

МАКЕДОНСКО ГЕОЛОШКО ДРУШТВО

ВТОР КОНГРЕС

на

Геолозите на Република Македонија

ЗБОРНИК НА ТРУДОВИ



Уредници:

Јовановски, М. & Боев, Б

Крушево, 2012

*Посебно издание на
Geologica Macedonica, № 3*

МАКЕДОНСКО ГЕОЛОШКО ДРУШТВО

**ВТОР КОНГРЕС
на
Геолозите на Република Македонија**

ЗБОРНИК НА ТРУДОВИ

Уредници:
Јовановски, М. & Боев, Б.

Крушево, 2012

Издавач: Македонско геолошко друштво

Главни и одговорни уредници: Проф. д-р Милорад Јовановски и
Проф. д-р Блажо Боев

Уреднички одбор: Проф. д-р Блажо Боев, Проф. д-р Тодор
Серафимовски, Проф. д-р Милорад Јовановски,
Проф. д-р Никола Думурџанов, Доц. д-р Горан Тасев и
м-р Игор Пешевски

Технички уредник: м-р Игор Пешевски

Лектура: Благоја Богатиноски

Печатање: Печатница "2-ри Август С"-Штип

Тираж: 300 примероци

Организационен одбор на Вшорнои Конгрес на Геолозије на Република Македонија

Преиседаиел: Проф. д-р Милорад Јовановски
Секретар: м-р Златко Илијовски

Технички
секретар: м-р Игор Пешевски

Членови: Проф. д-р Блажо Боев
Проф. д-р Тодор Серафимовски
Проф. д-р Соња Лепиткова
Проф. д-р Борче Андреевски
Проф. д-р Тодор Делипетров
Проф. д-р Марин Александров
Проф. д-р Орце Спасовски
Проф. д-р Војо Мирчовски
Проф. д-р Гоше Петров
Доц. д-р Горан Тасев
м-р Коста Јованов
м-р Игор Пешевски
Флорент Чиче
Ванчо Ангелов
Кирил Филев

Финансиска иодришка:

ДПТУ "Бучим" ДООЕЛ-Радовиш
Кожувчанка ДОО -Кавадарци
Македонска Авторска Агенција ДОО-Скопје
Авто-искра ДООЕЛ-Скопје
Хидроинженеринг ДООЕЛ-Битола
Градежен Институт Македонија-Скопје
Градежен факултет-Скопје
Рудници за олово и цинк "Сага", М. Каменица
Геохидроинженеринг-Скопје
Геохидроинженеринг-консалтинг ДООЕЛ-Тетово
Геинг-Скопје

ПРЕДГОВОР

Геолошката наука на територијата на Република Македонија има долга традиција, а е поврзана пред се со рударската активност. Познати се локалитети каде се најдени монети од бакарната и бронзената доба. Сочувани се траги на експлоатација на злато од речниот нанос на Коњска Река-Гевгелиско и на други места, од времето на Александар Македонски. Во источна Македонија рударењето било интензивно за римско време.

Први геолошки податоци на научна основа за територијата на Македонија се јавуваат во првата половина на XIX век, а првите печатени геолошки трудови за нашите простори се среќаваат кај А.Буче (1828-1870) и Виксенел (1842). Од крајот на XIX век па се до денес во зависност од интензитетот на истражувањата напишани се голем број на трудови од сите области на геологијата.

Активностите на стручните лица од областа на геологијата се изведуваат преку Македонското Геолошко Друштво кое е формирано во 1952 година.

Во 2008 година се одржа Првиот Конгрес на Геолозите на Република Македонија од кој излезе зборник со преку 50 научни трудови од кои добар дел беа подготвени од меѓународни тимови.

Во периодот помеѓу 2008 и 2012 година во нашата земја се изведоа голем број на активности во сите полиња на геологијата. Особено важни да се споменат се интензивните истражувања на металични и неметалични минерални сировини, регионалните, геохемиските и инженерско-геолошките, итн.

Вториот Конгрес на Геолозите на Република Македонија претставува сублимат на научните сознанија базирани на споменатите геолошки истражувања и испитувања кои се одвиваа на територијата на нашата земја во периодот од 2008-2012 година. Исто така, на конгресот е презентирани и дел од работата на колеги геолози од соседните земји, така да и овој пат со задоволство може да констатираме дека конгресот има меѓународен карактер.

PREFACE

Geological science on the territory of Republic of Macedonia has long tradition, and is mainly connected to the mining activities. There are numerous localities where coins from copper and bronze age are found. Traces from exploitation of gold in the river Konjska-Gevgelija and other places are known, in the time of Alexander the Great. In eastern Macedonia the mining was very intensive during the Roman period.

First scientific geological data for the territory of Macedonia are found in the first half of XIX century, and the first printed papers for our region are found at A.Bue (1828-1870) and Viksenel (1842). From the end of XIX century until today, depending on the intensity of the investigations numerous publications are presented in all fields of geology.

The activities of geological scientists are performed in the frame of the Macedonian Geological Society which is formed in 1952.

In 2008 the First Congress of Geologists of Macedonia was held. Proceedings with over 50 papers were published. Numerous papers were prepared by international teams.

In the period between 2008 and 2012 investigations in all fields of geology were performed. Especially important to mention are the investigations of metallic and non-metallic mineral resources, regional, geochemical, engineering-geological, etc.

The Second Congress of Geologists of Republic Macedonia presents sublimates of scientific knowledge based on the mentioned geological investigations which were conducted in the period 2008-2012. Also, the congress presents part of the work of colleagues from neighboring countries, so with great pleasure we can once again confirm its international character.

**Претседател
на организационен одбор**

**President
of organizing committee**

Проф. д-р Милорад Јовановски

ПРИМЕНА НА ЕЛЕКТРОНСКАТА МИКРОАНАЛИЗА ВО АНАЛИЗА НА ПРИМЕРОЦИ ОД КУЛТУРНОТО НАСЛЕДСТВО

Блажо Боев¹

¹Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип
Гоце Делчев бр.89, Штип, Република Македонија, blazo.boev@ugd.edu.mk

Апстракт

Во овој труд се прикажани резултати од истражувањата на примероци земени од културното наследство на Република Македонија (материјали вградени во фрески) со примена на методата на електронската микроанализа. Добиените информации укажуваат на големата применливост на оваа метода во определувањето на составот на материјалите кои се вградени во спомениците на културата како значаен дел од културното наследство. Треба да се спомене дека е ова недеструктивна метода и дека работи со примероци кои се минимални по својата количина.

Клучни зборови: електронска микроанализа, културно наследство

ВОВЕД

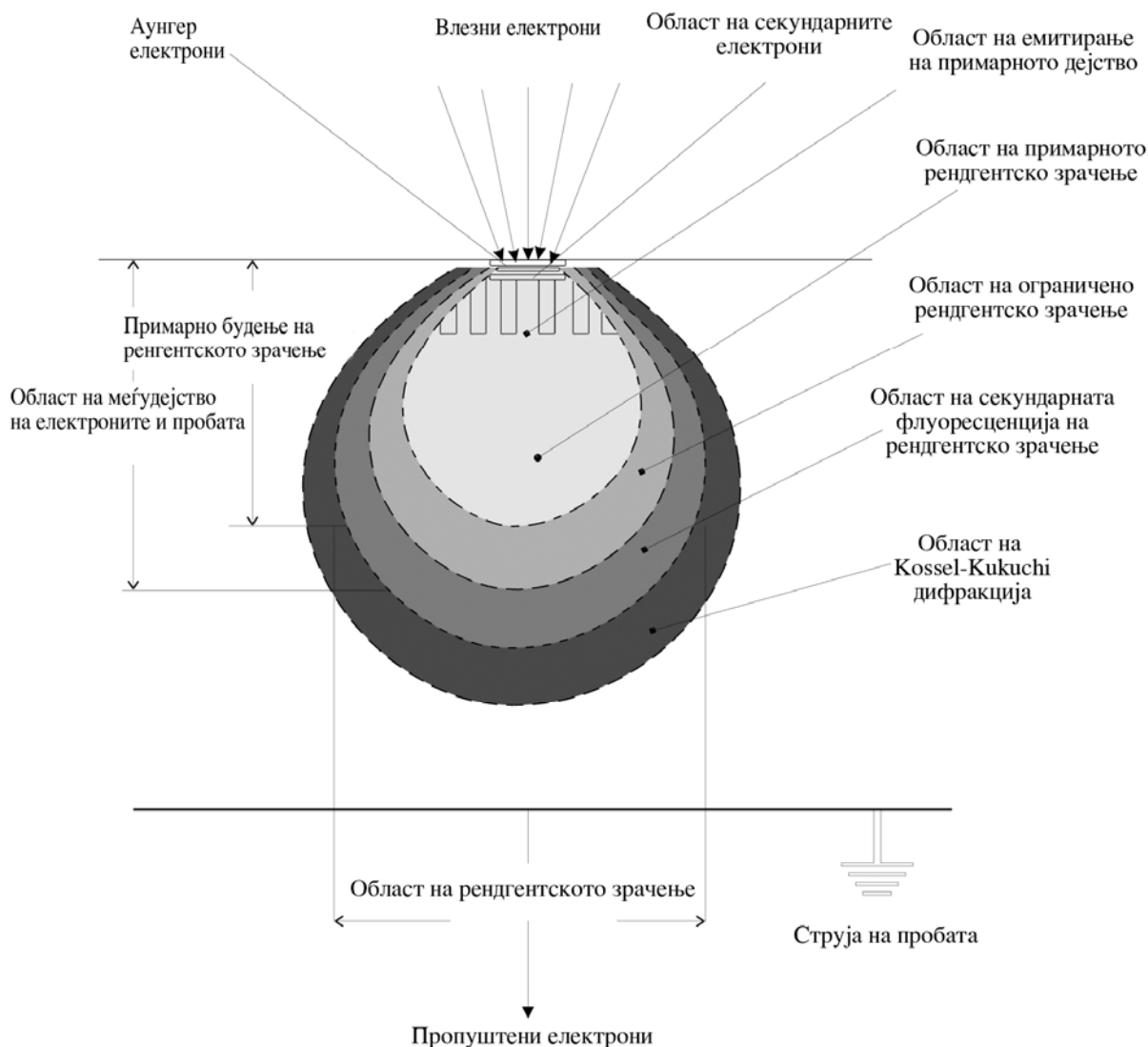
Електронската микроанализа (англ. EMPA-electron microprobe analysis, герм. ESMA-Elektronenstrahlmikroanalyse) се засновува на испитувањето на пробата во цврста состојба со користење на карактеристично рентгенско зрачење, кое се побудува со фино фокусиран електронски млаз. Веќе 40 години (прва, ICXOM-International Conference on X-ray Optics and Microanalysis, Cambridge 1956) EMPA представува широко применува метода на испитување во сите научни области, а посебно во геологијата, металургијата и науката за материјалите.

Појавата на оваа метода и конструкцијата на уредите за EMPA, е логична последица на развојот на електронската микроскопија и ренгенската спектрометрија во текот на средината од XX век. Идејата за EMPA е дадена уште од Hiller, 1947. Меѓутоа реализацијата на оваа идеја за прв пат е соопштена од страна на (Kasten and Guiner, 1949), на конференцијата во Делф, а две години подоцна Kasten во својата докторска дисертација ги поставил основите на EMPA. Истовремено независно до Kasten, (Borovskij, 1953), за прв пат во поранешниот СССР ги развил методите на EMPA. Првиот комерцијален уред го произвела француската фирма Camecabo 1958. Во шеесетите години од XX век уредите кои се базирани на испитување на пробата со финофокусиран електронски млаз со големи енергии, можеа да се поделат во три групи и тоа: TEM (Transmission Electron Microscope), SEM

(Scanning Electron Microscope), и EMPA. Денеска не постои толку строга поделба на овие три уреди туку можат да се најдат комбинации од SEM+EMPA, TEM+EMPA или пак TEM+SEM+EMPA.

ОСНОВНИ ПРИНЦИПИ НА EMPA

Како би можело подобро да се разберат основните принципи на квалитативната и квантитативната електр. микроанализа, како и функционирањето на EMPA на сл.1. е прикажан модел на финофокусиран електронски млаз (со енергии од 10 до 30 [kV]) и проба во цврста состојба чиј состав го сочинуваат елементи со среден и низок реден број. Сложените појави кои се поврзани со меѓусебното дејство на влезните електронски со атомите на пробата не се предмет на проучување на електронската микроанализа, туку детекцијата и анализата на емитираната радијација, односно фотоните и електроните (Сл.1). Тоа овозможува одредување на квалитативниот и квантитативниот состав во возбудената зафатнина од пробата, микротекстурата, структурата, морфологијата на површината, распределбата на елементите во пробата и др. Во зависност од природата на детектираниот сигнал се добиваат податоците за испитуваната проба.



Слика 1. Модел на меѓусебно дејство на финофокусираниот електронски млаз и пробата во цврста состојба

МЕТОДОЛОГИЈА НА РАБОТА

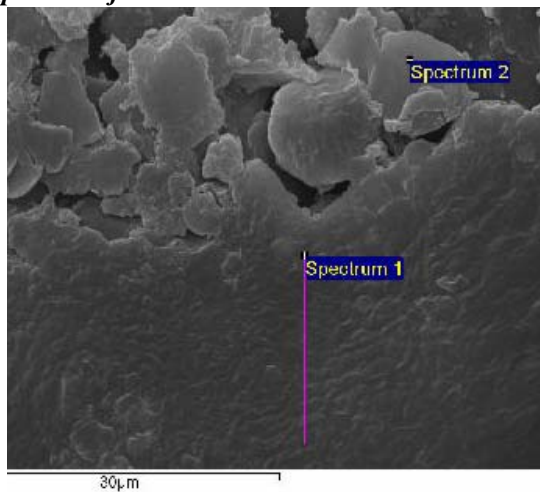
Сите примероци кои се земени до фреско-мозаик се напарувани со злато во напарувач од типот BALTEC-SCD-005. Дебелината на слојот кој е нанесен изнесува 18nm. Анализите се направени со SEM микроскоп од типот JSM-6610 LV во услови на висок вакуум. Аликите на примероците се направени со помош на детектор за секундарни електрони (SE). Како извор на електрони е користен LaB6.

Хемиските анализи на примероците се направени на енерго-дисперзионен спектрометар од типот X-Max Large Area Analytical Silicon Drift (Oxford), со употреба на соодветни стандарди.

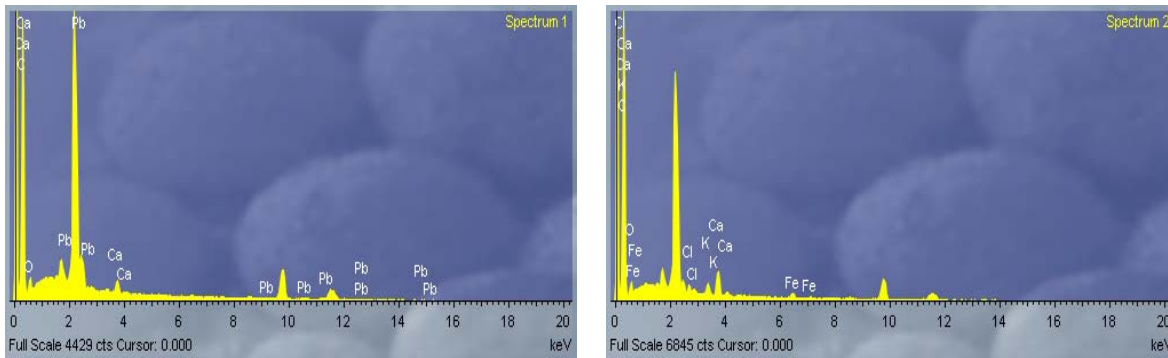
ДОБИЕНИ РЕЗУЛТАТИ

За анализа со примена на електронската микроанализа се собрани четири типа на примероци од фреско-мозаик кои се разликуваат по боја и тоа: едниот тип на примероци имаат црвена боја, вториот тип на примероци имаат црна боја, третиот тип на примероци имаат бела боја и четвртиот тип на примероци имаат зелена боја. Добиените резултати укажуваат на фактот дека оваа метода е многу добро применлива при обработка на материјали кои треба да ја зачуваат својата автентичност, односно со применетата метода не треба да се направат оштетувања на материјалите кои потекнуваат од културното наследство.

- **Примероци со црвена боја**



Слика 2. Скенирачка фотографија со секундарни електрони од примерок кој има црвена боја



Слика 3. ЕДС спектар на примерокот со црвена боја (точка 1 и точка 2)

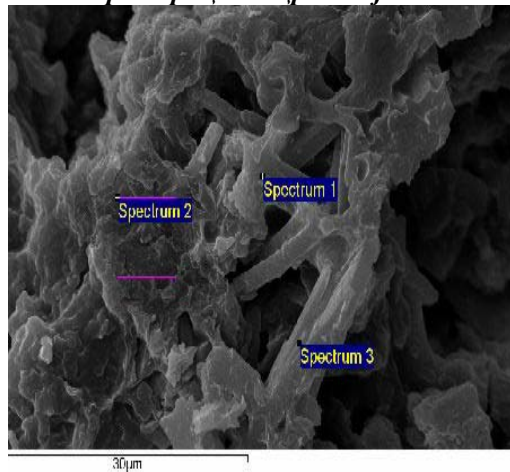
Табела 1. Хемиска анализа на примерокот со црвена боја во точката 1

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	23.69	0.5104	82.79
O K	0.95	0.1513	11.17
Ca K	0.55	0.8679	1.12
Pb M	1.94	0.7053	4.91
Totals			100.00

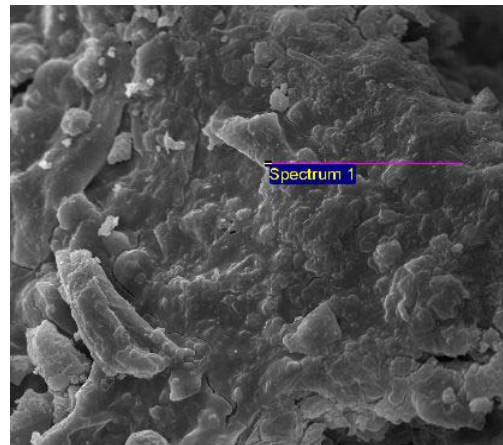
Табела 2. Хемиска анализа на примерокот со црвена боја во точката 2

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	25.50	0.4704	80.63
O K	1.31	0.1449	13.48
Cl K	0.37	0.7179	0.77
K K	0.71	0.9367	1.13
Ca K	1.56	0.8792	2.64
Fe K	0.68	0.7536	1.35
Totals			100.00

- **Примероци со црна боја**

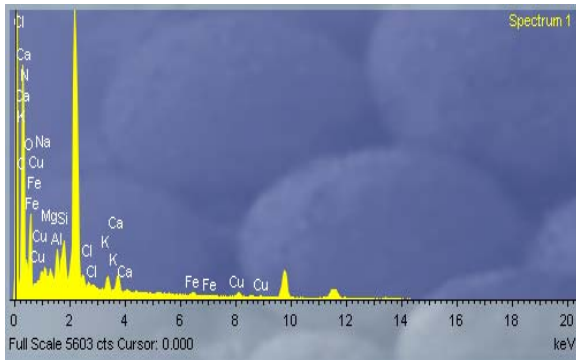


а)

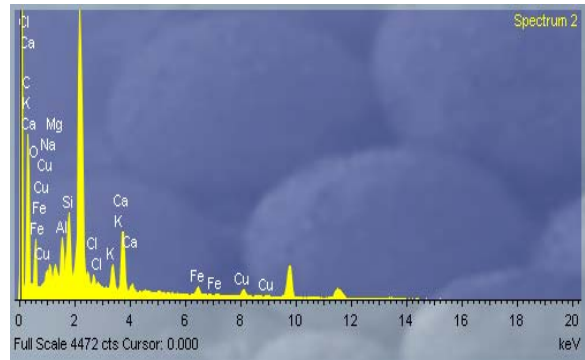


б)

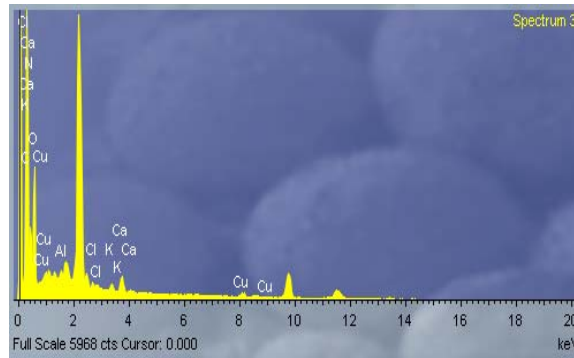
Слика 4. Скенирачка фотографија со секундарни електрони од примерок кој има црна боја **(а)** **(б)**



а)



б)



в)

Слика 5. ЕДС спектар на примерокот со црна боја (точка 1,2,3) (а)

Табела 3. Хемиска анализа на примерокот со црна боја во точката 1

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	16.22	0.3287	37.40
N K	1.63	0.0489	25.18
O K	7.16	0.1694	31.98
Na K	0.40	0.5610	0.54
Mg K	0.21	0.5769	0.27
Al K	0.74	0.7020	0.80
Si K	0.96	0.7957	0.91
Cl K	0.23	0.6958	0.25
K K	0.70	0.9247	0.57
Ca K	0.85	0.8823	0.73
Fe K	0.30	0.7737	0.30
Cu K	1.03	0.7367	1.06
Totals			100.00

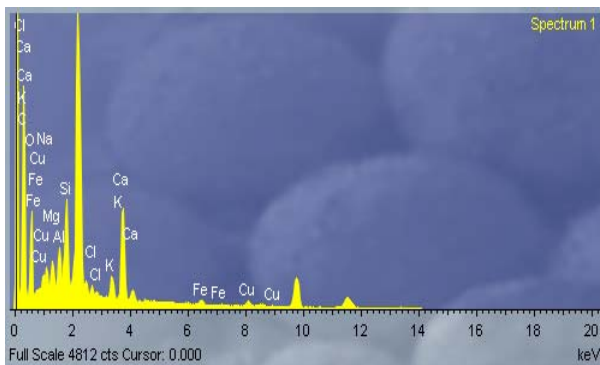
Табела 4. Хемиска анализа на примерокот со црна боја во точката 2

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	9.87	0.2625	54.44
O K	4.02	0.1963	29.63
Na K	0.45	0.5878	1.10
Mg K	0.28	0.5893	0.70
Al K	0.86	0.7087	1.75
Si K	1.32	0.7918	2.42
Cl K	0.35	0.6941	0.73
K K	1.02	0.9323	1.58
Ca K	2.51	0.8805	4.13
Fe K	0.69	0.7791	1.29
Cu K	1.15	0.7432	2.23
Totals			100.00

Табела 5. Хемиска анализа на примерокот со црна боја во точката 3

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	19.71	0.3624	29.35
N K	3.65	0.0647	30.45
O K	12.50	0.1754	38.44
Al K	0.24	0.6905	0.19
Cl K	0.21	0.6990	0.16
K K	0.40	0.9264	0.23
Ca K	0.81	0.8850	0.49
Cu K	0.95	0.7359	0.70
Totals			100.00

Направените анализи на примерокот со црна боја укажува на тоа дека се работи за органски материјал.

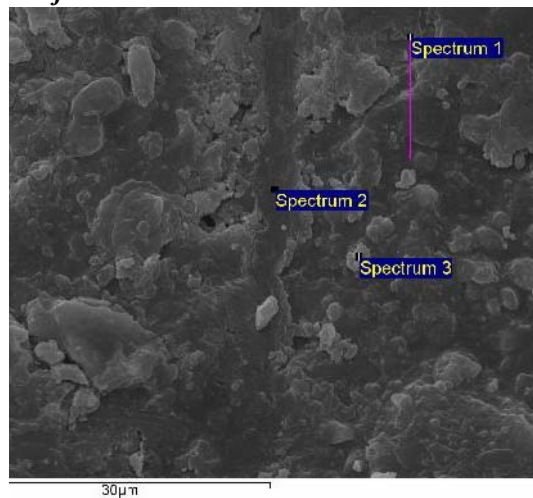


Слика 6. ЕДС спектар на примерокот со црна боја (точка 1), (б)

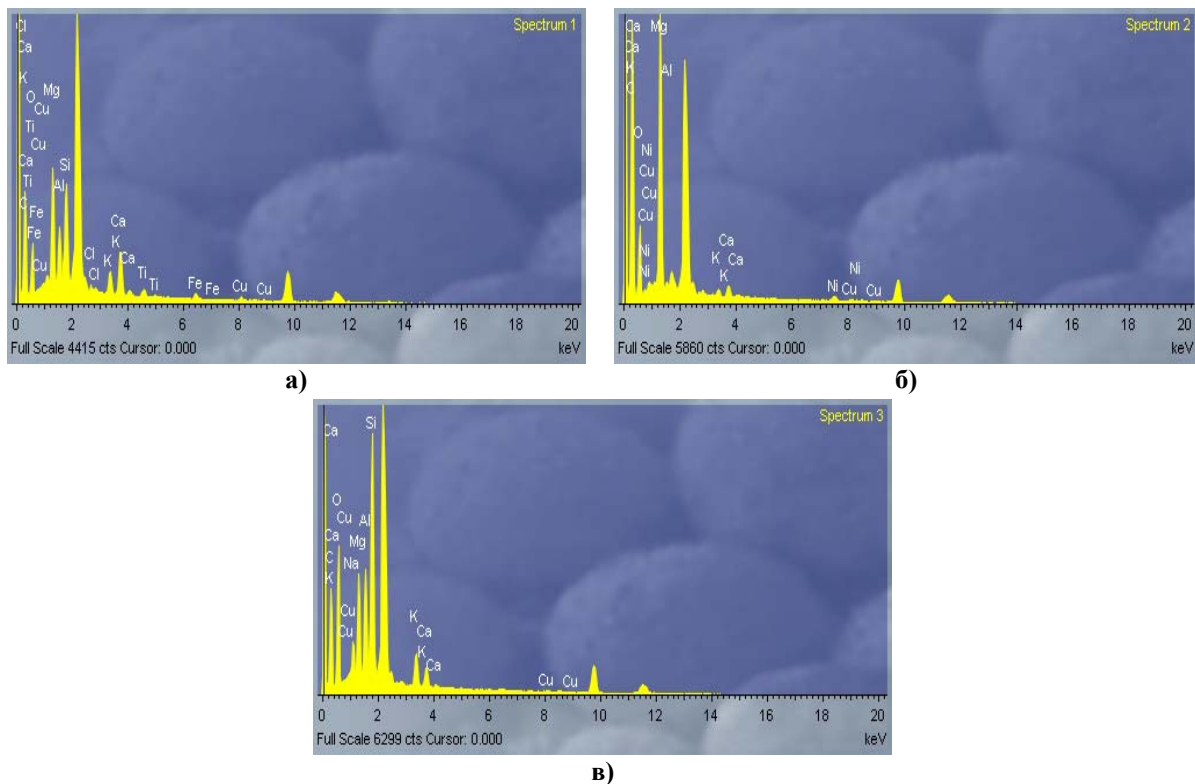
Табела 6. Хемиска анализа на примерокот со црна боја во точката 1 (б)

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	12.21	0.2653	49.61
O K	6.93	0.2101	35.54
Na K	0.62	0.5790	1.16
Mg K	0.53	0.5839	0.98
Al K	0.84	0.7010	1.29
Si K	1.91	0.7907	2.60
Cl K	0.32	0.6933	0.50
K K	1.00	0.9347	1.15
Ca K	4.06	0.8820	4.97
Fe K	0.49	0.7753	0.69
Cu K	1.04	0.7430	1.50
Totals			100.00

• **Примероци со бела боја**



Слика 7. Скенирачка фотографија со секундарни електрони од примерок кој има бела боја



Слика 8. ЕДС спектар на примерокот со бела боја (точка 1,2,3)

Табела 7. Хемиска анализа на примерокот со бела боја во точката 1

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	6.27	0.2045	49.26
O K	3.73	0.2055	29.15
Mg K	2.40	0.6326	6.10
Al K	1.18	0.6837	2.77
Si K	2.05	0.7604	4.33
Cl K	0.17	0.6757	0.39
K K	0.94	0.9207	1.64
Ca K	1.81	0.8760	3.31
Ti K	0.36	0.7478	0.78
Fe K	0.53	0.7770	1.09
Totals			100.00

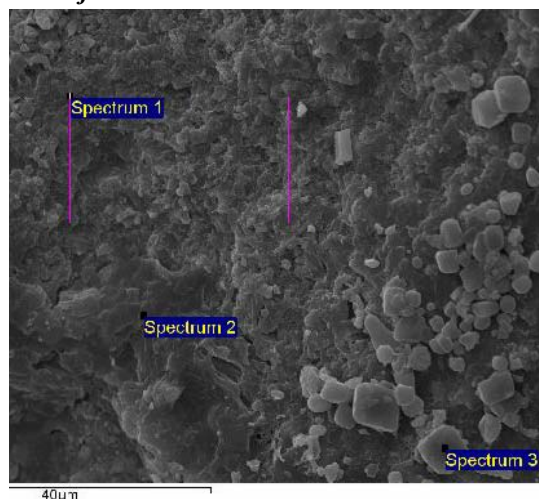
Табела 8. Хемиска анализа на примерокот со бела боја во точката 2

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	21.98	0.2891	61.20
O K	6.77	0.2022	26.97
Mg K	7.45	0.6471	9.27
Al K	0.19	0.6542	0.24
K K	0.37	0.9162	0.33
Ca K	0.58	0.8774	0.53
Ni K	0.93	0.7739	0.97
Cu K	0.45	0.7352	0.50
Totals			100.00

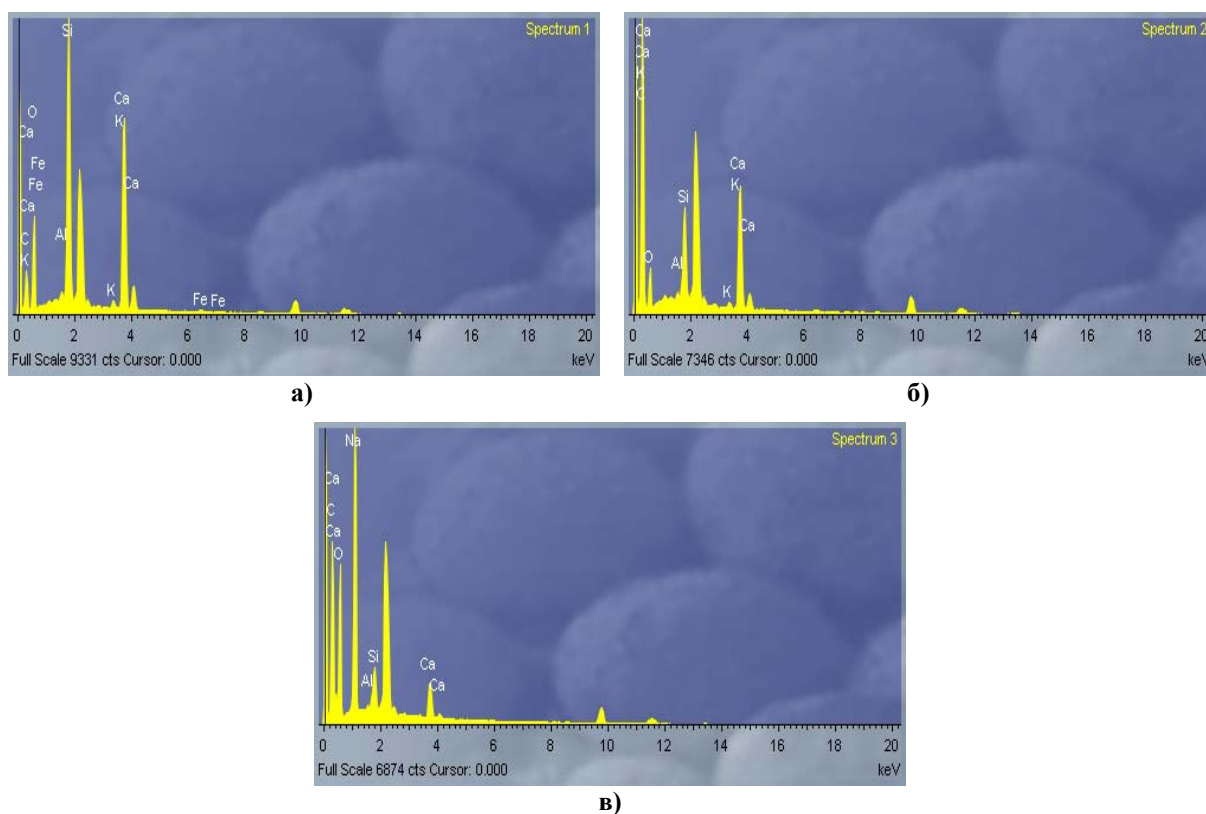
Табела 9. Хемиска анализа на примерокот со бела боја во точката 3

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	8.03	0.1728	36.70
O K	15.10	0.2757	43.24
Na K	1.42	0.6095	1.84
Mg K	2.94	0.6036	3.85
Al K	3.15	0.6866	3.62
Si K	7.30	0.7538	7.64
K K	1.90	0.9044	1.66
Ca K	1.11	0.8669	1.01
Cu K	0.41	0.7492	0.43
Totals			100.00

• **Примероци со зелена боја**



Слика 9. Скенирачка фотографија со секундарни електрони од примерок кој зелена боја



Слика 10. ЕДС спектар на примерокот со зелена боја (точка 1, 2, 3)

Табела 10. Хемиска анализа на примерокот со зелена боја во точката 1

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	4.48	0.1683	21.54
O K	14.50	0.2371	49.50
Al K	0.40	0.7081	0.46
Si K	12.54	0.8105	12.52
K K	0.59	0.9454	0.50
Ca K	16.42	0.8874	14.97
Fe K	0.48	0.7784	0.50
Totals			100.00

Табела 11. Хемиска анализа на примерокот со зелена боја во точката 2

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	28.82	0.3602	64.95
O K	4.74	0.1608	23.92
Al K	0.25	0.7621	0.26
Si K	3.16	0.8500	3.02
K K	0.38	0.9506	0.32
Ca K	8.21	0.8845	7.53
Totals			100.00

Табела 12. Хемиска анализа на примерокот со зелена боја во точката 3

El.	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%
C K	22.41	0.2686	46.68
O K	17.99	0.2582	38.98
Na K	13.26	0.6277	11.82
Al K	0.17	0.6473	0.14
Si K	1.29	0.7569	0.95
Ca K	2.26	0.8836	1.43
Totals			100.00

ЗАКЛУЧОК

Направените анализи на примероците од фреско-мозаик со електронска микроанализа укажуваат на тоа дека станува збор за неколку типови на неоргански и органски материјали кои се употребени при изработката на овие мозаици но поради употребата на ораганските пигменти се појавува големо препокривање на површините со обоените пигменти. Исто така добиените резултати покажуваат присуство на комплексна елементна матрица која во себе вклучува Al, Si, K, Na, Pb, Mg, Fe. Ваквата комплексна елементна матрица во многу влијае на постојаноста на материјалите кои се вградени во фреско-мозаиците. Исто така овие испитувања укажуваат и на фактот дека оваа метода е исклучително добро применлива особено за материјали кои имаат поголема уметничка и културна вредност. Матријалот кој е употребен при испитувањата е во толку мала количина што во ниеден момент не ја наружува самата композиција на фреско-мозаиците.

ЛИТЕРАТУРА

MICROBEAM METHODS AND APPLICATION. Ed. in-Chief. : *Miodrag K. Pavićević*, Co-ed. A. El Goresy Heidelberg, I. B. Borovskij, Moscow and L. Rinderer Lausanne, 5 - 320. Beograd 1983.

ELECTRON MICROBEAM ANALYSIS. Eds. *Abraham Boekestein* and *Miodrag K. Pavićević*, *Microchim. Acta (Suppl.)* **12**, 1 - 278. Springer-Verlag Wien New York 1992.

Pavićević, M.K. :ODREDJIVANJE VALAENCE GVOZDA I TITANA U GVOŽĐE-TITAN OKSIDNIM MINERALIMA POMOĆU ELEKTRONSKE MIKROSONDE. - Predavanja održana u Jugoslavenskoj Akademiji Znanosti i Umjetnosti. Ured. T. Varićak, JAZU, svez. 42, 1-32, Zagreb 1974.

Pavićević, M.K.: DIE ANWENDUNG DER ELEKTRONENMIKROSONDE ZUR BESTIMMUNG DER WETIGKEIT UND KOORDINATION IN MINERALIEN (1974) - In *Analyse extraterrestrischen Materials*. Herausgeb. W. Kiesel und H. Malissa jun. 289 - 306. Springer-Verlag Wien New York 1974.

APPLICATION OF THE ELECTRONIC MICRO-ANALYSES ON SAMPLES OF THE CULTURAL INHERITANCE

Blazo Boev

Faculty of Natural and Technical Sciences, Institute of Geology, "Goce Delcev" University, Goce Delcev 89, P.O.Box 201, MK-2000 Stip, Republic of Macedonia, blazo.boev@ugd.edu.mk

Abstract

Results from the research of samples taken from the cultural inheritance of the Republic of Macedonia (materials incorporated in frescos) with the application of the method of electronic micro-analyses are presented in this paper. The obtained results point to the huge application of this method in the determination of the contents of the materials incorporated in the cultural monuments, as a significant part of the cultural inheritance. It should be noted that this is a non- destructive method, and that the research is made on samples which are minimal at its contents.

Key words: electronic micro-analyses, cultural inheritance