со

фотодетектор. Сигналот е засилен и обработен од страна на детектор за електроники, потоа покажан и зачуван од страна на персонален компјутер.

Карактеристиките на ICP како аналитички атомски извор на емисија се толку импресивни што практично сите други извори на емисии [како пламен, микробранова индуктивна плазма (MIP), плазма со директна струја (DCP), ласерски-индуктивна плазма (LIP) и електрично испразнување] се пренесени на специфични, тесно дефинирани применети ниши. Навистина, дури многу од применетата област одредена до атомската апсорпциона спектрометрија (AAS), употребувајќи ги и двете - атомска апсорпциона спектрометрија со пламена печка и атомска апсорпциона спектрометрија со графитна печка (GFAAS), беше препуштена на ICP.

Во споредба со овие други техники, ICP-OES ужива повисока атомизирана температура, поинертна животна средина и природна способност да обезбеди истовремено определби за до 70 елементи.

Табела 3. Преглед на области со елементарна примена на ICP-OES

Table 3. Survey of elemental application areas of ICP/OES

Категории/Categories	Примери на примероци/Examples of samples
Земјоделие и храна/ Agricultural and food	Животински ткива, пијалаци, добиточна храна, ѓубрива, лук, хранливи материји, пестициди, растителни материјали, оризово брашно, почви, зеленчук, пченично брашно./Animal tissues, beverages, feeds, fertilizers, garlic, nutrients, pesticides, plant materials, rice flour, soils, vegetable, wheat flour.
Биолошки и клинички/ Biological and clinical	Мозочно ткиво, крв, коски, говедски црн дроб, измет, риби, млеко во прав, овоштарни лисја, лекови, цветен прав, серум, урина./Brain tissue, blood, bone, bovine liver, feces, fishes, milk powder, orchard leaves, pharmaceuticals, pollen, serum, urine.
Геолошки/Geological	Јаглен, минерали, фосили, фосилни ѓубрива, руди, карпи, седименти, почви, вода./Coal, minerals, fossils, fossil dungs, ore, rocks, sediments, soils, water.
Животна средина и вода/ Environmental and water	Солени води, прав од јаглен, вода за пиење, прашина, минерална вода, комунални отпадни води, тиња од канализации, згури, морска вода, почва./Brines, coal fly ash, drinking water, dust, mineral water, municipal waste water, sewage sludge, slags, sea water, soil.
Метали/Metals	Легури, алуминиум, метали со висока чистота, железо, благородни метали, средства за спојување, челик, калај./Alloys, aluminum, high-purity metals, iron, precious metals, solders, steel, tin.
Органски/Organic	Лепила, аминокиселини, антифриз материјали, запаливи материјали, козметика, памук, целулоза, суво дрво, бои, еластомери, епокси, лубриканти, органометали, органофосфати, масла, органски растворувачи, полимери, шеќери./Adhesives, amino acids, antifreeze materials, combustion materials, cosmetics, cotton, cellulose, dried wood, dyes, elastomers, epoxy, lubricants, organometals, organophosphates, oils, organic solvent, polymers, sugars.
Други материјали/ Other materials	Киселини, јаглерод, каталитички материјали, електроники, влакна, филм, материјали за пакување, бои и лакови, фосфати, полупроводници, суперспроводливи материјали./Acids, carbon, catalytic materials, electronics, fiber, film, packaging materials, paints and coatings, phosphates, semiconductors, superconducting materials.

Ова ја прави ICP помалку чувствителна на матрица препреки и подобра способност да се поправи за нив, кога тие се појавуваат. Во случаи кога волуменот на примерокот не е ограничен, ICP-OES обезбедува што пониски граници на детекција или пониски од нивниот најдобар конкурент GFAAS, за сите, но за неколку елементи. Дури и за овие елементи, едноставноста со која ICP-OES инструментот е управуван често ја натежнува загубата во чувствителноста.

4.1.1.2. Начин на подготовка на примероците од Кокино за хемиски анализи за макро составот со помош на методата OES – ICP

Примероците кои се свежи собрани беа раздробени на дробилка до поситна фракција во Лабораторија на Универзитетот „Св. Иван Рилски“ во Софија, Р. Бугарија, по што раздробената маса од секој примерок е квартирана и е земено средна репрезентативна проба од 50 до 100 g од секој примерок (за да има доволна количина на проба за сите потребни анализи) и потоа пробите беа смелени до форма на прав на машина за мелење проби во Лабораторијата по петрографија и петрологија на Универзитетот по геологија „Св. Иван Рилски“ во Софија, Р. Бугарија.

За хемиските анализи беа земени количини на проби во прав од 5 до 10 g од секој примерок (иако 2 g е доволна количина на проба за хемиска анализа) и беа предадени во хемиска лабораторија за анализи со методата OES-ICP на Геолошкиот факултет „Св. Иван Рилски“ во Софија, Р. Бугарија.

Хемиските силикатни анализи се направени при тврди проби со аналитичката метода OES-ICP по алкална фузија - стапување и растворање со киселина и класични хемиски методи. Анализата е направена на исушена проба при 105°C и се добиени добри резултати.

4.1.2. Петрографски микроскоп применет во микроскопските испитувања

За микроскопско испитување на примероците од карпи за овој магистерски труд е користен петрографски микроскоп на поларизирана

светлина тип Leica DM LSP во Лабораторијата по петрографија и петрологија во Геолошкиот институт БАН во Софија, Р. Бугарија.

4.1.2.1. Општи карактеристики на петрографскиот микроскоп - Leica DM LSP

Leica DM LSP е универзален модерен системски микроскоп за решавање на проблеми од рутина до истражување. Тој ги нуди следните специјални карактеристики:

- Модуларен концепт: индивидуален избор на конфигурација да одговара на вашите задачи и барања;
- Вграден снабдувач на енергија со 30 W или 100 W светилка;
- Автоматска адаптација до мрежна волтажа (90 – 250V);
- Стабилизиран извор на светлина;
- Термална компензација на фокусирана струја;
- 5 фокусни функции, со приспособлив вртежен момент на подесувачко стопирање на висината, 2 или 3 преносливи механизми за фокусирање;
- Подиум за примерок со тврда анодизирана површина со отвор, монтиран на кружни лагери;
- ХЦ бесконечна оптика: 3 класи на објективи со преку 20 PoI објективи и преку 90 други специјални објективи да се одбира од; видните полиња за поглед со еден од 20, 22 или 25 mm окулари со голема точност.
- Широк опсег на уреди.



Слика 5. Leica DM LSP микроскоп. Пренесена форма на светлина со Pol модул и UCPL кондензатор

Figure 5. Leica DM LSP Microscope. Transmitted light configuration with Pol modul and UCPL condenser

Leica DM LSP поларизациониот микроскоп е специјално дизајниран за наставни цели (пренесена поларизирана светлина). Посебен приоритет е даден на трајноста, ергономијата и привлечната цена/перформансен однос. Стандардните компензатори (λ и $\lambda/4$ плоча) не се веќе дизајнирани како лесно лизгави, но како компоненти интегрирани во осветлувачкиот систем кои се константно расположливи и кои можат да бидат вклучени и исклучени од светлосната патека во неколку секунди.

Тесните верзии на λ и $\lambda/4$ компензаторот се расположливи како алтернативни. Овие може да бидат ротирани, обезбедувајќи специјално висока откриена чувствителност (Laves – Ernst компензатор).

DM LSP, исто така, е корисен за рутински испитувања, како што се преглед на прав, правкасти смеси, животински и тврди биолошки супстанции.

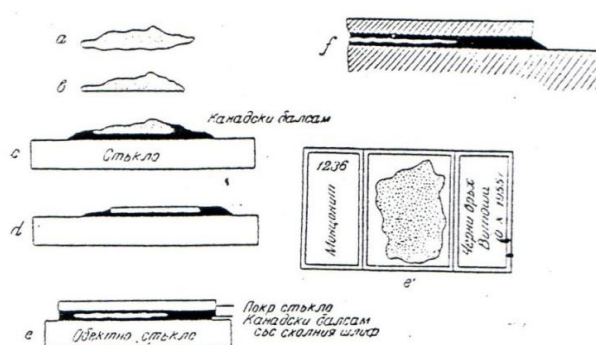
Димензии на Leica DM LSP микроскопот:

- Основата за стоење од напред до задниот дел - 267 mm;
- Основата за стоење плус окуларите од напред до задниот дел - 396 mm;

- Ширина – 300 mm;
- Висина (бинокулар со Pol модул) – 500 mm;
- Тежина, пропуштена светлосна конфигурација, бинокуларна цевка - 9 kg.

4.1.2.2. Начин на подготовка на примероците од карпи за микроскопско испитување – изработка на микроскопски препарати

Микроскопските петрографски препарати претставуваат плочки (површини) од карпите со дебелина од 0.02 до 0.03 mm, вметнати во тврд (испечен) канада балсам помеѓу предметното и покровното стакло на препаратот (слика 6).



Слика 6. Фази при изработка на микроскопските препарати

Figure 6. Phases during making the thin sections

За подготвување на препаратите, од карпите се одделува по можност тенко парче (плочка) со површина од 3-4 cm² или плочката се реже со помош на кружна плочка (шајбна) монтирана на резачка машина најчесто со дебелина од 2-5 mm што зависи од компактоста на карпата. Така добиените плочки од карпите потоа се варат во т.н. материјал шелак кој навлегува во порите помеѓу минералите и цврсто ги поврзува, како при стругањето не би дошло до нивна дезинтеграција. Потоа плочката се струга од едната страна врз ротациона челична плоча со помош на вода и брусни средства (карбурундум), додека не се добие доволно рамна површина. Кога плочката ќе биде доволно тенка таа се залепува на предметното стакло на кое претходно е ставена капка од

канадски балсам кој се загрева на грејна плоча, за да му се отстрани киселоста. Така испечениот канадски балсам со оладувањето е доволно тврд и траен, за да ја држи цврсто плочката од карпата за предметното стакло (слика 6с). Стругањето на плочката продолжува сега од обратната страна сè додека не се добие провидна тенка плочка, која понатаму се измазнува со ситен карбурундум врз стаклена плоча, за да се намали дебелината до 0.02 – 0.03 mm. Дебелината на плочката се контролира со поларизационен микроскоп, со кој се следат интерференциските бои на кварцот, ако го има во препаратот и тие да не се повисоки од сивата или жолтата боја од прв ред (Мирчовски, 1999).

Така истенчената плочка од карпата се покрива со предметно стакло, на која претходно е ставен испечен канадски балсам, потоа се чисти со спирт вишокот на балсам и добиениот препарат се етикетира со соодветна ознака.

Најдобри за подготвување на петрографските препарати се предметните стакла со размер 48 x 28 mm и покривните стакла 21 x 26 mm. Така подготвениот препарат (слика 6.е) може да трае долго време ако не се скрши. Бидејќи со последната етапа на подготвувањето на плочката таа не се полира, секако таа има мали нерамнини по брусената површина (слика 6.ф). Нормално петрографскиот препарат е малку подебел на средината и потенок на краевите, бидејќи при брусењето стаклото во мал степен е свиткано. Поголемите разлики во дебелината можат да се избегнат и да се добијат рамномерно истенчени препарати со поголема површина, ако во последната етапа на изработката на препаратите тие се брусат на слабо испакнато стакло.

4.1.3. Аналитичка метода LA – ICP – MS (ласерна аблација - индуктивно спрегната плазма со масена спектрометрија) и начинот на примена на примероците од Кокино

Аналитичката метода LA – ICP – MS е инструмент кој се користи во лабораториите за ласерна аблација во индуктивно спрегната плазма со масена спектрометрија. Оваа метода во лабораторијата на Геолошкиот институт БАН во Софија (каде што се правени анализите) се состои од:

- New Wave UP193FX laser ablation system е самиот ласер кој пробива со ласерен зрак;
- Perkin Elmer ELAN DRC—е е индуктивно спрегнатата плазма со масена спектрометрија (ICP-MS) и
- Ventilation and air-conditioning system е вентилациски систем вграден на инструментот.

Поголемиот дел од геолошките примероци се појавуваат во цврста форма и мора да бидат преведени во раствор пред анализирањето со други методи. Разредувањето на примерокот резултира обично уште за време на подготвителната постапка, редуцирајќи ги актуелните ограничувања за одредување. Некои техники на внесување на примерокот (на пр. ласерска аблација) овозможуваат примерокот да биде анализиран директно со малку или без малку разредување. Времето потребно за некои шеми за подготовка може да биде подолго и тоа од неколку часа до неколку дена. Ова време на подготовка на примерокот може значително да биде редуцирано за внесувањето на цврсти примероци, кога примероците обично се сомелени во фин прав и растворени во флуиден медиум, измешани и пелетизирани и анализирани директно. Другите предности вклучуваат намалена контаминација, задржување на волатилните елементи и конечно можност за анализа на високорефракторни минерали, кои тешко се преведуваат во раствор. Ласерската аблација или отстранување нуди можност за изведување на конкретни профилирања. На овој начин во детали можат да бидат истражувани дистрибуцијата на елементите и изотопите низ примерокот.

Ласерот се користи за отстранување на материјалот од цврстиот примерок, како што се минералните зрна, а гасниот или гасно-честичната мешавина, продукт на тој процес кој се транспортира во ICP. Поради ограничувањата на калибрирањето, ласерската аблација се користи во проучувањата на елементарните зонарања на еден минерал од квалитативен и семиквалитативен аспект. Можни се одредувања, како што е зонарањето на елементите на ретки земји (REE) во монацитите или на пр., зонарањето на Ni во оливините. Главна предност на LA – ICP – MS над постојните техники на микросонди е многу ниското ниво на детекција, особено на елементи со $m/z >$

100 брзи аналитички времиња <60s. Многу е тешко постигнувањето на целосно елементарно квантитативно одредување, освен во некои посебни случаи.

Од многуте научни полиња каде што LA - ICP – MS е применета, најголемо внимание имаат добиено геолошките примени. Оваа техника може да биде применета за мултиелементни анализи на повеќе видови на примероци, но особено е соодветна за одредување на одредени групи на елементи како што се REE.

REE се основен дел на многу геохемиски проучувања. На пример, фракционацијата на лесните во однос на тешките REE за време на еволуцијата на магмата може да обезбеди доказ за кристалната фракционација или за мешањето на магмите. Тие REE се елементарна група тешка за идентификација од страна на повеќето техники без сепарација и претконцентрација, така што ICP – MS на многу начини е идеална техника за оваа примена. ICP – MS спектарот е едноставен за интерпретација, секој REE има најмалку еден изотоп ослободен од изобарно преклопување и осетливоста е релативно рамномерна за елементите ^{139}La до ^{175}Lu . Главниот потенцијален аналитички проблем е нивото на формирање на рефракторни оксиди. Бидејќи REE формираат континуирана група од $m/z = 139$ до 175, формирањето на лесни REE оксидни видови може да продуцира значителни интерференции од средните до тешките REE. Можно е да се јави потреба од корекции. Високите концентрации на Ba во растворот можат исто така да предизвикаат значителни интерференции, особено на Eu.

Границите на детекција за сите 14 REE вообичаено се помеѓу 0.001 и 0.01 ng/ml, бројки кои се значително пониски од другите инструментални методи. Одвојувањето на REE од основата не е безусловно и концентрациите до 10x хондрити ($\text{La} = 3 \mu\text{g/g}$, $\text{Lu} = 0.3 \mu\text{g/g}$) можат да бидат одредени со добра точност и прецизност.

4.1.3.1. Општи карактеристики за методата LA – ICP – MS

Како што е погоре споменато LA – ICP – MS аналитичкиот инструмент се состои од два главни дела: Perkin Elmer ELAN DRC–е кој е индуктивно

спрегнатата плазма со масена спектрометрија (ICP-MS) и New Wave UP193FX laser ablation system е ласерот кој пробива со ласерен зрак.

- *Индуктивно спрегната плазма со масена спектрометрија Perkin Elmer ELAN DRC-е*

DRC-е доведува интерферентна елиминациона енергија на патентирана Динамичка реакционо ќелиска (DRC) технологија и претставува технологија на засилено оскено поле (AFT) до индустриско докажан ELAN ICP-MS систем. Резултатот е безкомпромисна чувствителност и изведување во строг систем дизајниран за рутински лаборатории.

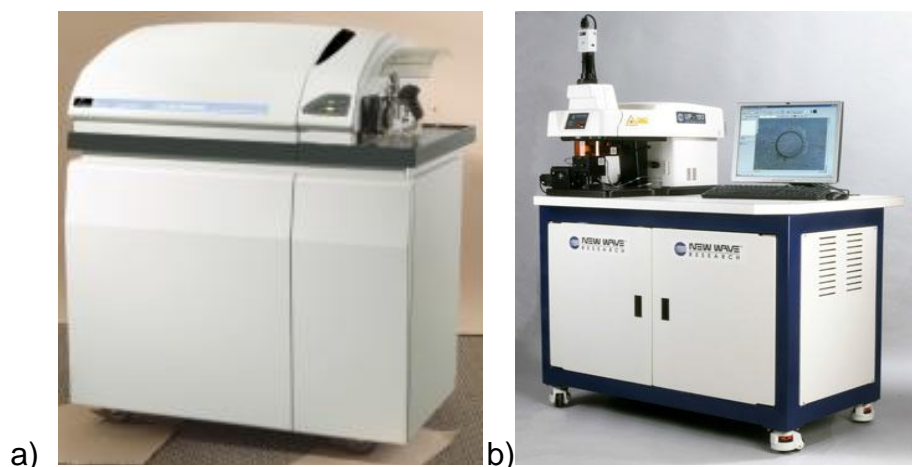
ELAN DRC-е користи хемиско решение да ја елиминира плазмата базирана на полиатомски вид пред тие да стигнат до четирикратниот масен спектрометар. Оваа јонско-молекуларна хемија користи реакција на гас до „хемиско стружење“ полиатомски или изобарен вид од јонскиот зрак пред тие да влезат во анализаторот, резултирајќи во совршени детекциони граници за традиционални тешки елементи, вклучувајќи As, Cr, Fe, Se и други. Разновидна колизиона-ќелија, висока резолуција или ладни плазма системи, ELAN DRC-е системот ја елиминира не само примарната препрека; но исто така ја спречува (отстранува) формацијата на новите препреки, додека одржувачката аналитичка сензитивност – предвидува граници на детекција на прекумерно ниво на трага во еднаквоста на некоја матрица.

Комбиниран со воведен систем за издржлив HF отпорен примерок и предодредено дизајнирани продуктивни зголемени карактеристики на ELAN ICP-MS системот, поддржаната слободна динамичка реакциона ќелија снабдува систем со непопустливо претставување кое е неравно, сигурно и лесно за употреба – неопходно за денешни високо-оценети плодни животни средини.

Супериорната попречена редукција и максимална аналитичка трансмисија снабдена со ELAN DRC-е произведува одличен сигнал во однос на основните односи. Максимално измерените основни нивоа вообичаено се

помалку од 1 броење за секунда – 50 до 150 пати подобри од оние пријавени од корисниците на системи базирани на судир на ќелија.

ELAN DRC-е не користи високоволтажни јонски екстракциони леќи кои може да станат загадени. Ова резултира во пониски врвни основни граници и многу поважно, пониска основна еквивалентна концентрација (БЕС) – реално мерење за детектирање. Ако сигналот падне под БЕС, тој е прикриен со позадината. Во ситуацији кога се направени прекумерни измерувања на траги, БЕС всушност ја ограничува анализата, не ја детектира границата. Понизок БЕС означува дека границите на прекумерните траги може да бидат точно количествени, не само одредени.



Слика 7. Фотографии од инструментите на аналитичката метода LA-ICP-MS:

- a) Индуктивно спрегната плазма со масена спектрометрија - Perkin Elmer ELAN DRC-e
- б) New Wave UP193FX ласерски аблациски систем.

Figure 7. Photographs from the instruments of the analytical method LA-ICP-MS:

- a) Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry – Perkin Elmer ELAN DRC-e
- b) New Wave UP193FX laser ablation system

DRC е лоциран помеѓу јонските оптики и четирикратниот масен анализатор сместен внатре во затворена реактивна комора. Ова четирикратно ги елиминира полиатомските препреки причинети со комбинацијата на гасовите

од плазмата и матрицата конституенти на примерокот пред тие да може да влезат во четирикратното анализирање.

Отворот за гас ја притиска реактивната комора со низок тек на реактивен гас, како што се метан, кислород, јаглероден диоксид или други гасови и гасовити смеси. Реакциониот гас е селективно базиран на неговата пророкувачка способност до понизок тек на гасно-фазната хемиска реакција со попречените видови и ја отстранува препреката. Отстранувањето на препреката може да се појави преку различни процеси, вклучувајќи колизионо разложување, електронски трансфер, протонски трансфер и оксидација. Анализираниите и попречени јони од ICP влегуваат во DRC. Реактивниот гас комбиниран со попречените јони формираат непопречен реакционен продукт во некоја различна маса. За екстремно несоодветни примени, DRC исто така ја потврдува особената способност (моќ) да поткрепува надворешни контролирани реакции кои може да бидат употребени несигурно и сигурно да ја преобразуваат анализата од интерес во различен вид, преместувајќи го тоа настрана од препреката. Никој друг систем не ја нуди оваа граница на несигурност, контролност, репродуктивност или трансферна хемичност олеснувајќи (потпомагајќи) го максималното отстранување на препреката во еднаквоста на некоја матрица.

Разновидниот судир на ќелијските инструменти, кои ги поминале сите реакциони продукти во четирикратниот анализатор, каде што тие може да причинат попречувања за други аналитики, DRC ја елиминира реакцијата со продуктите користејќи го механизмот Dinamic Bandpass Tuning (DBT). DBT функцијата ги истерува претходните јони пред тие да можат да реагираат за да формираат нови препреки – реални интерни матрици со комплексен примерок.

ELAN DRC-е е способен да ги елиминира препреките со повеќе од 9 ранга на магнитуда, додека ја задржува аналитичката чувствителност. Ова ги потврдува границите на детекција и способноста за употреба на ICP-MS да се детерминираат (одредат) повеќе елементи од претходно можните.

- UP193FX брз excimer ласерски систем за аблација

Иследувањето на New Wave воведува **UP193FX**, единствено кратка ширина (<4ns) на excimer ласерски систем специфично дизајниран за ласерска аблација да комбинира (составува) суперрамен зрачен профил и длабока UV бранова должина на некој excimer систем со ниско ns времетраење на пулсот на цврстата состојба (положба) на ласерите.

Предности на UP 193FX:

- единствена зрачна хомогенизација за најрамниот зрачен достапен профил;
- ниска 193 nm бранова должина за одлично соединување и ниско длабоко пробивање во сите видови на примероци;
- кратката ширина на пулсот (<4ns) го минимизира фракционирањето и максимизира зрачењето (<3 GW/cm²);
- ниско габаритен целосно мобилен и комплетен систем на ласерска аблација со вклучена сигурносно изолирана гасна комора.

UP193FX користи ATL Ex300SiArF excimer ласер од ATL ласерска техника (вметнато, десно), која дава супериорна перформанса и комплетно стабилна произведена енергија за животниот век на ArF гасот (слика 7b). Тоа е подготвено за непрекинато зголемување до 100 Hz целосно разладено со воздух. ATL ласерот, исто така, користи некој автоматски единствен – извонреден гас учествувајќи во системот за едnodугмена промена на автоматскиот гас.

Системот е контролиран преку New Wave иследување (иследување на нов бран) управувачки клас на софтвер (лево) и вклучува низа на нови карактеристики, како што е Beziég криволиниска скенирачка функција.

Други нови карактеристики специфично дизајнирани за UP193FX вклучуваат брз отвор вклучувајќи и софтверска контрола N₂ контрола за чистење, која автоматски го променува делот на ArF гас во резонаторот, бидејќи тоа е намалено без прекин на палењето на ласерот додека поддржува некое константно и стабилно производство.

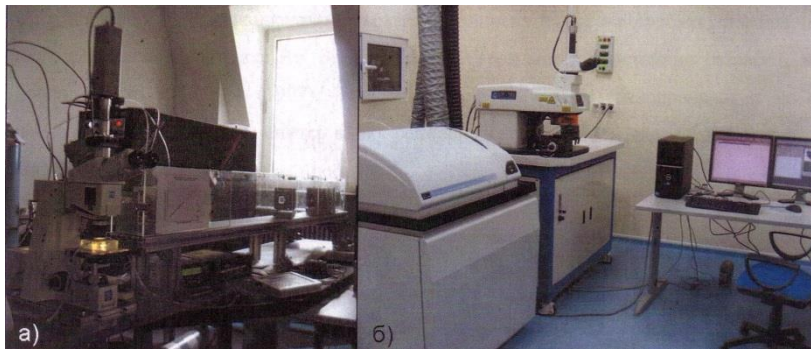
4.1.3.2. Начин на подготовка на примероците од Кокино за одредување на елементите во траги и REE со примена на аналитичката метода LA – ICP – MS

Оваа постапка за подготовка на примероците од карпи за одредување на елементите во траги и REE со примена на аналитичката метода LA – ICP – MS е извршена на Геолошкиот институт – БАН во Софија, Р. Бугарија, користејќи неколку лаборатории на Институтот.

Примероците од карпи прво се раздробени на челусна дробилка, а потоа на дискова дробилка и се добиваат проби. Вака добиените проби се квартирани и од нив е земена средна репрезентативна проба која беше смелена до состојба на прав во електрична машина за смелување на проби. Од вака смелената смеса во прав беа земени по 0.5 g проби од сите десет смелени примероци кои кратко време беа истривани во аван за проби за да се добијат пофино правкасто смелени проби за изработка на т.н. стопилки кои понатаму беа потребни за спроведување на анализите. По ова беа направени стопилките на начин што 0.5 g од секоја проба беше смешана со 2.5 g од соединението во форма на прав литиумтетраборат ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) кое е со бела боја. Смесата од пробата и литиумтетраборатот добро беа хомогенизирани (се смешуваат добро до добивање на хомогена маса). Ваквата хомогена смеса од секоја проба беше ставена поединечно во т.н. платиниумски тигел (платиниумска чашка) и сите десет проби беа разделени по максимум четири наеднаш да се печат во печка. Температурата на која се печат бавно нараснува се до 1.050°C за временски период од околу 1 час и 15 минути. По истекот на ова време од 1 час и 15 минути истите беа извадени поединечно од печката со специјална метална прачка и беа излиени во графитен сад за да се оладат за време од 5 до 10 минути. Откако пробите беа оладени се добиваат мали стаклени топчиња. Добиевите стаклени топчиња се потребните стопилки и тие беа раздробени и од нив беа земени мали парчиња со рамна долна површина и истите беа наредени врз стаклена плочка со големина до 10 cm во форма на круг почнувајќи од првиот до десеттиот примерок, врз нив беше поставен пластичен прстен во кој потоа беше налеана ебоксидна смола тип

EpoFixResin, EpoFixKit од данско производство и зацврснувач тип Epo Fix Hardener, исто така, од данско производство, по што се чека 12 часа за да се стврдне смолата. По 12 часа пластичниот прстен беше изваден од смесата и се доби т.н. тркалезна пелетка во која се сместени пробите за анализирање. На крајот округлата пелетка беше полирана со шмиргла бр. 1.000 и 2.500 silicon carbide, а на крајот беше полирана и со дијамантска паста (набавена од Швајцарија) од 3 микрони, 2 микрони и 1 микрон.

По спроведувањето на целата погоре опишана лабораториска постапка, округлата пелетка како готова беше анализирана во Лабораторијата за ласерна аблација со масена спектрометрија во индуктивно спрегната плазма (LA – ICP – MS) при ГИ-БАН во Софија и анализирањето се изврши со ласерски зрак од 100 микрони кој ги пробиваше пробите. Направени се 20 мерења во блок од кои 4 низ стандард (NIST 610).



Слика 8. Фото-приказ на ласерниот систем со масена спектрометрија:

- a) на Политехничкиот универзитет во Цирих, Швајцарија
- б) на Геолошкиот институт – БАН во Софија, Р. Бугарија

Figure 8. Photo – presentation of Laser system with mass spectrometry

- a) At the Polytechnical University of Zurich, Switzerland
- b) At the Geological Institute – BAS in Sofia, R. of Bulgaria

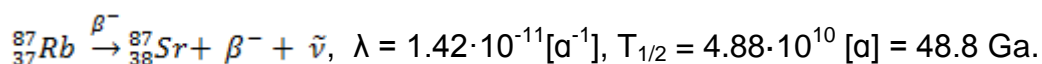
Добиените резултати од анализата со методата LA-ICP-MS се обработуваат со помош на компјутерска програма SILLIS (Signal Integration for Laboratory Laser Systems), (Gunther et al., 2001; Guillong et al., 2008). За коригирање на добиените податоци во посочената програма беше употребен надворешен (NIST 610) стандард (Pearce et al., 1997) и внатрешен стандард

(вредноста на SiO₂ во пробата). По обработката на резултатите се добиени вредностите прикажани во табела 7.

4.1.4. Геохронолошки Rb-Sr и Sm-Nd методи за датирање и начинот на нивната примена на примероците од Кокино

4.1.4.1. Основни карактеристики на Rb-Sr геохронолошката метода за датирање

Оваа метода се базира на радиоактивниот распад на изотопот



Рубидиумот има 2 природни изотопа ${}^{85}_{37}\text{Rb} = 72.1654\%$ и ${}^{87}_{37}\text{Rb} = 27.8346\%$, како $\frac{{}^{85}_{37}\text{Rb}}{{}^{87}_{37}\text{Rb}} = 2.59265$.

Стронциумот има 4 стабилни изотопа: ${}^{88}_{38}\text{Sr} = 82.53\%$, ${}^{87}_{38}\text{Sr} = 7.04\%$, ${}^{86}_{38}\text{Sr} = 9.87\%$, ${}^{84}_{38}\text{Sr} = 0.56\%$, како $\frac{{}^{86}_{38}\text{Sr}}{{}^{88}_{38}\text{Sr}} = 0.1194$ (внатрешен стандард); $\frac{{}^{84}_{38}\text{Sr}}{{}^{88}_{38}\text{Sr}} = 0.056584$.

Рубидиумот е алкален елемент како калиумот. Јонските радиуси на двата елемента се блиски, поради што Rb може да го заменува K во сите минерали кои содржат K како: лискуни (мусковит, биотит, флогопит, лепидолит), K-фелдспати (ортоклас, микроклин) и др. Материјали од овие минерали и општи бранови проби од карпи кои ги содржат овие минерали се употребуваат за датирање по Rb-Sr методата. Натрупувањето на радиогениот изотоп – ќерка ${}^{87}\text{Sr}^*$ во даден минерал за време t може да се опише со равенката:

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_i + {}^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1),$$

каде што: ${}^{87}\text{Sr}$ е општиот број атоми на овој изотоп во единица маса во моментот t (време на образување на минералот); ${}^{87}\text{Rb}$ – содржина на тој изотоп во моментот. Оваа равенка може да се преобразува преку делење на двете страни на равенството на бројот на атомите на изотопот ${}^{86}\text{Sr}$, кој е постојано во

различни облици бидејќи овој изотоп е стабилен и не се изменува од радиоактивен распад на друг природен изотоп.

$$(1) \quad \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1).$$

Ова е основното равенство, според кое се определува староста по Rb-Sr методата. И за оваа метода е валиден условот минералот да бил затворен систем т.е. да нема загуби или внесување на Rb и Sr за времето на неговото постоење. За да се определи староста t треба да се измери:

1) Изотопниот однос ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ преку масен спектрометар со висока точност, какви што се масените спектрометри со термојонизационен јонски извор;

2) Концентрациите на Rb и Sr во минералот и односот помеѓу содржината на нивните изотопи $\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}$, кои се определуваат по различни методи, но најточниот метод е методот на изотопското разредување. Староста на примерокот се определува по општото равенство за радиоактивно датирање

$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{D-D_0}{N} + 1 \right)$ приложено за методата Rb-Sr:

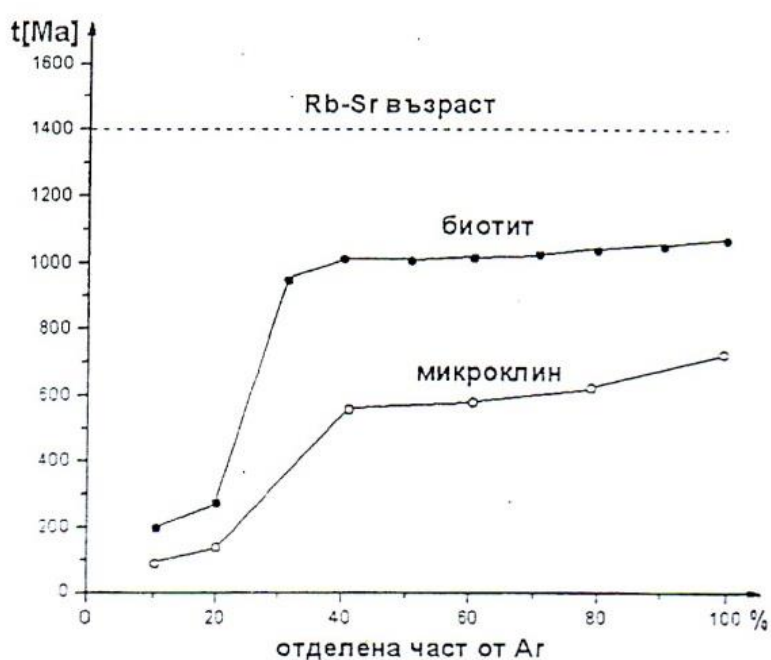
$$(2) \quad t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{{}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} - ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i}{{}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}} + 1 \right]$$

За целта, освен изотопните односи ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ и ${}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$, треба да биде извесен и почетниот изотопен однос на Sr во примерокот $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i$. Во минерали силно збогатени со Rb и соодветно со радиоген ${}^{87}\text{Sr}$ односот ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \gg ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i$ и може да се прифати приближна вредност за почетниот однос на Sr, на пример ова за горната мантија е 0,704 или блиска вредност до неа. Но ова води до извесна неточност.

Најчесто при Rb-Sr датирање се применува т.н. изохрона метода. Се смета дека при формирањето на карпата (магматска, седиментна и др.) постоело изотопна хомогенизација, по што во оделните минерали со различна содржина на Rb, радиогениот ${}^{87}\text{Sr}^*$ се натрупал со различна брзина. Поради тоа, во зависност од содржината на стабилен Sr, изотопниот однос ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$

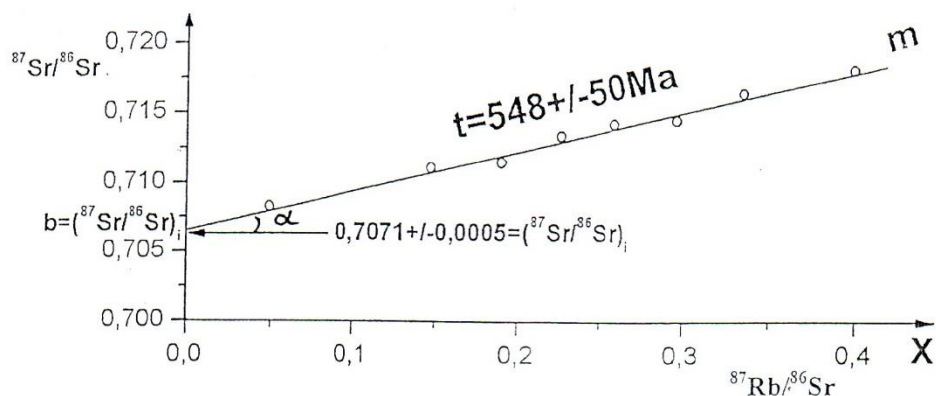
ќе варира во широки граници. Ако по оската (x) го нанесеме односот $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, а по оската (y) изотопниот однос $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, во идеалниот случај податоците треба да се распоредат на права линија – изохрона пример кој е прикажан на слика 10. Неопходно е да се испитуваат серија од примероци со возможно поголем интервал на Rb/Sr односите. Во реалниот случај има расејување на податоците, поради што се изградува најдобра лежечка права линија – изохрона од којашто податоците најмалку отстапуваат.

Изохроната се опишува со математичко срамнување за прави линии $y = b + mx$, каде што $b = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$, а $m = e^{\lambda t} - 1$. Параметрите на изохроната m и b се определуваат најточно по методата на најмали квадрати, за која има погодни програми за калкулатори и компјутери. Староста на примерокот се определува по наклонот на изохроната $m = e^{\lambda t} - 1 = \text{tg}\alpha$, а точноста зависи од степенот на расејувањето на податоците околу изохроната. При големо расејување на податоците изохроната се нарекува *псеудоизохрона* и грешката на староста е поголема.



Слика 9. Податоци од датирање на метаморфни карпи по Rb-Sr и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методи

Figure 9. Data from dating of metamorphic rocks with Rb-Sr and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ methods



Слика 10. Датирање на големи проби од карпи со изохрона која соодветствува на t_1 – времето на формирање на карпата

Figure 10. Dating of big rock samples with isochrone which corresponds on t_1 – the time of forming the rock

Почетниот изотопен однос $b = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i$ е важен индикатор за потеклото на материјата и даден вид на карпа од различни извори: мантија (под океаните и континентите), континентална кора и др. На пример за материјали од горната мантија тоа има најниски современи вредности 0,703 – 0,705, а за материјали од континенталната кора тие се највисоки 0,710-0,720. За океанската кора, која е мешавина од материјали од мантијата и кората, најчесто се среќаваат следните вредности во интервалот 0,705 – 0,710.

Идеална изохрона може да има кога се исполнети следните услови:

1. Ако имало изотопна хомогенизација во почетниот момент од времето кога е формирана карпата;

2. Минералите и карпата да не претрпиле вторични термички ефекти, причинувајќи загуба или внесување на Rb и Sr. Ако не се исполнети овие услови податоците за одделните примероци се расејуваат и не образуваат права линија или при мешање на материјали со различно потекло тие можат да образуваат изохрона на мешање (лажлива изохрона). Затоа е потребен детален избор на примероците и внимателна анализа за распределувањето на линиите околу изохроната.

При датирање на метаморфни карпи, подложени на различен степен на топлински влијанија, одделните минерали губат дел од Rb или Sr и во тој случај не се добива изохрона или пак таа е лажна (псеудоизохрона). Затоа при датирање на карпи по изохроната Rb-Sr метода се одбират големи проби од карпата со различна минерална содржина, кои се стриват и хомогенизираат и потоа се анализираат одделни количини од нив. Во овој случај, при поголема маса на примероците, загуба или постапување однадвор на одделни елементи, се помалку веројатни. При датирање на метаморфни карпи може да се употребат два пристапа:

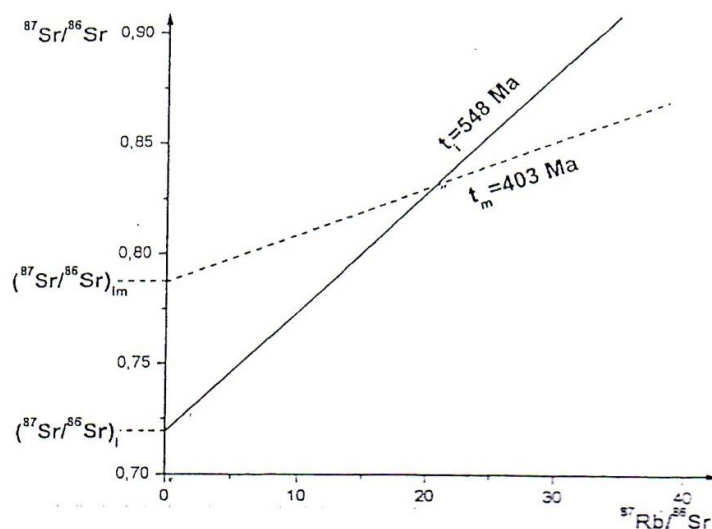
1. Датирање на големи проби од карпи со изохрона која соодветствува на t_1 – времето на формирање на карпата (слика 10);

2. Датирање на одделни минерали со вторична изохрона, на која наклонот е помал и соодветствува на времето на метаморфизмот $t_m < t_1$ (слика 11).

Почетниот однос $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ по минералната изохрона е повисок од тој на првичната изохрона, така што за време $t_1 - t_m$ е генерирано дополнителна количина на радиогениот изотоп ^{87}Sr .

При датирање на метаморфозирани седиментни карпи добиената изохрона почесто го одразува времето на метаморфизмот, а не времето на седиментација. Обично седиментите содржат минерали кои се нестабилни при зголемени температури и прекристализираат со образување на нови минерали.

Некои аутигени минерали, како глауконит и др. кои се образуваат при процесот на седиментација, можат да бидат употребени за определување на времето на седиментација, ако не претрпеле вторични термички влијанија.



Слика 11. Датирање на одделни минерали со вторична изохрона на која наклонот е помал и соодветствува со времето на метаморфизмот $t_m < t_i$

Figure 11. Dating of select minerals with secondary isochrone on which the incline is smaller and corresponds with the time of the metamorphism $t_m < t_i$

Изотопна еволуција на Sr во Земјата

Изотопната еволуција на радиогениот Sr, како и на другите радиогени изотопи во Земјата, започнала од моментот на образување на планетата Земја $t_0 = 4.5 \pm 0.1$ Ga, при почетен однос на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,699$. Оваа информација е добиена при истражување на камени метеорити и материјали од Месечината, така што нема задржани земјени минерали и карпи образувани во ова време. По диференцијацијата на Земјата и формирањето на кората и мантијата еволуцијата на Sr во овие два резервоара се одвивала со различна брзина, поради различната содржина на Rb и Sr во нив. При хемиското фракционирање во мантијата како резултат на парцијално топење и кристализација, литофилните елементи со голем јонски радиус, како што е Rb се концентрираат претежно во Земјината кора. Концентрацијата на Sr во мантијата е значително пониска од таа во кората. Средниот однос Rb/Sr во мантијата е околу 0.027 ± 0.011 , а изотопниот однос $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.704 \pm 0.002$ т.е. тоа варира во тесни граници.

Современите претставувања за глобалната тектоника даваат прифатливо објаснување за вуланската активност во границите на океанските

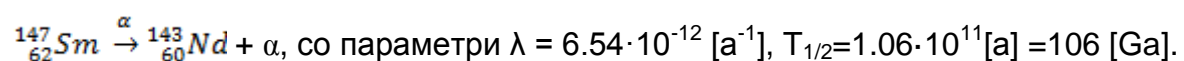
басени (средноокеанските гребени во средината, океански острови, островски лакови на границата со континентите). Средниот изотопен однос $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ е најнизок (околу 0.70280) во толеити од реонот на средноокеанските гребени (COX) или (MORB) и расте во реоните на океанските острови (околу 0.70386) и островните лакови (околу 0.70437), додека пак е највисок во континенталните области (околу 0.70577). Поради мешање со материјали од литосферата се добиваат и зголемени вредности. Најшироки варијации има во континенталните вулкански карпи (базалти) > 0.710 поради контаминација на вулкански магми со теригени седименти, постари гранитни карпи и др. или при образување на магми при топење на материјали од кората. При овие случаи односот $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ може да има многу високи вредности.

Оттука, вредностите на почетниот изотопен однос $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ во вулкански и магматски карпи се јавува како важен индикатор за потеклото на нивните материјали, за процесите на контаминација и др.

При хемиското изветрување на магматски и метаморфни карпи Sr преминува во растворите, во кои односот $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ е понизок од тој во карпите. Причината е што минералите кои содржат Rb (лискуни и К-фелдспати) се поотпорни при изветрување отколку минералите кои содржат Sr (плагиоклас, калцит), поради што во растворите преминува повеќе обичен, отколку радиоген Sr. Јонската замена и формирање на нови минерали водат до намалување на староста на карпите определени по Rb – Sr изохрони. Односот $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во современите океани е приближно постојан 0.70906 ± 0.00003 . Анализата за морски карбонати покажала дека тоа се изменило систематично низ фанерозоикот, поради пренос на Sr од континентите, т.е. има регионален карактер.

4.1.4.2 Основни карактеристики на Sm-Nd геохронолошката метода за датирање

Оваа метода се заснова на радиоактивниот распад на изотопот



Самариумот и неодимиумот имаат по седум природни изотопи:

$^{144}\text{Sm} = 3.1\%$, $^{147}\text{Sm} = 15.0\%$, $^{148}\text{Sm} = 11.2\%$, $^{149}\text{Sm} = 13.8\%$, $^{150}\text{Sm} = 7.4\%$, $^{152}\text{Sm} = 26.7\%$, $^{154}\text{Sm} = 22.8\%$;

$^{142}\text{Nd} = 27.1\%$, $^{143}\text{Nd} = 12.2\%$, $^{144}\text{Nd} = 23.9\%$, $^{145}\text{Nd} = 8.3\%$, $^{146}\text{Nd} = 17.2\%$, $^{148}\text{Nd} = 5.7\%$, $^{150}\text{Nd} = 5.6\%$.

Натрупувањето на радиогениот изотоп ^{143}Nd со времето може да се опише со равенството:

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_i + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \times (e^{\lambda t} - 1)$$

Поради големиот $T_{1/2}$ на ^{147}Sm изменувањето на односот ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) со времето е мало, затоа оваа метода се применува главно за датирање на стари карпи при кои количината на радиогениот изотоп ^{143}Nd е поголема. За определување на почетниот изотопен однос ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) се применува изохроната метода, како кај Rb-Sr изохроната метода. Sm и Nd припаѓаат кон групата на ретките земји и имаат блиски хемиски својства, поради што Sm/Nd односот се изменува послабо при метаморфни влијанија, хидротермални промени и хемиско изветрување на карпите. Ова е позитивна страна на методата Sm-Nd, која најчесто се применува за датирање на стари метаморфни карпи, кога тоа е невозможно по други методи.

Елементите на ретки земји (REE) влегуваат како второстепени елементи во составот на основните минерали (силикатни, фосфатни, карбонатни). Односот Sm/Nd е поголем во базичните и ултрабазичните карпи, поради што Sm-Nd методата се користи главно за датирање-одредување на овој вид карпи, додека методата Rb-Sr е поповолна за датирање-одредување на магматски карпи со кисел и интермедијарен состав, збогатени со Rb и Sr.

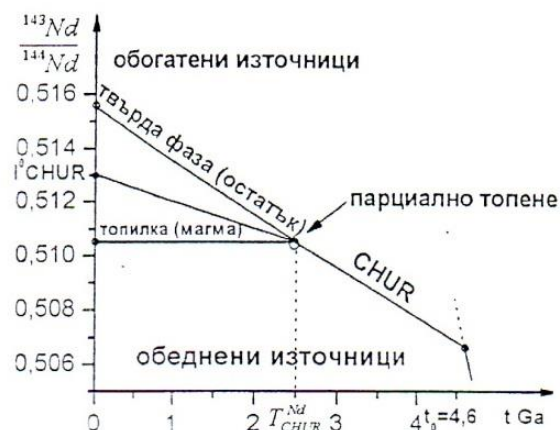
- *Изотопна еволуција на Nd*

Приложувањето на методата Sm-Nd за одредување на староста е ограничено поради големото $T_{1/2}$ на ^{147}Sm ($T_{1/2} = 106 \text{ Ga}$) и тежината на останатите процедури. Но благодарение на некои особености на изотопната еволуција на Nd, тој се употребува почесто за определување на типот на

изворите на материјата во карпите и неговото потекло. Промената на односот $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ во времето може да се опише со модел заснован на односот Sm/Nd во земјата и нејзината старост t_0 при извесен почетен изотопен однос $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{t_0}$. Староста на земјата t_0 и $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{t_0}$ се познати од испитувањето на камени метеорити (хондрити и ахондрити): $t_0 = 4.55 - 4.60$ [Ga]; $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{t_0} = 0.50661 - 0.50684$. Изотопната еволуција на Nd во Земјата се опишува во прифатениот модел хомоген хондритски резервоар – CHUR (Chondritic uniform reservoir). Согласно со овој модел еволуцијата на Nd се опишува во еднороден резервоар со Sm/Nd односот рамно на тоа во хондритските метеорити за кои се определени современи вредности на односите $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})^0 = 0.1967$ и $I_{\text{CHUR}}^0 = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})^0 = 0.512638$.

$$\text{Во даден момент од времето } t \rightarrow I'_{\text{CHUR}} = I_{\text{CHUR}}^0 - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)^0 \times (e^{\lambda t} - 1)$$

При парцијално топење и кристализација во мантијата Sm и Nd имаат различно однесување, кое се должи на разлики во нивните јонски радиуси: $\text{Nd}^{+3} = 1.08 \text{ \AA}$ и $\text{Sm}^{+3} = 1.04 \text{ \AA}$. Како литофилни (со голем јонски радиус) концентрацијата и на двата елемента во растопите се зголемува, но поради поголемиот јонски радиус на Nd неговата концентрација е поголема од онаа на Sm, поради што во магмите и соодветно во магматските карпи односите Sm/Nd и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ се намалуваат во споредба со оние на CHUR (осиромашени извори на слика 12).



Слика 12. Осиромашени и збогатени извори

Figure 12. Impoverished and enriched sources

Тврдите фази во мантијата, кои остануваат по одделувањето на магмите, имаат повисок Sm/Nd однос од оној на CHUR и соодветно повисок однос $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (збогатени извори на слика 12). На пример, во базалти од средноокеанските гребени (MORB) средниот однос на Sm/Nd е 0.32, а во гранити тоа е 0.19.

Правата линија на слика 12 ја одразува изотопната еволуција во хипотетичен непроменет резервоар CHUR или во реален резервоар при мешање на материјали од кората и мантијата во соодветни пропорции. Оттука, современиот однос $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})^0$ во даден тип на карпа, срамнет со тој на CHUR, дава директна информација за потеклото на супстанцијата во карпата од осиромашен извор (од кората) или од збогатен извор (од мантијата). За оваа цел се пресметува параметарот:

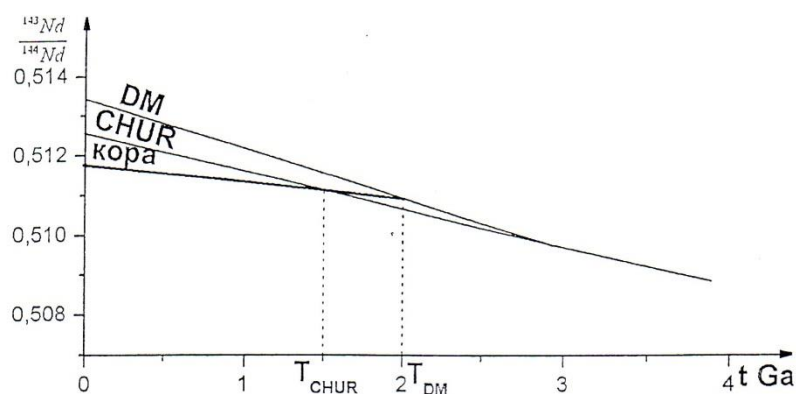
$$\varepsilon_{CHUR}^0 = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{измерено}}^0}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{CHUR}^0} - 1 \right] \times 10^4 \text{ или } \varepsilon_{CHUR}^t = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i^t}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{CHUR}^t} - 1 \right] \times 10^4, \text{ каде}$$

што индексите (t и i) се однесуваат за времето на образување (староста) на карпата и за почетниот изотопен однос на Nd, определени од Sm-Nd изохроната. Индексот (0) се однесува за современите вредности при $t = 0$.

$\varepsilon_{CHUR}^0 < 0$ покажува извори од кората, со пониски $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ односи;

$\varepsilon_{CHUR}^0 > 0$ покажува извори од мантијата, со повисоки $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ односи.

Sm-Nd методата се користи уште и за определување на староста на кората – T^{Nd} . За оваа цел се приложуваат два начина (слика 13).



Слика 13. Одредување староста на кората – T^{Nd} и одредување на T_{CHUR}^{Nd} и T_{DM}^{Nd}

Figure 13. Age dating of the crust - T^{Nd} and determination of T_{CHUR}^{Nd} and T_{DM}^{Nd}

1. Определување на T_{CHUR}^{Nd} – времето кога Nd во дадена карпа од кората бил одделен од хондритскиот резервоар - T_{CHUR}^{Nd} , т.е. времето, кога односот ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) во карпата бил рамен на тој во CHUR:

$$I_{\text{карпа}}^T = \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_T} = \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{изм.}}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} \times (e^{\lambda T} - 1) = I_{CHUR}^0 - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{CHUR}^0 \times (e^{\lambda T} - 1) = I_{CHUR}^T.$$

Од овој услов следува:

$$e^{\lambda T} - 1 = \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} - I_{CHUR}^0}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{CHUR}^0} \text{ и } T_{CHUR}^{Nd} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} - I_{CHUR}^0}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{CHUR}^0} + 1 \right],$$

каде што $I_{CHUR}^0 = 0.512638$; $\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{CHUR}^0 = 0.1967$.

Се зема дека при образувањето на карпи од магми при топење на материјалот од извори од кората, а исто така и при метаморфизам и изветрување, односот Sm/Nd не се променува, т.е. односот останал непроменет од образувањето на кората па до денес. Ова се потврдува од измерувањето на Sm/Nd односот во различни карпи со потекло од кората.

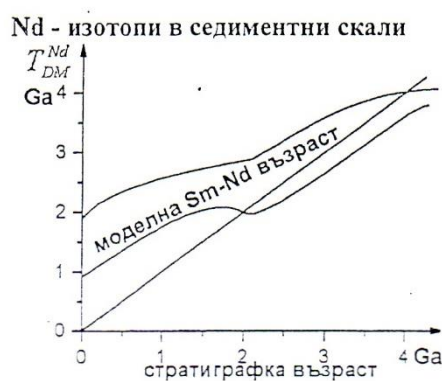
2. Определување на T_{DM}^{Nd} – времето T кога односот ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) во карпата е бил рамен на тој во горната мантија осиромашена со литофилни елементи (DM – depleted mantle). Се смета дека земјината мантија е образувана пред 2.7 – 3.0 Ga. Нови сегменти од кора биле образувани како резултат на парцијалното топење во горната (осиромашена) мантија и изнесување на магми кон кората, а не од парцијално топење во хипотетичен еднообразен извор (CHUR). Поради различните Sm/Nd односи во мантијата и кората еволуцијата на изотопниот состав на Nd во овие два резервоара е различна.

T_{DM}^{Nd} се определува по аналогична на T_{CHUR}^{Nd} формула:

$$T_{DM}^{Nd} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} - \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{DM}^0}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{карпа}}^{\text{изм.}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{DM}^0} + 1 \right], \text{ каде што } \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{DM}^0 = 0.513114 \text{ и } \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{DM}^0 =$$

0.222 се современите вредности на овие односи за осиромашената горна

мантија (DM). Искуството покажува дека T_{DM}^{Nd} е поблизу до действителната старост на кората од T_{CHUR}^{Nd} . Како што се има предвид процесите на многукратно смешување на материјали од кората и мантијата, на пр. пренос на материјали од ерозија на континенти кон океаните, субдукција на океанска кора во мантијата во зоните на субдукција, изнесување на материја од мантијата кон кората како резултат на вулканската дејност и др. T_{DM}^{Nd} треба да се интерпретира поточно како средно-тежинска старост на материјалите во изворот по однос на содржината на Nd $T_{\text{кора}} = \frac{\sum_i m_i T_i}{\sum_i m_i}$, каде што m_i е масата на сегмент (i) од кората со старост T_i .



Слика 14. Nd – изотопи во седиментни карпи

Figure 14. Nd – isotopes in sedimentary rocks

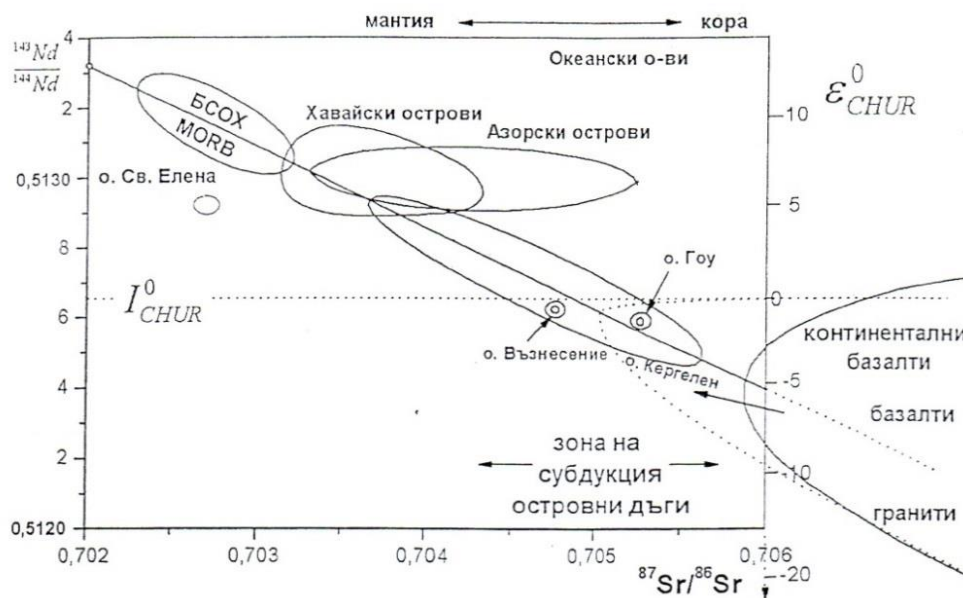
Седиментните карпи се состојат од честички на постари карпи и минерали, образувани при ерозија (изветрување) на постари магматски, метаморфни и седиментни карпи. Поради ова изотопниот состав на Nd во седиментните карпи соодветствува на старост повисока од староста на седиментацијата. Експерименталните резултати во глинести карпи покажуваат дека над старост од 2 Ga, моделната Sm-Nd старост е блиска до староста на седиментација, но под 2 Ga, T_{DM}^{Nd} или T_{CHUR}^{Nd} е повисока од онаа на седиментацијата.

Според тоа Sm-Nd податоците го покажуваат изворот и потеклото на седиментните материјали од постари магматски, метаморфни и седиментни карпи, еродирани од соседните континентални реони. Поради нивното смешување со материјали од мантијата може да се оцени соодносот помеѓу

материјалите од кората и мантијата во седиментите, кој низ различни орогени циклуси може да биде различен.

Nd-Sr изотопна корелација во магматски карпи

Утврдени се корелации помеѓу изотопниот состав на Nd и Sr во различни магматски карпи, кои се употребуваат за изучување на потеклото на карпите. Анализирајќи ги варијациите на изотопниот состав на Nd и Sr во млади вулкански карпи, Де Паоло и Васербург низ 1976 година утврдиле извесна макар и груба корелација помеѓу варијациите на изотопните односи $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Оваа корелација е обратна и најдобро изразена за базалти од средноокеанските гребени БСОХ (MORB). При карпи од зоната на субдукција и островските лакови, варијациите се поголеми поради смешувањето на материјали од кората. Најсилно процесите на смешување се појавуваат при континенталните базалти, поради контаминацијата на магмите со материја од кората. Во комбинација со геохемиски и геолошки податоци за конкретни реони, овие Nd-Sr изотопни корелации даваат многу ценета информација за изворите и потеклото на карпите.



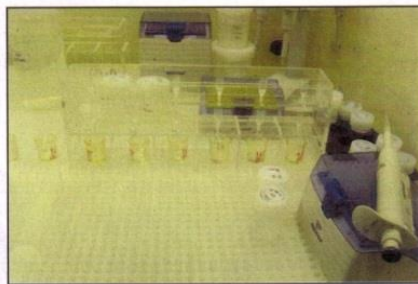
Слика 15. Корелација помеѓу варијациите на изотопните односи $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Figure 15. Correlation between the variations of isotope ratios $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

4.1.4.3 Примена на Rb-Sr и Sm-Nd изотопни методи на примероците од Кокино

Определувањето на изотопните односи (Rb-Sr и Sm-Nd) во бранови проби од карпи се постигнува низ две претходни фази. Првата е хемиска постапка – подготвувањето на пробите од карпите и извлекувањето на неопходните елементи (Rb, Sr, Nd, Sm) од нив. Втората фаза е инструментална постапка која го вклучува измерувањето на изотопните односи на веќе сепарирани елементи.

- *Подготовката на пробите* започнува со преведувањето на пробата во растворена состојба, за што се зема еден мал дел околу 50 mg од fino смелената проба од карпа, која се става во мали тefлонови чашки (beaker) со капачки. Потоа пробата се раствора во смеса од 3 ml флуороводородна киселина (21 mol HF) и 2 ml азотна киселина (8 mol HNO₃). Затворена во овој вид пробата се остава на топла плоча со постојана температура од 120°C за едно – две деноноќија до потполното растворање на пробата. Откако пробата ќе биде целосно растворена, се испарува за да се оддели флуорот од неа. Потоа одново се преведува во раствор од 600 µl HNO₃ 2N (двонормална), која се центрифугира и така пробата е готова за следната сепарација на елементите. Тоа се врши преку приспособена минијатурна колонска единица (слика 16), во која се ставаат јоноизменувачки смоли (Sr resin; TRU resin; Ln resin). Низ неколкукратно гравитационо истекување на пробата, последователно се извлекуваат елементите Rb, Sr, Nd, Sm. Оваа метода е детално разработена и опишана од Pin (Zaldugui, 1997). Одделените при хемиското сепарирање Sr и Nd се нанесуваат преку танталов (Ta) емитер врз рениеви (Re) филаменти, кои се поставуваат на барабан – 12-местен држач на пробите.



Слика 16. Колонска единица за извлекување на хемиските елементи

Figure 16. Column unit for extraction of the chemical elements

- *Инструментална работа.* Изотопните односи беа анализирани на (ID-TIMS) Thermo TRITON PLUS – тврдофазен мултиколекторен масен спектрометар со изотопно разредување и термална јонизација во лабораториите на Политехничкиот универзитет во Цирих, Швајцарија (слика 17).



Слика 17. Масен спектрометар (ID-TIMS) TRITON Plus, ПУ - Цирих, Швајцарија

Figure 17. Mass-spectrometry (ID-TIMS) TRITON Plus, P. U. – Zurich, Switzerland

Заради фракционирање, односот $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ се коригира кон внатрешна вредност 8.37521. Измерувањата на Sr спрема надворешниот стандард NBS 987 дават средна вредност 798 ppm за примерокот бр.1 и средна вредност 776 ppm за примерокот бр.16. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ вредностите беа коригирани кон вредноста 0.7219. Повторните измерувања спрема стандардот – JNd-I дадоа средни вредности од редот на 42.1 ppm само за примерокот бр.16. Корекција за Sm не е неопходна, поради неговото добро одделување при хроматографската

екстракција по опишаната метода. Иницијалните изотопни односи на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ се коригирани кон старост $t = 30 \text{ Ma}$.

Содржините на Rb, Sr, Sm и Nd се земаат од веќе направените LA-ICP-MS измерувања на второстепените елементи (елементи во траги) од бранови проби на карпи. Мерењата на Thermo TRITON PLUS масениот спектрометар, погоре нормализираната постапка и хемиската постапка беа направени од д-р Албрехт Вон Куадт.

4.1.5. Геохронолошка K-Ar метода за датирање и начинот на примена на примероците од Кокино

4.1.5.1. Основни карактеристики на K/Ar геохронолошката метода за датирање

Основите на оваа метода за датирање биле разработени околу 1950 година, по што таа се развива брзо и наоѓа широка примена. Основни предности на методата е тоа што K е еден од осумте елементи со најголема содржина во Земјината кора. Тој има висока содржина во редица минерали во карпите, како што се: фелдспати, глауконити и др.

Калиумот има три природни изотопа со содржини: $^{39}_{19}\text{K} = 93.2581\%$, $^{40}_{19}\text{K} = 0.01167\%$ и $^{41}_{19}\text{K} = 6.7302\%$.

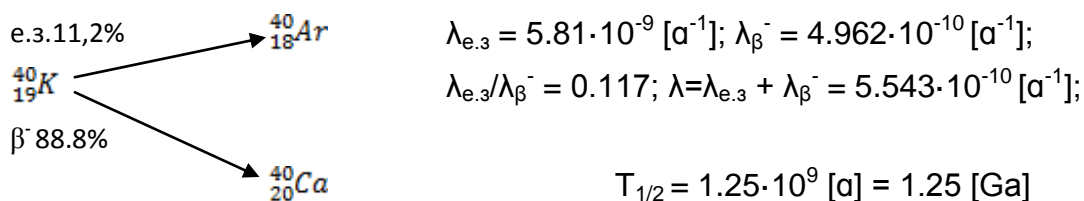
Аргонот има 3 стабилни изотопа со следните содржини во Земјината атмосфера (воздушен аргон): $^{40}_{18}\text{Ar} = 99.60\%$, $^{38}_{18}\text{Ar} = 0.063\%$ и $^{36}_{18}\text{Ar} = 0.337\%$.

Радиоактивниот изотоп $^{40}_{19}\text{K}$ се распаѓа на два начина:

1) Електронски зафат со веројатност 11.2% и позитронен распад (β^+) со многу мала веројатност 0.001% (кој се занемарува), доведува до образувањето на радиоген изотоп на аргонот $^{40}_{18}\text{Ar}$;

2) Електронски распад (β^-) со веројатност 88.8%, водечки до образување на радиоген изотоп на калциумот $^{40}_{20}\text{Ca}$.

Константите на распад се:



Образуваниот радиоген аргон ${}^{40}\text{Ar}^*$ за време t е: ${}^{40}\text{Ar}^* = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda} {}^{40}\text{K}(e^{-\lambda t} - 1)$.

Општата количина на ${}^{40}\text{Ar}$ во даден минерал е ${}^{40}\text{Ar} = {}^{40}\text{Ar}_i + {}^{40}\text{Ar}^*$, а радиогениот ${}^{40}\text{Ar}^* = {}^{40}\text{Ar} - {}^{40}\text{Ar}_i$, каде што ${}^{40}\text{Ar}_i$ е првата количина на ${}^{40}\text{Ar}$ во минералот при неговото формирање. Од општото равенство за радиоактивно датирање $t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{D - D_0}{N} + 1 \right)$ следува равенството за определување на староста t по К-Аг методата: $t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\alpha}} \times ({}^{40}\text{Ar}^* / {}^{40}\text{K}) + 1 \right]$.

Концентрацијата на К во минералите се определува по различни методи: пламена фотометрија, атомска-апсорпциона спектрометрија, рентгено-флуоресцентна анализа. Денес се употребува главно методата на изотопно разредување. Порано како индикатор се употребувал атмосферски (воздушен) аргон Ar_B со изотопен состав: ${}^{40}\text{Ar}_B = 99.60\%$, ${}^{38}\text{Ar}_B = 0.063\%$ и ${}^{36}\text{Ar}_B = 0.337\%$. Во овој случај од равенството ${}^{40}\text{Ar}^* = {}^{40}\text{Ar} - {}^{40}\text{Ar}_B$, следи

$${}^{40}\text{Ar}^* / {}^{36}\text{Ar} = {}^{40}\text{Ar} / {}^{36}\text{Ar} - {}^{40}\text{Ar}_B / {}^{36}\text{Ar} \text{ и } {}^{40}\text{Ar}^* = {}^{36}\text{Ar} [{}^{40}\text{Ar} / {}^{36}\text{Ar} - {}^{40}\text{Ar}_B / {}^{36}\text{Ar}], \text{ каде што}$$

$${}^{40}\text{Ar}_B / {}^{36}\text{Ar} = ({}^{40}\text{Ar} / {}^{36}\text{Ar})_B = \frac{99.60}{0.337}.$$

Точноста на методата за изотопното разредување е повисока кога изотопниот состав на индикаторот се разликува значително од тој на образецот. Затоа за индикатор денес се употребува аргон силно збогатен на изотопот ${}^{38}\text{Ar}$ со содржина на ${}^{38}\text{Ar} \approx 80\text{-}90\%$. Во овој случај од равенството ${}^{40}\text{Ar}^* / {}^{38}\text{Ar} = {}^{40}\text{Ar} / {}^{38}\text{Ar} - {}^{40}\text{Ar}_B / {}^{38}\text{Ar}$, следува:

$${}^{40}\text{Ar}^* = {}^{38}\text{Ar} [{}^{40}\text{Ar} / {}^{38}\text{Ar} - {}^{36}\text{Ar} / {}^{38}\text{Ar} \times ({}^{40}\text{Ar} / {}^{36}\text{Ar})_B] = {}^{38}\text{Ar} [{}^{40}\text{Ar} / {}^{38}\text{Ar} - {}^{36}\text{Ar} / {}^{38}\text{Ar} \times \frac{99.60}{0.337}]$$

По оваа метода се определува најточната количина на радиогениот ${}^{40}\text{Ar}^*$, образуван при радиоактивниот распад на ${}^{40}\text{K}$ за времето од формирањето на

минералот до денес. Определената старост по K-Ar методата, како и по други радиоактивни методи е реална кога минералот останал затворен систем од формирањето до денес, т.е. немало ниту изнесување (загуба) ниту внесување однадвор на родителските изотопи или ќерка изотопи, во случајот K или Ar.

Суштински недостаток на K – Ar методата е тоа дека Ar е благороден гас и при зголемена температура лесно дифундира и го напушта минералот. Различните минерали го задржуваат Ar до извесна гранична температура, над којашто губат дел од Ar. Тоа води до определување на пониска старост (аргонско подмладување). На пример, метаморфизамот (контактен или регионален) на карпите при високи температури и притисок може да доведе до делумна или полна загуба на Ar во минералите. За K–Ar датирање се употребуваат минерали со висока содржина на K: лискуни (биотит, мусковит, флогопит), фелдспати (K-фелдспат, плагиоклас, санидин) амфибол, пироксен. За датирање на седиментни карпи се користи минералот глауконит.

Минералите кои го задржуваат Ar до повисоки гранични температури во опаѓачки ред се: амфибол-лискуни-фелдспати. Калиумовите фелдспати губат Ar при пониски температури (200 – 100°C). Податоците за K-Ar старости од минерали со различна гранична температура дозволуваат да се идентифицират етапите на метаморфизам и степенот (температурните влијанија) и така недостатокот на методата се претвора во негова позитивна страна, носечка корисна информација за геолошките настани во даден реон. Во некои случаи минералите можат да зафатат т.н. надворешен аргон. Ова може да се случи при млади интрузии, припоени во постари карпи - домаќин, богати со K и соодветно на радиоген Ar*. Во овие случаи и при температурни влијанија, Ar дифундира од постарите кон помладите минерали, за кои се добива повисока K-Ar старост од реалната ($t_{K-Ar} > t_{реал.}$).

4.1.5.2. Примена на геохронолошката K-Ar метода за датирање на примероците од Кокино

K/Ar определбите за старост се извршени во Институтот за нуклеарни истражувања на Унгарската академија на науките (ATOMKI) во Дебрецен,

Унгарија. Подготовката на примероците од цела карпа беше направена во Геолошкиот институт на Бугарската академија на науките – БАН, а минералната сепарација во Институтот за нуклеарни истражувања во Дебрецен - Унгарија. Целата карпа и минералните одделни компоненти беа смелени во машина за смелување во Софија, Р. Бугарија. Примероците во форма на прав беа дигестирани во киселини (HF , HNO_3 и H_2SO_4) во тефлонски чашки и на крајот растворени во 0,2 М (моларни концентрации) HCl и анализирани за калиум со пламена фотометрија со користење на Na тампон и Li внатрешен стандард. Повеќето работи на интерлабораториски стандарди (Asia 1/65, LP-6, HD-B1) укажуваат точноста и повторливоста на оваа метода да биде во опсег од 2-3%.

Околу 0.5g од примерокот беше завиткан во алуминиумска фолија и бакарно сито и загреани за период од околу 24 часа на температура од 150 до 200°C во вакуум. Аргонот беше извлечен од примероците со RF фузија во Mo (молибденски) мали садови (за топење метал), во претходно загреан вакуум челичен систем. Еден стандарден ^{38}Ar беше додаден од системот на гас пипета и ослободениот гас беше исчистен со користење на Ti , SAES getters (уреди за постигнување на висок вакуум) и течно зафаќање на азот. Исчистениот Ar беше пренесен директно во масен спектрометар и изотопниот однос на Ar беше измерен во статичка форма, со користење на 15 cm радиус магнетен сектор тип на масен спектрометар изграден во Дебрецен. Детали за инструментите, применетите методи и резултатите за калибрација се опишани на друго место (Balogh, 1985; Oden et al, 1982). Атомските константи предложени од Steiger и Jager (1977) беа употребени за да се пресметаат старостите. Сите аналитички грешки претставуваат една стандардна девијација (т.е. 68% ниво на аналитичка доверба). Бидејќи аналитичките грешки се базирани на долговремената стабилност на инструментите и за отстапување – срамнување на резултатите добиени врз стандардни примероци од интерлабораториско значење, аналитичките грешки се веројатни да бидат преценети. Резултатите за определбите на староста на вулканските карпи од Кокино се прикажани во табела 13.

5. РЕЗУЛТАТИ

За анализи на примероците, како што претходно наведов, се извршени макроскопски описи и се приложени следните аналитички методи: ICP – OES, петрографска анализа извршена со микроскоп во поларизирана светлина Leica DM LSP, LA – ICP – MS и за геохронолошките анализи се користени методите Rb/Sr, Sm/Nd само за еден примерок и K/Ar.

5.1. Макроскопски опис на карпите од локалитетот Кокино

Карпите од локалитетот Кокино по боја се сиви до сиво-зеленикави, ситно порфирски и на површината изветреани, а на некои по пукнатините се одложени површински црно-кафеави Fe-Mn хидрооксиди. По макроскопски опис текстурите на карпите се масивни, а структурите се порфирски. Во примероците 9 и 14 врз свежо одрежана површина на карпите макроскопски се забележуваат структурно-текстурни различности за кои причината за сега не е утврдена.

5.2. Резултати од микроскопските испитувања на карпите од локалитетот Кокино

За оваа цел се направени десет петрографски микроскопски препарати од сите десет примероци на свежи карпи за нивните микроскопски испитувања. Микроскопските препарати се направени во посебна лабораторија за изработка на петрографски микроскопски препарати на Универзитетот по геологија „Св. Иван Рилски“ во Софија, Р. Бугарија. Микроскопските испитувања се направени на петрографски микроскоп тип Leica DM LSP кој работи со поларизирана светлина и најчесто со објективи со зголемување од 5,10 и 20 пати (X5, X10 и X20) во Геолошкиот институт – БАН во Софија, Р. Бугарија.

5.2.1. Микроскопски карактеристики на испитаните примероци

За оваа цел се испитани десет примероци од собраните дваесет.

- Во примерокот бр.1 беа одредени следните порфирски минерали: плагиоклас, плагиоклас со кородирани зрна, идиоморфно зрнест плагиоклас и наместа има и зонален плагиоклас; биотит, а некои биотити вклучуваат рудни минерали; карпата содржи и апатитски зрна; санидин; има реликти од амфибол делумно или напoлно заменет со руден прав (опацитизација); клинопироксен (делумно опацитизиран) и има рудни минерали вклучително акцесорен магнетит. Оваа карпа е формирана од високотемпературна магма и во некои плагиокласи има биотит. Основната маса на карпата е микролитска.

Структурата на карпата е порфирска, а текстурата е масивна. Карпата е трахидацит (слика 18).

- Во примерокот бр.2 беа одредени следните порфирски минерали: плагиоклас кој има алотриоморфни и идиоморфни оцртувања и едри зрна од плагиоклас од кои некои се зонални; биотит; амфибол; санидин и има рудни минерали. Се воочуваат лушпи од биотит и зрна од амфибол и од рудни минерали. Санидинот во оваа карпа е редок. Процентната застапеност на петрогените (нерудни) минерали е околу 80%.

Структурата на карпата е ситнозрнесто микролитска со микролити од плагиоклас и К-фелдспат. Карпата е трахидацит со масивна текстура, а различните по карактер плагиокласи веројатно покажуваат дека се резултат од смешување на магми.

- Примерок бр.3 има минерален состав сличен, како и кај примерокот бр.2. Во оваа карпа најмногу се појавуваат фелдспатите претставени со плагиокласи со алотриоморфни до идиоморфни зрна и наместа зонални (во помали зрна) или распаднати; биотит; амфибол; клинопироксен; рудни минерали и циркон. Биотитот и клинопироксенот се вклучени во плагиоклас. Акцесорни минерали се: рудни минерали и циркон. Основната маса е микролитска.

Структурата на карпата е порфирска, а текстурата е масивна. Карпата е трахидацит (слика 18).

- Во примерокот бр.4 беа одредени следните порфирски минерали: плагиоклас, биотит и клинопироксен. Поради брза кристализација карпата содржи сегрегации (струпувања) на плагиокласни, биотитски и клинопироксенски индивидуи. Основната маса на карпата е микролитска (слика 18).

Структурата на карпата е порфирска а текстурата масивна. Карпата е трахидацит.

- Во примерокот бр.7 беа одредени следниве порфирски минерали: биотит, санидин, алотриоморфни зрна на плагиоклас наместа распукани или здробени и црни минерали кои претставуваат рудни минерали. Разликата помеѓу овој и другите примероци од карпи е дека нема амфибол во оваа карпа. Се утврдуваат микронеурчиња пополнети со SiO_2 .

Структурата на карпата е порфирска, а текстурата е масивна. Карпата е трахидацит.

- Во примерокот бр.9 беа одредени следниве порфирски минерали: големи алотриоморфни до идиоморфни форми на зрна од плагиоклас, на места со растопени вклучувања, а има и зонален плагиоклас; биотит претставен со мали луспи и клинопироксен. Карпата има многу клинопироксен, но нема амфибол. Основната маса на карпата е микролитска.

Структурата на карпата е микролитска, а текстурата е масивна. Карпата е трахидацит.

- Во примерокот бр.12 беа одредени следниве порфирски минерали: средно големи зрна од протокластично (напукнување на минерали во магмата пред да се образувала–стврднала карпата) напукан плагиоклас со проникнување на основна маса по некои пукнатинки; биотит; амфибол и рудни минерали. Во карпата има мали миндалки исполнети со малку хлорит. Во карпата постојат вулкански меурчиња од гасови кои биле содржани во магмата. Има значителен број на миндалки со силициум диоксид (SiO_2 – халцедон).

Структурата на карпата е комбинација од порфирска и микроиндалска, а текстурата е масивна. Карпата и покрај содржината на минделки со SiO_2 , на TAS дијаграмот продолжува да припаѓа во полето на трахидацитите (слика 19).

- Во примерокот бр.14 беа одредени следниве порфирски минерали: мали зрна од плагиоклас; мали лушпи од биотит и реликти од амфибол. Црните зрна се рудни минерали.

Структурата на карпата е порфирска, а текстурата масивна. Карпата по макрохемизам не се разликува од останатите примероци, освен по слабо повишената содржина на К и е трахидацит.

- Во примерокот бр.16 беа одредени следниве порфирски минерали: средноголеми зрна на плагиокласи; мали лушпи од биотит; амфибол и кварц. Во миндалки се образувани мали кварцови кристалчиња. Црните минерални зрна се рудни минерали. Основната маса на карпата е срамнително поедрознеста од тие на другите примероци.

Структурата на карпата е порфирска и микроиндалска со ситни кварцни кристали, а текстурата е масивна. Карпата е трахидацит.

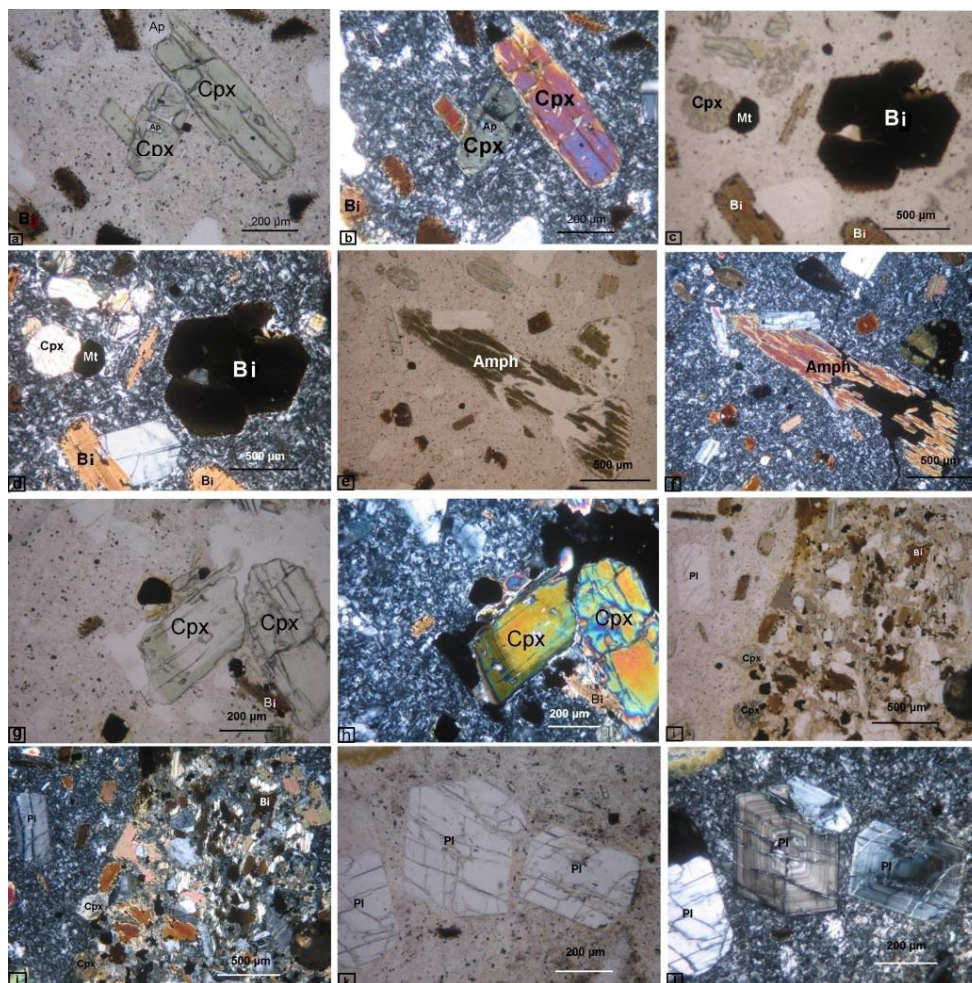
- Во примерокот бр.20 беа одредени следниве порфирски минерали: мали до средни алотриоморфни зрна од плагиоклас; амфибол и биотит.

Структурата на карпата е порфирска, а текстурата е масивна. Карпата е трахидацит.

Од испитаните десет примероци се забележува: 2 до 3 типа на плагиокласи, зрнест, зонален и едрозрнест во примероците 1, 2, и 9. Во некои примероци 3, 4 и 9 има клинопироксен, додека во сите останати има само амфибол најчесто заедно со биотит, а во примероците 4, 7 и 9 амфиболот воопшто отсутствува. Овие особини во распределбата на порфирските минерали можеби се должат на смешување на разностепено евалуирани растопи. Во иста смисла но понесигурно може да се интерпретират крајно нерамномерното распределување на апатитот во примерокот 1 и на цирконот во примерокот 3. Микроиндалната структура може да се интерпретира со

претпоставката дека раскривањата биле поблизу до палеоповршината во примероците 12 и 16.

Од микроскопските препарати се направени микроскопски фотографии на четири примероци од карпи и тоа примероците со број 1, 3, 4 и 12 кои се презентирани на слика 18. Микроскопските фотографии се направени во петрографска лабораторија по микроскопија во геолошкиот институт БАН во Софија, Р. Бугарија.



Слика 18. Микрофотографии од препаратите за вулканските карпи од Кокино

Микрофотографии од примерок бр.1 (a-f) Микролитска основна маса. Структура: порфирска, текстура: масивна. Срх – клинопироксен, Ар – апатит, Ви – биотит, Мт – магнетит, Amph - амфибол: (a) клинопироксен – (зелено) со фини кристали од апатит – (бело). //P(X10); (b) клинопироксен – (зелено) со фини кристали од апатит (бело). +P(X10); (c) биотит (со фини кристали од магнетит на периферијата), магнетит и клинопироксен. //P(X5); (d) биотит, магнетит и клинопироксен.+P(X5); (e) голем раздробен кристал од амфибол. //P(X10); (f) голем раздробен кристал од амфибол.+P(X10); Микрофотографии од примерок бр.3 (g,h) Микролитска основна маса. Структура: порфирска, текстура: масивна. Срх – зонален клинопироксен, Ви – биотит: (g) зонален клинопироксен – (големите зрна) и биотит. //P(X10); (h) зонален клинопироксен – (големите зрна) и биотит. +P(X10); Микрофотографии од примерок бр.4 (i,j) Микролитска основна маса. Структура: порфирска, текстура: масивна. Ви – биотит, Срх – клинопироксен, Пl – плагиоклас: (i) биотит, клинопироксен и плагиоклас. //P(X10); (j) биотит, клинопироксен и плагиоклас. +P(X10); Микрофотографии од примерок бр.12 (k,l) Микролитска основна маса. Структура: порфирска, текстура: масивна. Пl – плагиоклас: (k) осцилаторно зонален плагиоклас. //P(X10);(l) осцилаторно зонален плагиоклас. +P(X10)

Figure 18. Photomicrographs of thin sections from Kokino volcanics

Photomicrographs of sample No.1. (a-f) Microlithic groundmass. Structure: porphyritic, texture: massive. Cpx – clinopyroxene, Ap – apatite, Bi – biotite, Mt – magnetite, Amph – amphibole: (a) clinopyroxene - (green) with fine crystals of apatite - (white). //P (X10); (b) clinopyroxene - (green) with fine crystals of apatite - (white). +P (X10); (c) biotite (with fine crystals of magnetite at the periphery), magnetite and clinopyroxene. //P (X5); (d) biotite, magnetite and clinopyroxene. +P (X5); (e) big crushed crystal of amphibole. //P (X10); (f) big crushed crystal of amphibole. +P (X10); Photomicrographs of sample No.3. (g,h) Microlithic groundmass. Structure: porphyritic, texture: massive. Cpx – zonal clinopyroxene, Bi – biotite: (g) zonal clinopyroxene - (the large grains) and biotite. //P (X10); (h) zonal clinopyroxene (the large grains) and biotite +P (X10); Photomicrographs of sample No.4. (i,j) Microlithic groundmass. Structure: porphyritic, texture: massive. Bi – biotite, Cpx – clinopyroxene, Pl – plagioclase: (i) biotite, clinopyroxene and plagioclase. //P (X10); (j) biotite, clinopyroxene and plagioclase. +P(X10); Photomicrographs of sample No.12. (k,l) Microlithic groundmass. Structure: porphyritic, texture: massive. Pl – plagioclase: (k) oscillating zonal plagioclase //P (X10); (l) oscillating zonal plagioclase +P (X10)

5.3. Резултати од хемиските анализи извршени со методата ICP – OES

Добиените резултати од извршените хемиски (силикатни) анализи за главни оксиди со примена на ICP – OES методата се претставени поодделно во табели (табела 4 и табела 5) со содржини на определуваните елементи изразени во (g/t) за хемиските елементи (табела 4) и (wt%) за главните оксиди (табела 5).

Табела 4. Содржина на хемиски елементи

Table 4. Contents of chemical elements

Бр. на примерок/ Sample No.	Елементи (g/t) / Elements (g/t)									
	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
1	<10	<10	<10	<10	16	22	12	23	<10	55
2	<10	<10	<10	<10	15	23	10	17	<10	53
3	<10	<10	<10	<10	15	23	9	25	<10	51
4	<10	<10	<10	<10	16	23	9	19	<10	52
7	<10	<10	<10	<10	15	26	10	14	<10	54
9	<10	<10	<10	<10	15	24	9	15	<10	64
12	<10	<10	<10	<10	16	26	10	20	<10	54
14	<10	<10	<10	<10	14	24	9	16	<10	53
16	<10	<10	<10	<10	15	23	10	24	<10	53
20	<10	<10	<10	<10	15	23	9	20	<10	53

Табела 5. Содржина на главни оксиди

Table 5. Contents of Major Oxides

Бр. на примерок/ Sample No	Оксиди (%) / Oxides (%)												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ЗГЖ/ LOI	Влага/ Humidity
1	63.06	0.33	16.72	4.60	0.03	1.78	3.35	3.52	4.67	0.28	<0.05	1.40	1.08
2	63.25	0.32	16.60	4.49	0.05	2.00	3.83	3.51	4.45	0.29	<0.05	1.37	0.86
3	63.02	0.33	16.65	4.49	0.06	2.03	3.56	3.44	4.54	0.28	<0.05	1.55	0.96
4	62.43	0.32	16.77	4.61	0.03	1.87	3.41	3.50	4.76	0.29	<0.05	1.70	1.00
7	62.15	0.32	16.84	4.48	0.04	1.95	3.87	3.64	4.95	0.28	<0.05	1.12	0.81
9	61.93	0.32	16.60	4.74	0.04	2.00	3.91	3.54	4.77	0.29	<0.05	1.43	0.80
12	63.38	0.31	16.25	4.44	0.07	1.88	2.95	3.19	4.48	0.27	<0.05	1.89	1.30
14	63.38	0.32	16.38	4.58	0.04	1.99	3.55	3.44	4.57	0.27	<0.05	1.39	1.00
16	61.33	0.34	17.10	4.71	0.04	2.01	3.89	3.62	4.81	0.29	<0.05	1.58	0.87
20	62.71	0.33	16.63	4.46	0.03	2.06	3.56	3.40	4.65	0.30	<0.05	1.67	1.05

Содржините на оксидите SiO₂, K₂O и Na₂O, (K₂O+Na₂O) од сите десет испитувани примероци од карпи се употребени за TAS петролошка класификација на вулканските карпи од Кокино, откако претходно се пресметани - нормализирани на 100% безводен состав. Оваа класификација е прикажана на TAS дијаграмот за вулкански карпи Na₂O + K₂O vs silica (Le Bas et. al. 1986) која ја покажува класификацијата на вулканските карпи (слика 19).

Нормализираните вредности на оксидите SiO₂ и K₂O се употребени за K₂O vs silica дијаграмот на Pессерило and Тaуlor (1976), кој ги покажува границите на ниско – К (толеитска) серија, средно – К (калк-алкална) серија, високо – К (калк-алкална) серија и шошонитска серија (слика 20).

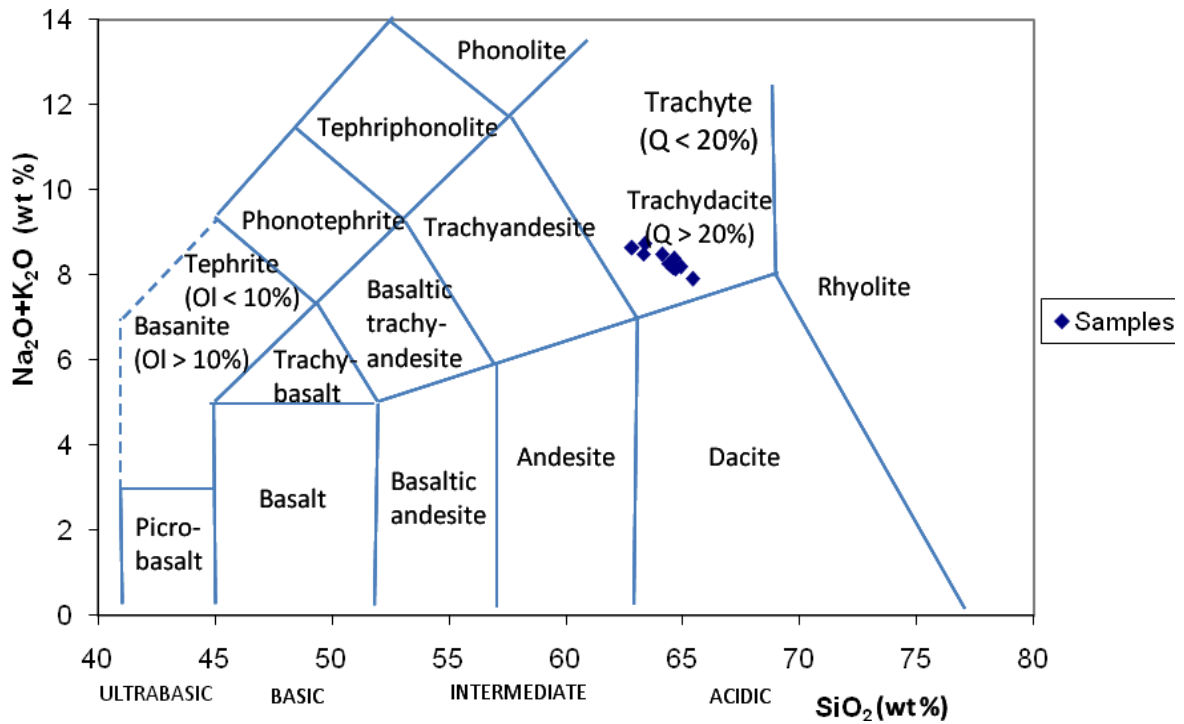
Во табела 6 се дадени нормализираните вредности на оксидите на основа на 100% безводен состав (пресметани до 100% на H₂O⁻ и CO₂⁻ слободна основа) кои се употребени за TAS дијаграмот (Na₂O + K₂O наспроти силикатите дијаграм) за класификација на вулканските карпи (le Bas et.al., 1986) и за K₂O наспроти SiO₂, дијаграмот на Pессерило and Тaуlor (1976).

Табела 6. Нормализирани оксиди

Table 6. Normalized oxides

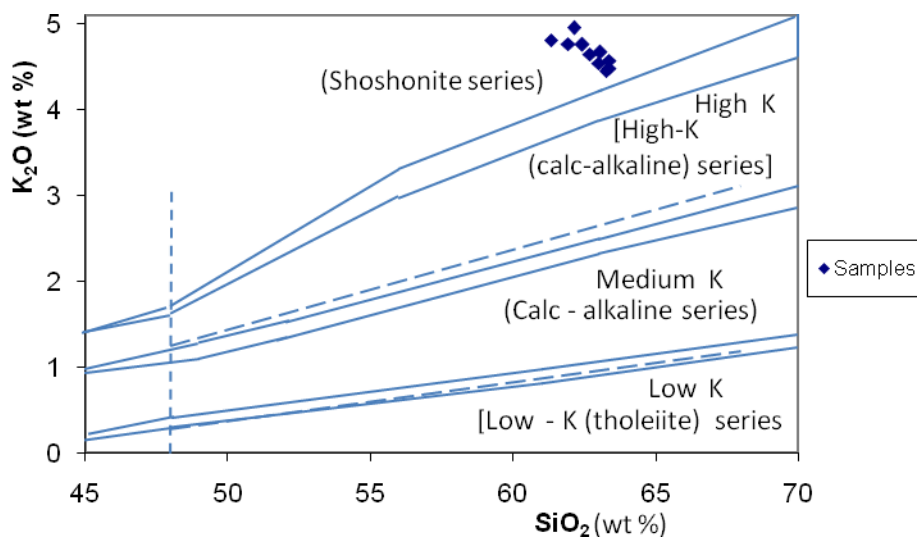
Бр. на примерок/ Sample No.	Нормализирани оксиди/ Normalized Oxides			
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O + K ₂ O
1	64.62	3.61	4.78	8.39
2	64.66	3.59	4.55	8.14
3	64.60	3.53	4.65	8.18
4	64.12	3.59	4.89	8.48
7	63.35	3.71	5.02	8.73
9	63.31	3.62	4.88	8.50
12	65.40	3.29	4.62	7.91
14	64.89	3.52	4.68	8.20
16	62.83	3.71	4.93	8.64
20	64.41	3.49	4.78	8.27

Резултатите од хемиските анализи за главните елементи и оксиди се прикажани на сликите 19 и 20. Согласно со TAS (Na₂O+K₂O vs SiO₂) класификациониот дијаграм на Le Bas и соработниците (1986) (слика 19), сите анализирани карпи, по пресметувањето на главните оксиди на 100% безводна основа, спаѓаат во полето на трахидацити. Нивните припаѓања на K₂O vs SiO₂ дијаграмот на Ресерילו and Taylor (1976), (слика 20) покажуваат дека карпите се однесуваат на шошонитската серија.



Слика 19. TAS ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ vs SiO_2) класификационен дијаграм за вулканските карпи од Кокино (Le Bas et al.,1986)

Figure 19. TAS ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ vs SiO_2) classification diagram for the volcanic rocks of Kokino (Le Bas et al.,1986)



Слика 20. K_2O vs SiO_2 дијаграм на (Peccerilo and Taylor, 1976); серијални гранични линии по различни автори (Rollinson, R. H, 1993)

Figure 20. K_2O vs SiO_2 diagram (Peccerilo and Taylor, 1976); series boundary lines after different authors of (Rollinson, R. H,1993)

5.4. Резултати од анализите за елементи во траги и ретки земји извршени со методата LA – ICP – MS

Добиените резултати од извршените анализи за елементи во траги и ретки земји со примена на методата LA – ICP – MS се претставени одделно во табела 7 со концентрации за определуваните елементи изразени во ($\mu\text{g/g}$).

Табела 7. Содржина на елементи во траги и ретки земји

Table 7. Contents of trace elements and REE

Елементи/ Elements		Прим.1 Samp.1	Прим.2 Samp.2	Прим.3 Samp.3	Прим.4 Samp.4	Прим.7 Samp.7	Прим.9 Samp.9	Прим.12 Samp.12	Прим.14 Samp.14	Прим.16 Samp.16	Прим.20 Samp.20
Sc	$\mu\text{g/g}$	15.20	18.83	12.55	12.77	12.46	13.86	13.85	12.74	13.59	10.94
V	$\mu\text{g/g}$	101	106	94	93	93	103	105	99	100	91
Cr	$\mu\text{g/g}$	68	60	42	45	40	38.87	46.68	43.56	37.33	42.06
Co	$\mu\text{g/g}$	10.29	10.38	9.55	9.81	9.99	9.47	9.35	10.09	9.66	9.44
Ni	$\mu\text{g/g}$	28.83	25.87	16.27	19.64	16.60	17.94	17.27	16.75	17.08	<15.80
Cu	$\mu\text{g/g}$	410	362	34	26	54	74.53	72.36	90.88	33.12	60.59
Zn	$\mu\text{g/g}$	56	72	55	58	54	58.08	55.64	63.53	48.80	55.34
Rb	$\mu\text{g/g}$	218	199	207	207	215	202	214	214	208	212
Sr	$\mu\text{g/g}$	779	755	789	752	785	757	746	799	780	780
Y	$\mu\text{g/g}$	21	20	18	22	19	19.14	19.19	18.17	22.50	18.49
Zr	$\mu\text{g/g}$	224	238	204	207	201	219	206	203	218	195
Nb	$\mu\text{g/g}$	15.05	13.95	13.85	14.42	14.72	14.50	14.48	14.47	14.55	14.51
Ag	$\mu\text{g/g}$	<0.79	3.50	<0.97	<0.73	1.13	<0.86	<0.79	2.17	1.66	2.10
Cs	$\mu\text{g/g}$	3.93	3.38	4.30	4.47	4.36	4.27	4.21	4.73	4.12	4.44
Ba	$\mu\text{g/g}$	1922	1707	1956	1755	1825	1764	2014	2006	1740	1859
La	$\mu\text{g/g}$	60	53	53	54	57	56.21	56.85	53.43	56.34	58.44
Ce	$\mu\text{g/g}$	110	103	101	103	110	106	101	99	101	109
Pr	$\mu\text{g/g}$	12	11	11	11	12	11.37	11.51	10.71	11.30	11.64
Nd	$\mu\text{g/g}$	46	42	42	43	43	42.05	42.10	40.93	41.88	43.75
Sm	$\mu\text{g/g}$	8.18	8.03	7.03	7.75	7.36	6.85	7.09	6.67	6.96	6.75
Eu	$\mu\text{g/g}$	1.77	1.52	1.64	1.58	1.66	1.43	1.51	1.43	1.65	1.58
Gd	$\mu\text{g/g}$	5.61	6.40	5.76	6.03	5.83	5.46	5.87	5.46	5.62	5.57
Tb	$\mu\text{g/g}$	0.86	0.81	0.69	0.77	0.71	0.73	0.65	0.61	0.69	0.69
Dy	$\mu\text{g/g}$	3.75	3.84	4.06	4.16	4.13	4.06	3.81	3.21	4.04	3.86
Ho	$\mu\text{g/g}$	0.71	0.87	0.61	0.84	0.68	0.73	0.63	0.59	0.72	0.80
Er	$\mu\text{g/g}$	1.92	2.32	2.09	2.11	1.90	1.96	1.99	1.83	2.20	1.88
Tm	$\mu\text{g/g}$	0.25	0.27	0.22	0.33	0.23	0.34	0.24	0.25	0.29	0.24
Yb	$\mu\text{g/g}$	2.09	1.99	1.88	2.37	1.70	2.17	1.72	1.64	2.08	1.78
Lu	$\mu\text{g/g}$	0.24	0.27	0.25	0.28	0.27	0.30	0.27	0.27	0.32	0.26
Hf	$\mu\text{g/g}$	6.36	6.68	5.75	5.69	5.94	6.49	5.74	5.74	5.65	5.94
Ta	$\mu\text{g/g}$	1.54	1.55	1.43	1.58	1.66	1.42	1.63	1.51	1.32	1.59
Au	$\mu\text{g/g}$	<0.2	<0.5	<0.17	<0.27	0.30	<0.19	<0.29	<0.25	<0.17	<0.29
Pb	$\mu\text{g/g}$	76	69	70	79	78	66.98	75.34	82.62	64.05	79.83
Th	$\mu\text{g/g}$	40	39	38	38	40	39.10	37.79	38.49	37.67	39.86
U	$\mu\text{g/g}$	7.4	6.7	7.8	8.0	7.7	8.16	7.43	8.43	7.69	7.85

Во табела 8 се дадени вредностите за нормализација на елементите во траги по примитивна мантија.

Табела 8. Вредности за нормализација на елементите во траги по примитивна мантија

Table 8. Primitive mantle normalizing values for trace elements

Елементи/Elements	Вредности за нормализација по примитивна мантија/ Primitive mantle normalizing values
Cs	0.032 ppm
Rb	0.635 ppm
Ba	6.989 ppm
Th	0.085 ppm
U	0.021 ppm
Nb	0.713 ppm
Ta	0.041 ppm
K	250 %
La	0.687 ppm
Ce	1.775 ppm
Pb	0.185 ppm
Pr	0.276 ppm
Sr	21.1 ppm
P	95 %
Nd	1.345 ppm
Zr	11.2 ppm
Hf	0.309 ppm
Sm	0.444 ppm
Eu	0.168 ppm
Ti	1300 %
Gd	0.569 ppm
Tb	0.108 ppm
Dy	0.737 ppm
Y	4.55 ppm
Ho	0.164 ppm
Er	0.48 ppm
Tm	0.074 ppm
Yb	0.493 ppm
Lu	0.074 ppm

Во табела 9 се прикажани нормализираните вредности по примитивна мантија за елементите во траги, а на слика 21а е прикажан спајдер дијаграмот за елементите во траги.

Табела 9. Елементи во траги нормализирани по вредностите на примитивна мантија употребени на спајдер-дијаграмот

Table 9. Trace elements normalized with primitive mantle values used in the spider diagram

Елементи во траги/ Trace elements	Прим.1 Samp.1	Прим.2 Samp.2	Прим.3 Samp.3	Прим.4 Samp.4	Прим.7 Samp.7	Прим.9 Samp.9	Прим.12 Samp.12	Прим.14 Samp.14	Прим.16 Samp.16	Прим.20 Samp.20
Cs	123	588	392	399	136	133	132	148	129	139
Rb	343	313	326	326	339	318	337	337	328	334
Ba	275	244	280	251	261	250	288	287	249	266
Th	471	459	441	447	471	460	445	453	443	469
U	352	319	371	381	367	389	354	401	366	374
Nb	21	20	19	20	21	20	20	20	16	20
Ta	34	38	35	39	40	35	40	37	32	39
K	155	148	151	158	164	158	149	152	160	154
La	87	77	77	79	83	82	83	78	82	85
Ce	62	58	57	58	62	60	57	56	57	61
Pb	411	373	378	427	422	362	407	447	346	432
Pr	43	40	40	40	43	41	42	39	41	42
Sr	36.9	35.8	37.4	35.6	37.2	35.9	35.4	37.9	37.0	37.0
P	12.9	13.3	12.9	13.3	12.9	13.3	12.4	12.4	13.3	13.8
Nd	34.0	31.0	31.0	31.8	31.8	31.1	31.1	30.2	30.9	32.3
Zr	20.0	21.3	18.2	18.5	17.9	19.6	18.4	18.1	19.5	17.4
Hf	20.58	21.62	18.61	18.41	19.22	21.00	18.58	18.58	18.28	19.22
Sm	18.4	18.1	15.8	17.5	16.6	15.4	16.0	15.0	15.7	15.2
Eu	10.54	9.05	9.76	9.40	9.88	8.51	8.99	8.51	9.82	9.40
Ti	1.52	1.48	1.52	1.48	1.48	1.48	1.43	1.48	1.57	1.52
Gd	9.41	10.74	9.66	10.12	9.78	9.16	9.85	9.16	9.43	9.35
Tb	7.96	7.50	6.39	7.13	6.57	6.76	6.02	5.65	6.39	6.39
Dy	5.09	5.21	5.51	5.64	5.60	5.51	5.17	4.36	5.48	5.24
Y	4.62	4.40	3.96	4.84	4.18	4.21	4.22	3.99	4.95	4.06
Ho	4.33	5.30	3.72	5.12	4.15	4.45	3.84	3.60	4.39	4.88
Er	4.00	4.83	4.35	4.40	3.96	4.08	4.15	3.81	4.58	3.92
Tm	3.38	3.65	2.97	4.46	3.11	4.59	3.24	3.38	3.92	3.24
Yb	4.24	4.04	3.81	4.81	3.45	4.40	3.49	3.33	4.22	3.61
Lu	3.24	3.65	3.38	3.78	3.65	4.05	3.65	3.65	4.32	3.51

REE кои се употребени за нормализација на нивните вредности по C1 хондрит за спајдер дијаграмот се прикажани во табела 7, а во табелата 10 се прикажани вредностите по C1 хондрит (Sun, S.-S. & McDonough, W.F., 1989) за нормализација на REE употребени за спајдер дијаграмот.

Табела 10. Вредности по C1 хондрит употребени за нормализација на REE (концентрации во ppm), (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989)

Table 10. C1 chondrite values used in normalizing REE (concentrations in ppm), (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989)

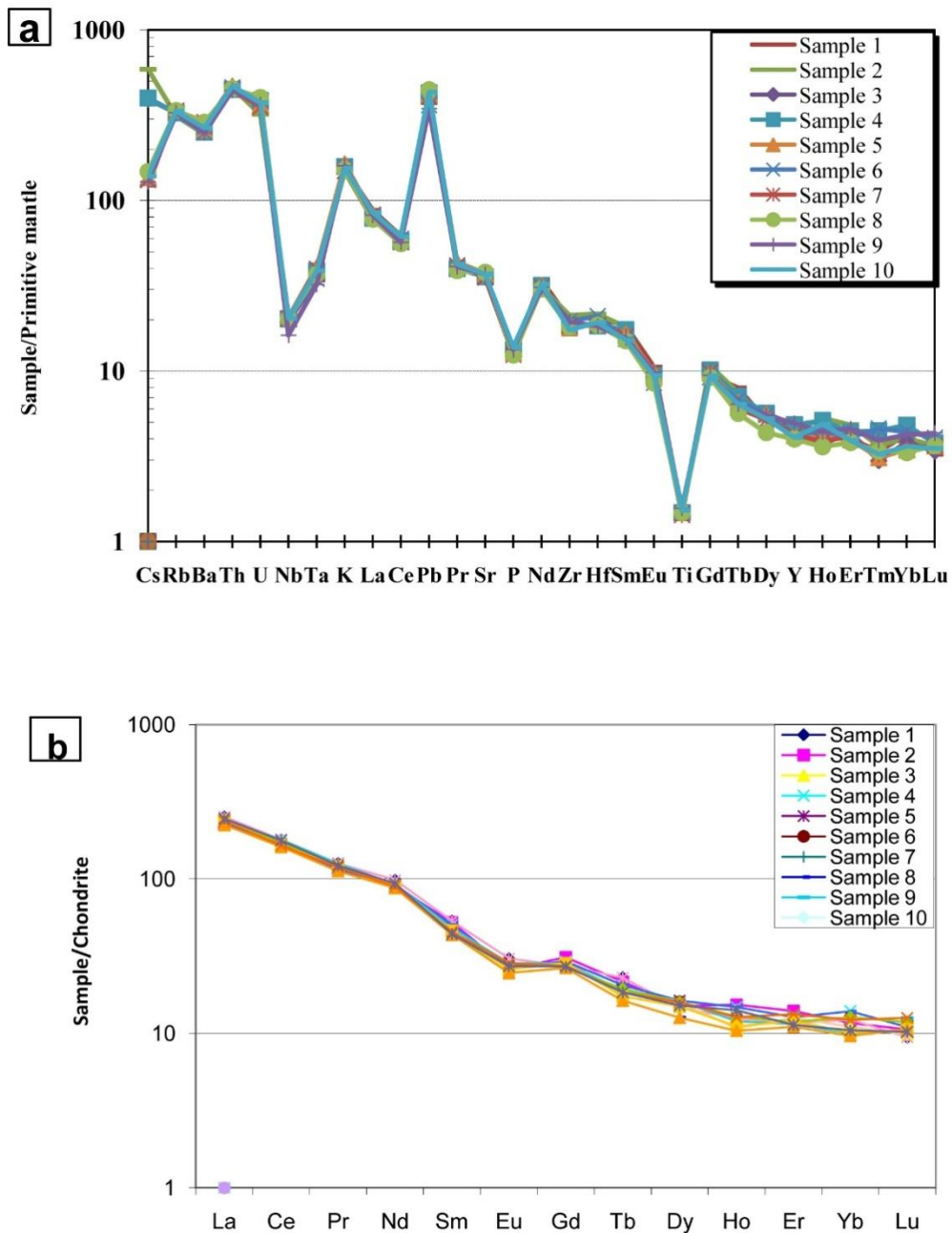
Елементи на ретки земји/REE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
C1 хондрит вредности, ppm/ C1-Chondrite values, ppm	0.237	0.612	0.095	0.467	0.153	0.058	0.2055	0.374	0.254	0.0566	0.1655	0.17	0.0254

Вредностите на REE нормализирани по C1 хондрит (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989) се употребени во спајдер дијаграмот. Во табела 11 се прикажани вредностите на REE нормализирани по C1 хондрит (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989) кои се употребени во спајдер дијаграмот и на слика 21b е прикажан спајдер дијаграмот за моделите на дистрибуција на REE нормализирани по вредностите на C1 хондрит.

Табела 11. Вредности на REE нормализирани по C1 хондрит (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989) употребени во спајдер дијаграмот

Table 11. REE values normalized with C1 chondrite (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989), used in the spider diagram

Елементи на ретки земји/REE	При.1 Sam.1	При.2 Sam.2	При.3 Sam.3	При.4 Sam.4	При.7 Sam.7	При.9 Sam.9	При.12 Sam.12	При.14 Sam.14	При.16 Sam.16	При.20 Sam.20
La	253.16	223.63	223.63	227.85	240.51	237.17	239.87	225.44	237.72	246.58
Ce	179.74	168.30	165.03	168.30	179.74	173.20	165.03	161.76	165.03	178.10
Pr	126.32	115.79	115.79	115.79	126.32	119.68	121.16	112.74	118.95	122.53
Nd	98.50	89.94	89.94	92.08	92.08	90.04	90.15	87.64	89.68	93.68
Sm	53.46	52.48	45.93	50.65	48.10	44.77	46.34	43.59	45.49	44.12
Eu	30.52	26.21	28.28	27.24	28.62	24.66	26.03	24.66	28.45	27.24
Gd	27.30	31.14	28.03	29.34	28.37	26.57	28.56	26.57	27.35	27.10
Tb	22.99	21.66	18.45	20.59	18.98	19.52	17.38	16.31	18.45	18.45
Dy	14.76	15.12	15.98	16.38	16.26	15.98	15.00	12.64	15.91	15.20
Ho	12.54	15.37	10.78	14.84	12.01	12.90	11.13	10.42	12.72	14.13
Er	11.60	14.02	12.63	12.75	11.48	11.84	12.02	11.06	13.29	11.36
Yb	12.29	11.71	11.06	13.94	10.00	12.76	10.12	9.65	12.24	10.47
Lu	9.45	10.63	9.84	11.02	10.63	11.81	10.63	10.63	12.60	10.24



Слика 21. Спајдер-дијаграми на дистрибуцијата на елементите во траги: модели нормализирани по примитивна мантија (горе - a) и модели на дистрибуција на REE нормализирани по C1 хондрит (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989), (долу - b)

Figure 21. Spider diagrams of trace elements distribution: primitive mantle normalized patterns (top - a) and REE distribution patterns normalized to C1 chondrite (Sun, S.-S.& McDonough, W.F., 1989), (bottom - b)

Моделите на дијаграмот за елементите во траги нормализирани по примитивна мантија за карпите од Кокино (слика 21a) покажува високо зголемување во литофилните елементи со големи јони (LILE) и прогресивно смалување од катјоните со високо енергетско поле (HFS) до Fe-Mg елементите со минимум на Ti, P и Nb содржините, типично за субдукционо-сродните магми.

Моделите на дијаграмот за елементите на ретки земји - REE (слика 21b) постепено опаѓаат од лесните REE (LREE) кон тешките REE (HREE) со мала негативна аномалија на Eu.

5.5. Резултати од геохронолошките анализи за изотопен состав Rb-Sr и Sm-Nd

Два примерока од карпите со бр.1 и бр.16 беа анализирани за изотопен состав $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а примерокот бр.16 беше анализиран и за изотопен состав $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ во Институтот за геохемија и петрологија во градот Цирих во Швајцарија и резултатите од анализите се прикажани во табела 12.

Табела 12. Sr и Nd изотопни податоци за примероците 1 и 16 од Кокино. Показателите по $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ се пресметани со користење на содржините на Rb и Sr од LA-ICP-MS анализите и дистрибуцијата-распределбата на изотопите ^{87}Rb , ^{86}Sr , ^{147}Sm и ^{144}Nd

Table 12. Sr and Nd isotope data for the samples No.1 and 16 from Kokino. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios are calculated using the Rb and Sr contents from LA-ICP-MS analyses and the distribution of the isotopes ^{87}Rb , ^{86}Sr , ^{147}Sm and ^{144}Nd

Бр. на проба/ Sample No.	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ грешка/ 2σ error	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ за 30 м. г./ $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ for 30 Ma	Sm, ppm	Nd, ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ грешка/ 2σ error	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ за 30 мил. г./ $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ for 30 Ma
1	214	798	0.7585	0.710244	0.000027	0.709921						
16	210	776	0.7623	0.710374	0.000008	0.710049	7.30	42.1	0.1093	0.512212	0.000011	0.512191

Измерените и коригирани по старост Sr и Nd изотопни состави за два анализирани примероци со бр.1 и бр.16 се наведени во табела 12. Почетните изотопни односи на Sr се движат помеѓу 0.709921 за примерокот бр.1 и 0.710049 за примерокот бр.16. Вредностите истакнуваат дека растопите се со значителни примеси на материјал од кората.

Измерените Sm и Nd изотопни односи за анализираниот примерок бр.16 не беа зададени како цел на испитување за овој магистерски труд од страна на менторот, но истите беа одредени во лабораторијата во Цирих и ќе претставуваат предмет на некое понатамошно мое научно истражување.

5.6. Резултати од геохронолошките K/Ar анализи за одредување староста на карпите

Две фенокристални фракции од примерокот бр.1 се датирани со геохронолошката K/Ar метода за одредување староста на карпите.

Определувањата на староста на карпите по геохронолошката K/Ar метода дадоа старост на карпите од 30.6 ± 2.1 Ma со датирање на K-фелдспат и 31.3 ± 1.3 Ma со датирање на биотит, покажувајќи дека староста на испитуваните карпи е од ран олигоцен (табела 13).

Табела 13. K/Ar геохронолошки анализи за две минерални фракции од примерок бр.1

Table 13. K/Ar geochronological analyses of two mineral fractions from the sample No.1

Минерал/Mineral	K %	40Ar (rad)		Старост $\pm \sigma$ /Age $\pm \sigma$ Милиони год./Ma
		ccSTP/g	%	
Фелдспати/Feldspars, $d < 2.64 \text{ g/cm}^3$	1.412	1.412×10^{-6}	22.3	30.6 ± 2.1
Биотит/Biotite	7.024	8.617×10^{-6}	58.2	31.3 ± 1.3

6. ДИСКУСИЈА И ЗАКЛУЧОК

Вулканските карпи од локалитетот Кокино во Р. Македонија биле формирани пред околу 31 милиони години, во врска со вулканската активност во Кратовско-злетовската област. Карпите на локалитетот Кокино формираат рид кој е карактеризиран како вулкански нек (Милевски, 2010).

Со извршените микроскопски испитувања на препаратите и анализите за главните оксиди се утврди дека карпите од локалитетот Кокино се калиумски трахидацити, по TAS класификацијата за вулкански карпи на Le Bas и соработниците (1986) и се однесуваат кон шошонитска серија на Pессерило и Taylor (1976).

Дистрибуцијата на елементите во траги нормализирани по вредностите за примитивна мантија (слика 21) покажува типично субдукционо подредување. Малата негативна аномалија за Eu претпоставува некое фракционирање на плагиокласот односно разделување на плагиокласот на минерални фракции уште за времето на кристализацијата на магмата.

Геохронолошките податоци за изотопниот состав $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ укажуваат на значително учество на материјалот од кората во растопите на вулканските карпи од Кокино или растопување на метасоматизираната мантија.

Согласно со изложеното испитување локалитетот Кокино се оцртува како модел за петролошко карактеризирање на секое вулканско тело и може да се употребува при подготовка на научен водител за екскурзии во регионот на палеоопсерваторијата Кокино.

7. КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

Allergè, J., C. (2008). Isotope Geology. Institut de Phisique du Globe de Paris and Université Denis Diderot, 512 pp.

Амов, Б. (2006). Изотопна Геология. СУ „Св. Климент Охридски“, Специалност Геология, София, Р. България: Книга, 56.

Арсовски, М. (1997). Тектоника на Македонија. Рударско-геолошки факултет-Штип, 306.

Арсовски, М. и Петковски, Р.(1975). *Geologica Macedonica*, 49.

Банушев, Б. (2006). Практическа Петрография. Университет "Св. Иван Рилски" - София, Р. България: Книга, 324.

Baric, T. (1967). *Microfiziografije petrogenih minerala*. Skoljska kniga, Zagreb – Hrvatska, 235.

Боев, Б. и Лепиткова, С. (1990-91). Petrological characteristics of the volcanic rocks from the vicinity of Alshar. *Geologica Macedonica*, 5, Nr. 1, p. 15-30.

Boev, B., Serafimovski, T., and Lepitkova, S. (1992). Intrusive rocks with Tertiary age from the vicinity of Tursko Rudare–Pantelej. *Geologica Macedonica*. Т.6, Nr.1, p.15-22.

Боев, Б. и Стојанов, Р. (1994). Петрографија. Рударско-геолошки факултет – Штип, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје, Р. Македонија: книга, 170.

Боев, Б. и Серафимовски, Т. (1998). Основи на минералологија. Рударско-геолошки факултет – Штип, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје, Р. Македонија: интерна скрипта, 132.

Boev, B., and Yanev, Y. (2001). Tertiary magmatism within the Republic of Macedonia: a review, *Acta Volcanologica – Journal of the National Volcanic Group of Italy*: Vol. 13 (1-2), 57-71.

Боев, Б. и Лепиткова, С. (2002). Геохемија на средината. Рударско-геолошки факултет – Штип, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје, Р. Македонија: книга, 251.

Боев, Б. и Лепиткова, С. (2008). Архитектонско-градежен камен - прв дел. Факултет за рударство, геологија и политехника, Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип, Р. Македонија: книга, 149.

Boillot, G. Geology of the continental margins. Université Pierre et Marrie Curie, Paris, Book, 112 pp.

Volcevska, B., and Voigt, H., J. (2011), Kokino Archaeological Site and Megalithic Observatory. Geological Heritage, World Heritage Studies., 15.

Gill, R. (2010) Igneous rocks and processes, a practical guide. Royal Holloway University of London – UK, 472 pp.

Гроздев, Й., В. (2014). Изотопно-геохимична и геохроноложка характеристика на Терциерниот магматизъм в Кюстендилскиот район (България) и областа Кратово (Македонија). Българска академия на науките – Геологически институт Страшимир Димитров - София, Р. България, Докторска дисертација, 238.

Guatam, S. (2014). Petrology Principles and Practice. American University of Sharjah – UAE, 306 pp.

Dickin. P., A. (2005), Radiogenic Isotope Geology. Second Edition. School of Geography and Earth Sciences, Mc Master University Hamilton – Ontario, 488 pp.

Dimitrievic, M. (1974). Geologica Macedonica, 119-153.

Иванов, Т. (1966), Металогенија Вардарске зоне. VI Sav. T.II, Охрид.

Kabata-Pendias, A. (1992). Trace elements in soils and plants. Third edition, Poland, Book, 432 pp.

Kabata-Pendias, A. and Mukherjee. B., A. (2007). Trace elements from Soils to Human. Univeristy of Helsinki, Finland, Book, 519.

Каменов, Б. (2003). Магматична Петрологија. Универзитет „Св. Климент Охридски“ – София, Р. България: Книга, 872.

Kehew, E., Alan. (2009). *Geology for engineers and environmental scientists*, University of West Michigan, USA: Book, 745 pp.

Костов, И. (1973). *Минералогия*. Универзитет „Св. Иван Рилски“ - Софија, Р. Бугарија: Книга, 673.

Kostov, I. and Breskovska, V. (1989). *Minerals, Crystal Chemistry and Classification*. Univeristy “St. Kliment Ohridski” – Sofia, Bulgaria: Book, 211 pp.

Костов, И. (1993). *Минералогия*. Универзитет "Св. Иван Рилски" - Софија, Р. Бугарија: Книга, 734.

Kostov, I. and Kostov, R. (1999). *Crystal Habits of Minerals*. Bulgarian Academic Monographs, Prof. Marin Drinov Academic Publishing House: Book, 415 pp.

Костов, Р (2000). *Основи на Минералогията*. Универзитет „Св. Иван Рилски“ - Софија, Р. Бугарија: Книга, 293.

Маринов, Т. (1989). *Петрографија*. Државно издателство “ТЕХНИКА” - Софија, Р. Бугарија: Книга, 300.

Milevski, I. (2010). *Geomorphological Characteristics of Kratovo - Zletovo Paleovolcanic area*. Scientific Annals, Aristotle University of Thessaloniki, 99, 475-482.

Мирчовски, В. (1999). *Методи на петролошки испитувања*. Рударско-геолошки факултет – Штип, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје, Р. Македонија: интерна скрипта, 152.

Rollinson, R., H. (1993). *Using of Geochemical Data*. Pearson Education Limited – England, 380 pp.

Серафимовски, Т. (1993). *Структурно-металогенетски карактеристики на зоната Леце-Халкидик: типови на наоѓалишта и дистрибуција*. Рударско-геолошки факултет – Штип, Р. Македонија, 2, 328.

Серафимовски, Т. (2002). *Инструментални методи*. Рударско-геолошки факултет – Штип, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје, Р. Македонија: книга, 434.

Spasovski, O. (2013). Physical-mechanical and mineralogical-petrographical characteristics of the diabases at the locality "Kosharska reka" (Vardar zone, R. Macedonia) as basis for the use of the diabases for construction stones. *Geologica Macedonica*, Vol.27, p. 65-75.

Stefanova, V., Serafimovski, T., and Nedelkov, R. (2007), Mineralogical and chemical characteristics of the most important minerals in the volcanic rocks of the Kratovo-Zletovo volcanic area. *Geologica Macedonica*, Vol. 21 p. 1-10.

Токмакчиева, М. (1995). Минералогија. Универзитет „Св. Иван Рилски“ - Софија, Р. Българија: Книга, 308.

Frost. B., R. and Frost C., D. (2014). *Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology*. University of Wyoming, 304 pp.

Harkovska, A., Yanev, Y., and Marchev, P. (1989). General features of the Paleogene orogenic magmatism in Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 19/1, 37-72.

Cenev, G. (2006). *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*. No.80, 313-317.

Саше Митрев

**ПЕТРОЛОШКИ И ВУЛКАНОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА КАРПИТЕ ОД
ЛОКАЛИТЕТОТ КОКИНО**

УНИВЕРЗИТЕТ „Гоце Делчев” – ШТИП