



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΡΑΚΟΥΛΑΚΟΥ Δ. ΙΟΥΣΤΙΝΗ
Πτυχιούχος Γεωλόγος Α.Π.Θ.

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ
ΦΑΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ (FTIR) ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ
ΤΥΡΚΟΥΑΖ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΒΑΘΗ Ν. ΚΙΑΚΙΣ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ,
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ*

Θεσσαλονίκη, 2019





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΔΡΑΚΟΥΛΑΚΟΥ Δ. ΙΟΥΣΤΙΝΗ
Πτυχιούχος Γεωλόγος Α.Π.Θ.

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ
ΦΑΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ (FTIR) ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ
ΤΥΡΚΟΥΑΖ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΒΑΘΗ Ν. ΚΙΑΚΙΣ**

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος
Σπουδών «Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον»
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 04-10-2019

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καντηράνης Νικόλαος, Αν. Καθηγητής, Επιβλέπων
Φιλιππίδης Ανέστης, Καθηγητής, Μέλος
Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Αν. Καθηγήτρια, Μέλος



© Δρακουλάκου Δ. Ιουστίνη, 2019
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ (FTIR) ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΤΥΡΚΟΥΑΖ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΒΑΘΗ Ν. ΚΙΛΚΙΣ

© Drakoulakou D. Ioustini, Geologist, 2019

All rights reserved.

MINERALOGICAL, MINERAL CHEMISTRY AND FASMATOSCOPIC (FTIR) STUDY
OF THE TURQUOISE OCCURRENCE IN THE VATHI AREA, KILKIS, MACEDONIA,
GREECE

Citation:

Δρακουλάκου Δ.Ι., 2019 – Ορυκτολογική, ορυκτοχημική και φασματοσκοπική (FTIR) μελέτη της εμφάνισης τυρκουάζ στην περιοχή Βάθη Ν. Κιλκίς. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 53 σελ.

Drakoulakou D.I. 2019 – Mineralogical, mineral chemistry and fasmatoscopic (FTIR) study of the turquoise occurrence in the Vathi area, Kilkis, Macedonia, Greece. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 53 p.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα εξώφυλλου: <https://www.gia.edu/turquoise>



Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Γενικά για το τυρκουάζ	1
1.1.1 Πολύτιμοι λίθοι	1
1.1.2 Ιστορικά δεδομένα σχετικά με το τυρκουάζ	1
1.1.3 Η προέλευση του ονόματος του λίθου	9
1.1.4 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του τυρκουάζ	10
1.1.4.1 Χημική σύσταση	10
1.1.3.2 Δομή	11
1.1.3.3 Ορυκτά που λανθασμένα θεωρούνται τυρκουάζ	13
1.1.3.4 Αλλοιώσεις	13
1.1.3.5 Περιβάλλον σχηματισμού	14
1.2 Σκοπός-Στόχοι	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	17
2.1. Γενικά στοιχεία	17
2.2 Τραχειδακτιτικός πορφύρης	19
2.3 Μεταλλοφορία της Βάθης Ν. Κιλκίς	19
2.4 Δευτερεύοντα ορυκτά	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	25
3.1 Δειγματοληψία	25
3.2 Μικροσκοπική μελέτη	25
3.3 Ορυκτολογική και κρυσταλλογραφική μελέτη	26
3.4 Μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη	28
2.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	30
4.1 Μικροσκοπική ανάλυση	31
4.2 Ορυκτολογική και κρυσταλλογραφική μελέτη	32
4.3 Μορφολογική μελέτη και ορυκτοχημική ανάλυση	35
4.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου	37
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	39
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	41



Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αν. Καθηγητή του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και Επιβλέποντα της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής Εργασίας κ. Νικόλαο Καντηράνη, διότι μου παρείχε στο μέγιστο στήριξη, βοήθεια και υπομονή για τη διεκπεραίωση της δειγματοληψίας, των αναλύσεων με τις διάφορες μεθόδους έρευνας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου, καθώς και της συγγραφής αυτής. Καθώς και για όλη την βοήθεια και στήριξη του στο να συμμετέχω και να ολοκληρώσω το συγκεκριμένο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ).

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Ανέστη Φιλιππίδη για την υποστήριξη που στο συγκεκριμένο ΠΜΣ, καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις του που απλόχερα μου έδωσε σε πολλά γενικά και εξειδικευμένα αντικείμενα του ΠΜΣ.

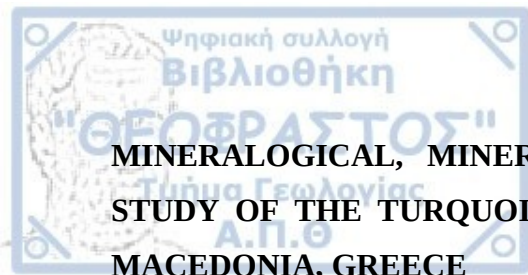
Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερος την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου για όλη τη βοήθεια που μου παρείχε σε ότι χρειάστηκα μέσα σε αυτά τα χρόνια, καθώς και για την σχετική με την παρουσία διατριβή ειδίκευσης βοήθειά της.

Ακόμη, θερμά ευχαριστώ την Δρ. Τριανταφυλλιά Ζορμπά, ΕΔΙΠ του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ. για την πολύτιμη βοήθεια και γνώσεις της που μου προσέφερε σχετικά με τη μέθοδο ανάλυσης FT-IR που χρειάστηκε για την παρούσα διατριβή, καθώς και στον κ. Σταύρο Οικονομίδη ΕΤΕΠ του Τμήματος Γεωλογίας για τις μετρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Θα ήθελα τέλος, να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια και φίλους για την απεριόριστη στήριξη που μου παρείχαν χωρίς φειδώ, ηθικά, αλλά και οικονομικά ώστε να πραγματοποιηθούν οι στόχοι και τα όνειρά μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα με τυρκουάζ από τη Βάθη του Ν. Κιλκίς μελέτηθηκαν μικροσκοπικά, ορυκτολογικά, κρυσταλλογραφικά, μορφολογικά, ορυκτοχημικά και φασματοσκοπικά με στόχο την αναγνώριση και ταυτοποίηση της ύπαρξης του ορυκτού τυρκουάζ, τον υπολογισμό των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών του, τη μορφολογική αξιολόγηση των κρυστάλλων του και τον υπολογισμό του χημικού του τύπου. Από τη μικροσκοπική μελέτη σε πολωτικό μικροσκόπιο διαπιστώθηκε ότι η κύρια μάζα αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, κατά θέσεις οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου και ασβεστιτικό υλικό, συγκεντρώσεις δευτερογενούς, λεπτοκρυσταλλικού κατά βάση, χαλαζία σε παράλληλη-υποπαράλληλη διάταξη με τα φλεβίδια λεπτομερούς μαρμαρυγία/σερικήτη, ενώ το τυρκουάζ εμφανίζεται με τη μορφή λεπτό- έως κρυπτοκρυσταλλικών συσσωματωμάτων, συνήθως δίπλα ή εντός των φλεβιδίων σερικήτη με τον οποίο φαίνεται να συνδέεται γενετικά. Από τη μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε η ύπαρξη τυρκουάζ σε δύο δείγματα σε ποσοστό 4 και 7% κ.β., ενώ αναγνωρίστηκαν και χαλαζίας, μαρμαρυγίας, αργιλικά ορυκτά, μαλαχίτης και κατά περίπτωση αιματίτης και Κ-ούχος άστριος. Άμορφο υλικό αναγνωρίστηκε και υπολογίστηκε σε όλα τα δείγματα. Δείγμα αναφοράς από πυρήνα γεώτρησης στη Βάθη του Ν. Κιλκίς διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από 89% κ.β. τυρκουάζ και 11% κ.β. από άμορφο υλικό. Τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του τυρκουάζ (μοναδιαία κυψελίδα τρικλινούς συστήματος, $P\bar{1}$) που περιέχεται στα εξεταζόμενα δείγματα είναι άξονας a 7,409Å, άξονας b 9,913 Å, άξονας c 7,634Å, γωνία α 111,37°, γωνία β 114,95°, γωνία γ 69,51° και όγκος κυψελίδας 460,38Å³. Από τη μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη προέκυψε ότι το τυρκουάζ που περιέχεται στα εξεταζόμενα δείγματα εμφανίζεται με τη μορφή συσσωματωμάτων λεπτό- έως κρυπτό-κρυσταλλικού υλικού, συνήθως με φυλλάρια μαρμαρυγία. Ο χημικός τύπος του τυρκουάζ που υπολογίστηκε είναι $Cu_{1,02}Ba_{0,02}Al_{5,72}Fe^{3+}_{0,14}As_{0,01}(PO_4)_{4,05}(OH)_8 \cdot 4,5H_2O$. Από τη φασματοσκοπία υπερύθρου αναγνωρίστηκαν οι χαρακτηριστικές δονήσεις που σχετίζονται με τη φωσφορική ομάδα, το νερό και τα υδροξύλια στο δείγμα αναφοράς και με βάση αυτές επαλήθευσε η ύπαρξη τυρκουάζ, σε μικρές ποσότητες, σε δύο από τα εξεταζόμενα δείγματα. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.



MINERALOGICAL, MINERAL CHEMISTRY AND FASMATOSCOPIC (FTIR) STUDY OF THE TURQUOISE OCCURRENCE IN THE VATHI AREA, KILKIS, MACEDONIA, GREECE

by

Ioustini D. Drakoulakou

SUMMARY

Samples with turquoise from the Vathi area (Kilkis, Greece) have been studied microscopically, mineralogically, crystallographically, morphologically, mineral-chemically and spectroscopically in order to identify the existence of the mineral turquoise, determine its crystallographic characteristics, and calculate its chemical formula. Microscopic study in polar microscope revealed that the matrix mainly consists of clay minerals, Fe-oxides-hydroxides and calcite, assemblages of secondary, fine-crystalline, quartz placed in parallell-semiparallel arrangement with veinlets of fine-grained mica/sericite, while turquoise it appears in the form of fine- to cryptocrystalline aggregates, often adjacent or inside the sericitic veins to which it appears to be genetically linked. X-ray diffraction study revealed the presence of turquoise in two samples at 4% and 7% w/w, while quartz, mica, clay minerals, malachite and, occasionally hematite and K-feldspar were identified. Amorphous material was identified and claculated in all samples. A drill core reference sample from the Vathi ares was found to consist of 89% w/w turquoise and 11% w/w amorphous material. The crystallographic characteristics of turquoise (triclinic unit cell data, space group $P\bar{1}$) that are contained in the examined samples is axis a 7.409Å, axis b 9.913 Å, axis c 7.634Å, angle α 111.37°, angle β 114.95°, angle γ 69.51° and cell volume 460.38Å³. From the SEM-EDS study it was found that the turquoise appears in the form of very fine- to cryptocrystalline aggregates, usually associated with very thin mica plates. The chemical formula of turquoise was calculated to be $\text{Cu}_{1,02}\text{Ba}_{0,02}\text{Al}_{5,72}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{As}_{0,01}(\text{PO}_4)_{4,05}(\text{OH})_8 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Through the Fourier-transform infrared spectroscopy, the characteristic vibrations that are correlated with the phosphate group, water and hydroxiles in the reference sample were identified. Based on them, the presence of turquoise, in small quantities, in the two of the examined samples was verified. This observation is in good compliance with the results of the mineralogical composition using the X-Ray Diffraction method.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά για το τουρκουάζ

1.1.1 Πολύτιμοι λίθοι

Για να χαρακτηριστεί ένα ορυκτό ως πολύτιμος λίθος θα πρέπει να εμφανίζει κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες και χαρακτηριστικά που είναι η κρυσταλλικότητα, η λάμψη, η μεγάλη σκληρότητα, το χρώμα, η διαφάνεια, ο μεγάλος δείκτης διάθλασης του φωτός και η σπανιότητα.

Οι πολύτιμοι λίθοι ανέκαθεν είχαν μια πολύ σημαντική θέση στην ιστορία, κυρίως εξαιτίας των ελκυστικών τους χρωμάτων ή άλλων οπτικών χαρακτηριστικών, όπως η έντονη ανακλαστικότητα που χαρακτηρίζει κάποιους από αυτούς. Λόγω της έντονης γοητείας που ασκούσαν στον κόσμο, άρχισαν, σε κάποια από αυτά, να δίνονται μαγικές και θεραπευτικές ιδιότητες και κάποια λόγω της σπανιότητάς τους χρησιμοποιούνταν σαν σύμβολο πλούτου και δύναμης (Bernardino et al. 2016).

Οι σημαντικότεροι πολύτιμοι λίθοι είναι το διαμάντι, το ρουμπίνι, το ζαφείρι και το σμαράγδι, ενώ στους πολύτιμους-ημιπολύτιμους λίθους συγκαταλέγονται ο γρανάτης, το τοπάζι, το τουρκουάζ, ο αχάτης, ο αλεξανδρίτης, το κεχριμπάρι, ο αμέθυστος, ο χαλκηδόνιος, ο ροζ χαλαζίας, ο ίασπις, ο λάπις-λάζουλι, ο καπνίας, ο αιματίτης, ο αζουρίτης, η ακουαμαρίνα, το ζirkόνιο, ο τουρμαλίνης, ο σπινέλιος, το περίδοτο, ο όνυχας, ο οπάλιος και άλλα ορυκτά.

1.1.2 Ιστορικά δεδομένα σχετικά με το τουρκουάζ

Ιστορικά (Εικ. 1) πιθανολογείται πως το τουρκουάζ αποτελεί τον παλαιότερο γνωστό πολύτιμο λίθο που εξορυσσόταν σε μεγάλη κλίμακα (King 2002). Τα δύο σημαντικά κοιτάσματα τουρκουάζ του «Παλιού Κόσμου», όπως αποκαλούνταν βρίσκονται το ένα στη Χερσόνησο του Σινά στην Αίγυπτο και το δεύτερο στην επαρχία της Khorasan του σημερινού Ιράν (τότε Περσίας). Η προέλευση των περισσότερων από τις παραδόσεις σχετικά με το τουρκουάζ προέρχονται από τις προαναφερθείσες περιοχές κοιτασμάτων (Duncan 1968).

Οι πρώτες εξορύξεις τουρκουάζ που έχουν καταγραφεί ιστορικά, αφορούν τα ορυχεία του Σινά και χρονολογούνται στην 4^η χιλιετία π.Χ (King 2002, Rapp 2009). Τα ορυχεία αυτά είχαν ξεχαστεί για αιώνες, μέχρι που βρέθηκαν από τον C.K. Macdonald και το 1845 παρουσιάστηκε μία σειρά δειγμάτων από εκεί στο πρώην Μουσείο Γεωλογίας του Λονδίνου (King 2002). Στα ορυχεία αυτά εξορύσσονταν τουρκουάζ για τους Φαραώ από σκλάβους που εργάζονταν ως μεταλλωρύχοι για το σκοπό αυτό (King 2002).



Εικ. 1. Μαχαίρι που χρησιμοποιούνταν για θυσίες, στην φυλή των Αζτέκων/Μιζτέκων, Μεξικό που χρονολογείται στον 15-16 αιώνα. Η λαβή αυτού του θυσιαστικού μαχαιριού είναι από λαξευμένο ξύλο που καλύπτεται με ψηφιδωτό από τυρκουάζ, κογγύλι και μαλαχίτη. Η λεπίδα είναι κατασκευασμένη από χαλκηδόνιο (© The Trustees of the British Museum).

Τα ορυχεία τυρκουάζ του σημερινού Ιράν (πρώην Περσίας), που απαντώνται στην επαρχία της Khorasan, διαθέτουν επίσης μία αξιοσημείωτη ιστορία. Η παράδοση λέει πως ήταν ιδιοκτησία του Ισαάκ, γιού του Αβραάμ. Πιστεύεται ότι λειτουργούν από το 2100 π.Χ. και εξακολουθούν να παράγουν υψηλής ποιότητας τυρκουάζ. Το εξαιρετικής ποιότητας γαλάζιο τυρκουάζ εξορυσσόταν στο Ιράν για χιλιετίες και έτσι ο όρος «Περσικό τυρκουάζ» κατέληξε να είναι παγκόσμιος όρος που χρησιμοποιούνταν όταν αναφέρονταν στα «καλύτερης ποιότητας τυρκουάζ» (King 2002).

Ο Rapp (2009) κάνοντας αναφορά στην αναγνώριση τυρκουάζ χαντρών από τον Kostov (2007) στο προϊστορικό Orlovo της Νότιας Βουλγαρίας τοποθετεί μία βουλγάρικη εμφάνιση τυρκουάζ στο Mo-Zn κοίτασμα του Spahievo.

Στο Νέο Κόσμο, οι ιθαγενείς (Ινδιάνοι) εξόρυσσαν τυρκουάζ πολύ πριν πραγματοποιηθεί η κατάκτηση από τους Ισπανούς (Duncan 1968). Το τυρκουάζ έγινε γνωστό στην Αμερική περίπου από το 200 π.Χ. και εξορυσσόταν από ιθαγενείς Αμερικάνους και πολλές φυλές του Μεξικού (King 2002). Όσον αφορά την Αμερικάνικη Ήπειρο, το τυρκουάζ αφθονεί στην Νοτιοδυτική Αμερική (Duncan 1968). Στις ΗΠΑ τα κύρια κοιτάσματα τυρκουάζ συναντώνται στην Καλιφόρνια, στη Νεβάδα, στο Νέο Μεξικό, στην Αριζόνα και στο Κολοράντο (Duncan 1968). Υπάρχει επίσης ένα αξιοσημείωτο, αλλά μικρό κοίτασμα με τυρκουάζ στην Βιρτζίνια, το οποίο χαρακτηρίζεται από την παρουσία κρυστάλλων του ορυκτού που είναι ιδιαίτερα σπάνια περίπτωση (Duncan 1968).

Το τυρκουάζ χρησιμοποιούνταν από τους Ιθαγενείς Αμερικάνους και τους Μεξικανούς για ατομικό καλλωπισμό, φυλαχτά και μωσαϊκά ψηφιδωτά, αλλά συγκεκριμένα στην Δυτική και Νοτιοδυτική Αμερική το χρησιμοποιούσαν αποκλειστικά οι Αζτέκοι βασιλιάδες και οι

ηγεμόνες των άλλων πολιτισμών (King 2002). Από την εποχή εκείνη διατηρείται η αξία του στα ίδια υψηλά επίπεδα.

Το διάσημο Ταζ Μαχαλ (Εικ. 2), στην πόλη Άγρα της Ινδίας, που δημιουργήθηκε από μάρμαρο και πολύτιμους λίθους κατά τα μέσα του 17ου αιώνα μ.Χ., μεταξύ άλλων, περιέχει τουρκουάζ Θιβετιανής προέλευσης (Rapp 2009). Το τουρκουάζ επίσης χρησιμοποιούνταν από τους Ρωμαίους, για την διακόσμηση των δαπέδων και των τοίχων (Rapp 2009).



Εικ. 2. Taj Mahal, Agra, India, 1632-53, φωτογραφία: Mathew Knott (CC BY-NC-SA 2.0), <https://www.khanacademy.org/humanities/ap-art-history/south-east-se-asia/india-art/a/the-taj-mahal>

Εξαιτίας της αύξησης των θρύλων γύρω από τον λίθο, έγιναν πολλές προσπάθειες απομίμησης και αντικατάστασης των πραγματικών τουρκουάζ με κατώτερης ποιότητας λίθους και αυτό αφορούσε κυρίως τις ποικιλίες τουρκουάζ που χαρακτηρίζονταν από λιγότερο βάρος και ήταν μικρότερης αξίας. Λόγω αυτού η φράση «πραγματικό τουρκουάζ» έχει ιδιαίτερη σημασία (Duncan 1968).

Το ορυκτό διαθέτει υψηλό πορώδες και λόγω αυτού το χρώμα του μπορεί να σκουρύνει προσωρινά με τη χρήση κεριού, ελαίου ή πλαστικού. Οι ουσίες αυτές μπορούν να μετατρέψουν το, «κάποτε δημοφιλές», πράσινο τουρκουάζ σε μπλε τουρκουάζ που είναι πιο δημοφιλές στη σημερινή εποχή (Duncan 1968).

Σύμφωνα με τον Rapp (2009), το τυρκουάζ είναι ένα από τα παλαιότερα γνωστά πετράδια που χρησιμοποιήθηκαν από διάφορους λαούς παγκοσμίως ως φυλαχτά ή ως θεραπευτικοί λίθοι.. Η έντονη ευμεταβλητότητα που χαρακτηρίζει τον λίθο το κάνει ιδανικό για ανάπτυξη δεισιδαιμονιών και μύθων γύρω από αυτό (Duncan 1968). Αν για παράδειγμα υποβληθεί σε θερμότητα το χρώμα του θα εξασθενίσει, ενώ αν κατεργαστεί με έλαιο το χρώμα του θα σκουρύνει (Duncan 1968). Επίσης, η απορρόφηση του ύδατος εξαιτίας της πορώδους του δομής, συντελεί στην αύξηση του μεγέθους του σε υγρές καιρικές συνθήκες (Duncan 1968). Ακόμη, η καθαρότητα ή θαμπότητα του εξαρτάται από τις συνθήκες θερμοκρασίας ή υγρασίας (Duncan 1968).

Ίσως η πιο ενδιαφέρουσα και διάσημη πεποίθηση για το τυρκουάζ να είναι αυτή που υποστηρίζει ότι όταν κάποιος το φοράει, εκείνο τον προστατεύει από τραυματισμούς. Στα χρόνια της Αναγέννησης οι δυνάμεις των πολύτιμων λίθων θεωρούνταν ως δεδομένες και υπήρξαν μόνο λίγοι που αμφισβητούσαν τις δυνάμεις που κατέχει το τυρκουάζ. Πολλοί όμως υπήρξαν που προσπάθησαν να εξηγήσουν τον λόγο ύπαρξης των δυνάμεων αυτών (Duncan 1968).

Ο Anselmus De Boot, ο οποίος ήταν ο βασιλικός γιατρός του Rudolph II της Γερμανίας, καθώς ήταν υποστηρικτής τη χρήσης του τυρκουάζ ως μέτρο προστασίας κατά των τραυματισμών, προσπάθησε να πείσει τους αναγνώστες του ότι κάποιες από τις πεποιθήσεις που επικρατούσαν ήταν αξιόπιστες, παρουσιάζοντας έναν πλήρη απολογισμό των προσωπικών του εμπειριών, όπου μετά από πτώση του ιδίου, παρατήρησε πως είχε σπάσει το τυρκουάζ του αντί για κάποιο από τα κόκκαλά του (Duncan 1968). Με σκοπό να εξηγήσει τις απόψεις του σχετικά με τους πολύτιμους λίθους, γράφει ότι:

«τα πετράδια ή λίθοι, όταν εφαρμόζονται στο σώμα έχουν μία επίδραση σε αυτό, η οποία είναι αναμφισβήτητα αποδεδειγμένη από την εμπειρία τόσων πολλών ανθρώπων και θα ήταν θράσος να την αμφισβητείτε. Έχουμε απόδειξη της δύναμης αυτής για τον κορνεόλιο, τον αιματίτη και την ίασπη που αν όλα αυτά τοποθετηθούν στο σώμα ελέγχουν την αιμορραγία.... Ωστόσο, είναι απαραίτητο να σημειώσουμε ότι πολλές δυνάμεις που δεν ανήκουν στους πολύτιμους λίθους εσφαλμένα αποδίδονται σε αυτούς» (Duncan 1968).

Στον Παλιό Κόσμο, το τυρκουάζ φημιζόταν να διαθέτει πολλές δυνάμεις και εκτιμούνταν για την ομορφιά του. Η αξιολόγηση του ως «το ατρόμητο πετράδι» διήρκεσε για έξι χιλιάδες χρόνια και συγκριτικά με τους πολλούς αδιαφανής λίθους, που ήταν γνωστοί στους αρχαίους, μόνο αυτό συνεχίζει να είναι το ίδιο σημαντικό μέχρι και σήμερα στον χώρο του δυτικού κοσμήματος (Duncan 1968).

Οι σχετικοί με το τουρκουάζ θρύλοι στην Βόρεια Αμερική αποτελούν μία μίξη Ασιατικών, Ευρωπαϊκών και Αμερικάνικων πεποιθήσεων. Στο νοτιοδυτικό τμήμα των Ηνωμένων Πολιτειών, αν και οι πεποιθήσεις των Αζτέκων και των Ίνκας έχουν σχεδόν εξαφανιστεί, αυτές των άλλων Ινδιάνικων φυλών εξακολουθούν να κυκλοφορούν και να επικρατούν.

Οι Πρό-Ίνκας και οι Ίνκας χρησιμοποιούσαν το τουρκουάζ καθαρά για διακοσμητικούς σκοπούς για την δημιουργία κοσμημάτων και, αν και υπερεκτιμημένο, δεν είχε καμία θρησκευτική σημασία για αυτούς (Duncan 1968).

Αντιθέτως με τους προ-Ίνκας, οι πρώτοι Αζτέκοι αξιολογούσαν το τουρκουάζ ως τον πολυτιμότερο από όλους τους λίθους και επέτρεπαν μόνο στους θεούς, στους ιερείς, στους αρχηγούς και στους ευγενείς να έχουν στην κατοχή τους ή να χρησιμοποιούν τουρκουάζ (Duncan 1968, Rapp 2009).

Οι Ισπανοί κατακτητές ανακάλυψαν ότι οι μεταγενέστεροι Αζτέκοι ήταν περισσότερο επιεικείς σχετικά με την χορήγηση του δικαιώματος του να κοσμεύεται κανείς με τουρκουάζ και χρησιμοποιούσαν το λίθο ως σημάδι διάκρισης, προσθέτοντας ομορφιά στο σώμα τους, όπου ήταν δυνατόν (Duncan 1968). Για παράδειγμα τρυπούσαν τα αυτιά τους και διεύρυναν τους λοβούς τους ώστε να είναι δυνατή η τοποθέτηση μεγάλων βυσμάτων από τουρκουάζ. Ακόμη, τρυπούσαν τα ρουθούνια τους, τα κάτω χείλη και τα μάγουλά τους ώστε να έχουν πάνω τους εκτεθειμένο ακόμη περισσότερο τον λίθο. Τέλος, βρέθηκαν κάποιες περιπτώσεις Αζτέκων, που είχαν απομακρύνει το σμάλτο των δοντιών τους, ώστε αυτά θα μπορούσαν να επιστρωθούν με τουρκουάζ (Duncan 1968).

Στη Νοτιοδυτική Αμερική οι Ινδιάνοι χρησιμοποιούσαν χάντρες από τουρκουάζ για τη δημιουργία περιδέραιων και βραχιολιών (Εικ. 3). Λάξευαν τον μαλακό λίθο σε σχήματα ζώων με την ελπίδα ότι το πνεύμα του ζώου θα εισέρχονταν σε αυτόν και θα προστάτευε ή θα βοηθούσε τον κομιστή. Το τουρκουάζ ήταν συνήθως λαξευμένο σε μορφές εντόμων, πουλιών, κουνελιών ακόμη και σε μορφές υποδημάτων και ανθρώπινων ποδιών (Duncan 1968).

Είχαν ακόμη και μία άλλη πεποίθηση που υποστήριζε πως το τουρκουάζ μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να προστατεύσει τον κομιστή του από τραυματισμό, να τον ανακουφίσει από ανησυχία και να του φέρει ευτυχία και να τον προστατεύσει από πτώσεις. Οι Ινδιάνοι αυτοί θεωρούσαν ακόμη πως το ιερό μπλε χρώμα του λίθου είχε κλαπεί από τους ουρανούς από την Καταιγίδα και ότι το καλύτερο μέρος για να βρεις ένα τουρκουάζ ήταν στο τέλος ενός ουράνιου τόξου (Duncan 1968).



Εικ. 3. Περιδέραιο, με τουρκουάζ, τουρκουάζ χάντρες, ασημένιες χάντρες, ασήμι, φυλής Νοτιοδυτικών Ινδιάνων, χρονολογία 1950-1980, Αριζόνα ή Νέο Μεξικό, Η.Π.Α. (<http://nmai.si.edu>)

Στους ινδιάνους Νάβαχο (Εικ. 4,5) ο μύθος της δημιουργίας εξηγεί πώς ο πρώτος άνδρας και η πρώτη γυναίκα δημιούργησαν τον ήλιο και τον ουρανό. Λέει πως τοποθέτησαν μία επίπεδη, στρόγγυλη πέτρα στον ουρανό για να φτιάξουν τον ήλιο και γύρω από τα άκρα του ήλιου έβαλαν τουρκουάζ λίθους για να φτιάξουν τον ουρανό μπλε (Duncan 1968). Μια ελαφρώς διαφορετική ερμηνεία του μύθου λέει πώς ο ήλιος ανυψώθηκε στον ουρανό σε δύο πόλους τουρκουάζ και σε δύο πόλους λευκών χαντρών και ο κάθε πόλος κρατούνταν από δύο άνδρες σε ένα από τα τέσσερα σημεία του ορίζοντα, ενώ ένα κομμάτι του μύθου των Νάβαχο εκδηλώνει την πεποίθηση ότι η καρδιά της γης είναι φτιαγμένη από τουρκουάζ (Duncan 1968).



Εικ. 4. Δαχτυλίδι από ασήμι και τουρκουάζ, της φυλής Νάβαχο, χρονολογίας 1880-1900, Αριζόνα, Νέο Μεξικό, Η.Π.Α. (<http://nmai.si.edu>)



Εικ. 5. Βραχιόλι από ασήμι και τουρκουάζ της φυλής Νάβαχο, Morenci, Αριζόνα, Η.Π.Α., (Gem The definitive Visual Guide, Smithsonian).

Η πεποίθηση πως το τουρκουάζ θα έπρεπε να λαμβάνεται σαν δώρο από κάποιον για να έχει οποιαδήποτε αξία επικρατούσε στον Μεσαίωνα, αλλά επίσης οι σύγχρονες Ρωσικές

παροιμίες λεν ότι «το *τυρκουάζ* όταν δίνεται από χέρι αγαπημένου, κουβαλάει πάνω του ευτυχία και καλή τύχη» και πως «το χρώμα του *χλομιάζει* όταν η ευημερία του δωρητή του είναι σε κίνδυνο» (Duncan 1968). Γίνεται έτσι φανερό πως οι θρύλοι σχετικά με το *τυρκουάζ* δεν προέρχονται μόνο από την αρχαιότητα (Εικ. 6).



Εικ. 6. Το στέμμα της αυτοκράτειρας Marie-Louise της Γαλλίας, η οποία το εξέλαβε από τον σύζυγό της Napoleon I το 1810. Αρχικά ήταν τοποθετημένα διαμάντια και ζαφείρια σε αυτό το χρυσό και ασημένιο στέμμα. Στις αρχές του 1950 τα σμαράγδια αφαιρέθηκαν και πουλήθηκαν μεμονωμένα. Μετέπειτα αντικαταστάθηκαν από 79 Περσικά *Τυρκουάζ*. (Gem The definitive Visual Guide, Smisthonian και <https://www.gemsociety.org/article/turquoise-jewelry-gem-information/>).

Οι σύγχρονοι Τούρκοι τοποθετούν *τυρκουάζ* για διακοσμητικό στις κουκούλες των αυτοκινήτων τους, ενώ οι πρώτοι Τούρκοι τοποθετούσαν *τυρκουάζ* λίθους στα χαλινάρια των αλόγων τους για να τα «προστατεύσουν από το άγχος και την πίεση» (Duncan 1968). Σε πολλά μέρη παγκοσμίως, επίσης, χρησιμοποιούνται απομιμήσεις *τυρκουάζ* για να διακοσμήσουν χαλινάρια αλόγων. Οι Ινδουιστές εξακολουθούν να πιστεύουν ότι αν κάποιος κοιτάξει πρώτα το φεγγάρι την ημέρα αμέσως μετά τη νέα σελήνη και μετά κοιτάξει ένα *τυρκουάζ*, θα του φέρει αμέτρητο πλούτο (Duncan 1968).

Αν και οι περισσότερες Αμερικάνικες παραδόσεις σχετικά με το *τυρκουάζ* είναι Ινδιάνικης καταγωγής, ένα μεγάλο μέρος τους προέρχεται από την Ευρωπαϊκή αστρολογία (Duncan 1968). Οι Αμερικάνοι αστρολόγοι υποστηρίζουν πως το *τυρκουάζ* όπως και το σμαράγδι, ο αμέθυστος και το ζαφείρι, είναι υπό τον έλεγχο του Δία. Το *τυρκουάζ*, ακόμη, λέγεται πως κατέχει κάθε είδους μυστικιστικές και μαγικές ιδιότητες και πιστεύεται, για παράδειγμα, πως ο κομιστής του *τυρκουάζ* προστατεύεται από το «κακό μάτι» (King 2002).

Οι προλήψεις που σχετίζονταν με το *τυρκουάζ* δημιουργούσαν πρόβλημα στους επιστήμονες και τους θεολόγους για πολλά χρόνια. Οι επιστήμονες πιστεύουν πως οι δεισιδαιμονίες δεν έχουν θέση στην σύγχρονη μορφωμένη κοινωνία μας, ενώ οι θεολόγοι

κηρύττουν ότι ο Θεός έχει απαγορεύσει τη δεισιδαιμονία και ότι οτιδήποτε είναι άγνωστο πρέπει να αποδίδεται μόνο στο Θεό (Duncan 1968).

Η εκμετάλλευση του τουρκουάζ στην Κίνα άρχισε πιθανώς γύρω στα 7000 π.Χ. και δεδομένα που λήφθηκαν από εκσκαφές φανερώουν ότι κυρίως βρισκόταν σε σημεία κατά μήκος του Κίτρινου Ποταμού (Qin 2016). Οι Dong et al. (2011) βασισμένοι στα δεδομένα που έδωσε η έρευνα τους η οποία κάλυπτε την Νεολιθική εποχή έως και την περίοδο του πολιτισμού των Erlitou (πολιτισμός της πρώιμης εποχής του Χαλκού, 1900-1350 π.Χ.), υποστηρίζουν πως το πιο κοινό υλικό για τα κοσμήματα ήταν το τουρκουάζ. Αυτό συνέβαινε έως και τα πρώτα χρόνια της δυναστείας του Shang (1766-1122 π.Χ.) οπότε το τουρκουάζ αντικαταστάθηκε από τρεμόλιτη (Qin 2016).

Ο μεγαλύτερος αριθμός αντικειμένων φτιαγμένων από τουρκουάζ βρέθηκαν στην περιοχή Jiahu του πολιτισμού των Peiligang, την περιοχή Xiawanggang του πολιτισμού των Yangshao και στην περιοχή Erlitou του πολιτισμού των Erlitou. Η χημική σύσταση του τουρκουάζ που χρησιμοποιήθηκε στα αντικείμενα είναι η ίδια στις περιοχές Jiahu και Xiawanggang (Qin 2016). Παρόλο που το μέρος όπου δημιουργήθηκαν τα αντικείμενα αυτά δεν έχει βρεθεί, είναι εξακριβωμένο ότι το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένα είναι καθαρό τουρκουάζ που ανήκει στις κατηγορίες του Fe- ή Zn- τουρκουάζ (Qin 2016). Οι πρώτες χρήσεις τουρκουάζ κοσμημάτων στην Κίνα προέρχεται, βάσει αρχαιολογικών δεδομένων, από τον πολιτισμό των Peiligang (7000-5000 π.Χ.) (Qin 2016). Ο Chen (2009) αναφέρει πως από 5 περιοχές των Peiligang (στο μέσο της περιοχής Henan) βρέθηκαν και εκσκάφτηκαν συνολικά 68 τεχνουργήματα φτιαγμένα από τουρκουάζ. Η εμφάνιση τους αυτή σε ποικίλες τοποθεσίες, φανερώνει την πλήρη ενσωμάτωση του τουρκουάζ στον υλικό κόσμο των Peiligang (King 2002, Pang 2014). Κάποια απλά περιδέραια φτιαγμένα από τουρκουάζ που ανακαλύφθηκαν χρονολογούνται κατά τα μέσα της περιόδου του πολιτισμού των Yangshao (5000-3000 π.Χ., Qin 2016). Στη Σιβηρία, γινόταν χρήση τουρκουάζ από την εποχή του Χαλκού, και υπάρχουν αναφορές για την ύπαρξη τουρκουάζ μέσα σε κείμενα του αρχαίου Θιβέτ (Rapp 2009).

Αναφορά χρήσης του τουρκουάζ στην Αρχαία Ινδία γίνεται από τους Biswas and Biswas (1996). Λαξεύονταν ώστε να σχηματιστούν διακοσμητικά αντικείμενα, σφραγίδες, χάντρες και κοσμήματα και η χρήση του χρονολογείται στα 6000-3000 χρόνια π.Χ. (Biswas and Biswas 1996).

Στην Ισπανία, στην Καταλονία, στα υπόγεια μεταλλεία που χρονολογούνται στα 5400 π.Χ., από μεταλλωρύχους της Νεολιθικής εποχής εξορύσσονταν κοιτάσματα για την απόληψη βαρισίτη ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και τουρκουάζ με σκοπό τη δημιουργία κοσμημάτων (Costa et al. 1994).

Ο Πλίνιος (N.H. 37.6, 8, 62-75, 112, 116, 118, 124, 197, 204), στον οποίο αναφέρεται ο Rapp (2009), μιλάει για το σμαράγδι από την Σκυθία και την Αίγυπτο, όμως πιθανολογείται ότι μέσα στις 12 ποικιλίες που εκείνος αναγνώρισε, ίσως εκτός από σμαράγδι να περιλαμβάνονταν σε αυτές και: μαλαχίτης, πράσινος κρυσταλλικός χαλαζίας, πράσινος χαλκηδόνιος, πράσινο τουρκουάζ, σμισθωνίτης και πράσινο πορφυριτικό πέτρωμα.

1.1.3 Η προέλευση του ονόματος του λίθου

Αν και ο λίθος είναι γνωστός εδώ και χιλιάδες χρόνια, το όνομα καθαυτό (τουρκουάζ), βάσει του King (2002) προήλθε σχετικά πρόσφατα (~16ο αιώνα). Τα πιο γνωστά ορυχεία τουρκουάζ, ήταν ανέκαθεν αυτά της παλαιάς Περσίας (Duncan 1968). Το περσικό τουρκουάζ έφτασε στην Ευρώπη από Βενετούς εμπόρους, που το αγόραζαν σε παζάρια της Τουρκίας για αυτό και οι Ευρωπαίοι πίστευαν ότι οι λίθοι προέρχονταν από εκεί και τους καλούσαν «Τούρκικους Λίθους» με την Γαλλική εκδοχή του όρου να είναι «turqueis», η οποία εξαγγλίχθηκε ελαφρώς σε «turquoise» (Duncan 1968). Αυτή είναι και η επικρατέστερη από τις ιστορίες σχετικά με την προέλευση του ονόματος του λίθου.

Παράλληλα με το όνομα αυτό, υπάρχουν και άλλα ονόματα με τα οποία καλείται ο λίθος τα οποία αναφέρει ο King (2002) και είναι τα εξής:

- Αγαφήτης – από τον Δημήτρη Αγαφήτη (1816).
- Καλλαϊτης ή καλλαϊς λίθος - (Φυσική Ιστορία του Πλίνιου, AD 77) και τα διάφορα παράγωγά του, που προήλθε από τον αρχαία ελληνικό όρο «καλή πέτρα». Ο Πλίνιος για το χρώμα σχολιάζει πως μοιάζει με το παράκτιο νερό της θάλασσας (υποτίθεται πως αναφέρεται στη θάλασσα της Μεσογείου).
- Chalchuite - τροποποιημένη από «Chalchihuitl» που στη γλώσσα των Αζτέκων και των ιθαγενών μεξικάνων, σημαίνει πράσινη πέτρα.
- Coeruleolactite, πλούσιοι σε Cu πλανερίτες ± Βαρισίτης ± βαβελίτης που όμως οι Foord & Taggart (1998) σχολιάζουν πως είναι αμφιλεγόμενη η ύπαρξη αυτού του ονόματος.
- Firuzegi (ή Piruzeh) – πρώιμη Περσική ονομασία για τουρκουάζ.
- Henwoodite - πλούσιο σε Fe τουρκουάζ.
- Johnite προς τιμή του J.F. John.
- Oriental Τουρκουάζ – τουρκουάζ με προέλευση τη Μέση Ανατολή.
- Rashleighite - πλούσιο σε Fe τουρκουάζ (απορρίφθηκε ως όνομα το 1972).
- Τα απολιθώματα τουρκουάζ ή οροδοντόλιθος που είναι απολιθώματα οστών ή δοντιών, χρωματισμένα με βιβιανίτη, $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$.

1.1.4 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του τουρκουάζ

1.1.4.1 Χημική σύσταση

Το τουρκουάζ (Εικ. 7) είναι ένα ένυδρο φωσφορικό άλας χαλκού/αργιλίου (Cu/Al) που ανήκει στο τρικλινές σύστημα κρυστάλλωσης (Nikbakht et al. 2017). Ο γενικός τύπος για την ομάδα ορυκτών του τουρκουάζ είναι $A_{0-1}B_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$, όπου τη θέση A καταλαμβάνουν δισθενή κατιόντα: Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} και (σπάνια) Ca^{2+} και τη θέση B τρισθενή κατιόντα, κυρίως Al^{3+} και σε ορισμένες περιπτώσεις Fe^{3+} . Συγκεκριμένα, ο συνηθέστερος χημικός τύπος για το τουρκουάζ είναι $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$ (Bernardino et al. 2016). Μερικές φορές μπορεί να παρατηρείται παρουσία ουρανίου ως ιχνοστοιχείο (έως 0,03% U), που πιθανώς προέρχεται από το μετεωρικό νερό (King 2002). Τα υπόλοιπα ορυκτά της ομάδας είναι ο χελύτης $[Fe^{2+}Al_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4(H_2O)]$ που πήρε το όνομα του από τον Αμερικανό γεωλόγο Allen V. Heyl και έχει Fe^{2+} κυρίαρχο κατιόν στην θέση A (Foord and Taggart 1998). Ο χαλκοσιδερίτης $[CuFe_6^{3+}(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4(H_2O)]$, που πήρε το όνομά του από τις ελληνικές λέξεις χαλκός και σίδηρος (King 2002). Ο φαουσιτίτης $[(Zn,Cu)Al_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4(H_2O)]$ που ονομάστηκε έτσι προς τιμήν του C.T. Faust της USGS (King (2002) και ο πλανερίτης $[Al_6(PO_4)_2(PO_3OH)_2(OH)_8 \cdot 4(H_2O)]$ που ονομάστηκε έτσι προς τιμή του Ρώσου γεωλόγου Dimitrii Ivanovich Planer (King 2002) και το οποίο έχει επαναεπιβεβαιωθεί ως ένα είδος τουρκουάζ που χαρακτηρίζεται από κενή τη θέση A.

Η μεταβαλλόμενη χημική σύσταση του τουρκουάζ έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται σε μια μεγάλη ποικιλία χρωμάτων (γαλάζιο, γαλαζοπράσινο και πράσινο, Nikbakht et al. 2017). Μια αλλαγή στη σύσταση μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στο χρώμα, το βάρος και τη σκληρότητα ενός δείγματος (Duncan 1968). Έχει προταθεί ότι οι διαφορές στην αναλογία των Cu/ Fe είναι υπεύθυνες για τις διαφορές στα χρώματα των διάφορων δειγμάτων. Βάσει αυτού, το μπλε τουρκουάζ θεωρείται πως είναι αυτό που περιέχει στο χημικό του τύπο Cu στην θέση A και Al στη θέση B και η απώλεια τριχοειδούς νερού μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια του χρώματός του (King 2002), ενώ το πράσινο τουρκουάζ (γνωστό και ως χαλκοσιδερίτης) οφείλει το χρώμα του κυρίως στον Fe^{3+} που περιέχει στη θέση B (Foord and Taggart 1998, Frost et al. 2006, Rossi et. al 2017). Συνεπώς, όσο πιο μεγάλη η αναλογία Cu/Fe, τόσο πιο γαλάζιο είναι το τουρκουάζ, ενώ όσο μειώνεται το χρώμα του γίνεται πιο πράσινο (Nikbakht et al. 2017). Η αντικατάσταση του Al από Fe^{3+} έχει ως αποτέλεσμα το στερεό διάλυμα τουρκουάζ-χαλκοσιδερίτη $Cu(Al,Fe^{3+})_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$.



Εικ. 7. Τυρκουάζ (Lowry and Lowry, 2010).

Σύμφωνα με τον King (2002) το τυρκουάζ, συχνά «μολύνεται» από τα πετρώματα ξενιστές και έτσι δημιουργούνται φλεβίδια από οξείδια, μαύρου ή καφέ χρώματος, που δίνουν ένα αποτέλεσμα που είναι γνωστό ως «ιστός αράχνης» (Εικ. 8).

Rough



Bisbee rough | This fine example from Bisbee, Arizona, US, shows the "spiderwebbing" (dark veining) typical of blue turquoise from that locality.

Prized pure color

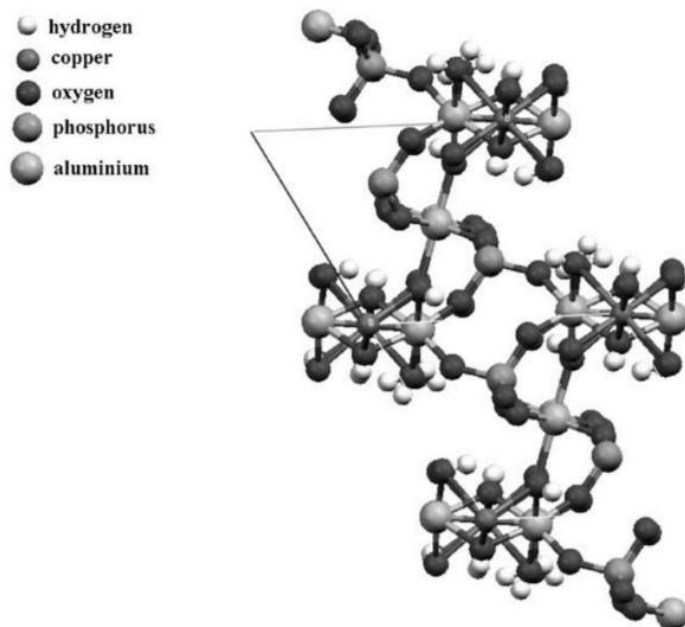


Εικ. 8. Ακατέργαστο (Gem The definitive Visual Guide, Smithsonian) και κατεργασμένο τυρκουάζ (<https://www.gia.edu/turquoise-description>), στα οποία φαίνονται τα φλεβίδια οξειδίων που δίνουν το αποτέλεσμα αυτό, γνωστό ως «ιστός αράχνης».

1.1.3.2 Δομή

Σύμφωνα με τους Forst et al. (2006) η δομή του τυρκουάζ αποτελείται από τετράεδρα PO_4 και οκτάεδρα (Al , Fe^{3+}) που είναι συνδεδεμένα με κοινές κορυφές (Εικ. 9). Ο Cu είναι σε οκταεδρικό συντονισμό με τα 4 μόρια (OH) και τα 2 H_2O . Δεδομένου ότι κάθε μοναδιαία κυψελίδα του τυρκουάζ περιέχει 24 οξυγόνα η περιεκτικότητα σε H_2O στο χημικό τύπο του

ορυκτού περιορίζεται σε 4 μόρια H_2O (King 2002). Η διάκριση μεταξύ τυρκουάζ και χαλκοσιδερίτη έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι δυνατόν να γίνει μακροσκοπικά, αφού τα δύο αυτά ορυκτά είναι δομικά πανομοιότυπα (King 2002).



Εικ. 9. Η δομή του τυρκουάζ (Frost et al. 2006).

Το τυρκουάζ χαρακτηρίζεται από τρικλινική συμμετρία, αλλά μορφολογικά είναι κρυπτοκρυσταλλικό. Η ανάπτυξη ευδιάκριτων κρυστάλλων είναι εξαιρετικά σπάνια. Συνήθως εμφανίζεται με τη μορφή συμπαγών συναθροίσεων ψευδο-ρομβοεδρικών κρυστάλλων σε παράλληλη διάταξη (King 2002).

Στη φυσική του κατάσταση το τυρκουάζ ποικίλλει και μπορεί να εμφανιστεί με τη μορφή άμορφων όγκων μέσα σε πετρώματα, ή ως υψηλής αξίας κρύσταλλοι μέσα σε κοιλότητες πετρωμάτων (Duncan 1968). Το ορυκτό εμφανίζεται άλλοτε με τη μορφή φλεβών και άλλοτε με τη μορφή συναθροίσεων μαζώδων σφαιριδίων βάρους έως και 68 kg (King 2002). Ακόμη, έχει βρεθεί ως σταλακτιτική μάζα με νεφροειδής μορφή (King 2002). Το τυρκουάζ διαθέτει δύο σχισμούς, που σπάνια αναγνωρίζονται, και κογχώδη θραυσμό. Τα καλής ποιότητας τυρκουάζ χαρακτηρίζονται από σκληρότητα μεταξύ 5 και 6 στην κλίμακα Mohs και ειδικό βάρος $2600\text{--}2800 \text{ kg m}^{-3}$ (Duncan 1968, Rapp 2009). Η λάμψη του τυρκουάζ χαρακτηρίζεται υαλώδης στους κρυστάλλους, ενώ κηρώδης ή θαμπή στις μαζώδεις μορφές οι οποίες μπορούν να υποστούν στίλβωση. Έχει διπλοθλαστικότητα 0,040 (Thomas 2009) και γραμμή σκόνης λευκή (King 2002).

1.1.3.3 Ορυκτά που λανθασμένα θεωρούνται τυρκουάζ

Ορυκτά που είναι παρεμφερή στο χρώμα, αλλά τελείως διαφορετικά στην χημική τους σύσταση, συχνά μπερδεύονται με το τυρκουάζ και ακόμη έχουν χρησιμοποιηθεί ως απομίμηση του αυθεντικού λίθου σε διογκωμένες τιμές. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα χρυσόκολλα ($\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x(\text{H}_2-x\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (με $x < 1$), που είναι ένυδρο πυριτικό ορυκτό του χαλκού (Bernardino et al. 2016) και πιο πρόσφατα ο μπλε προσοπίτης ($\text{CaAl}_2(\text{F},\text{OH})_8$ και ο φαουστίτης $[(\text{Zn},\text{Cu})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Bernardino et al. 2016). Ο φαουστίτης είναι το πλούσιο σε Zn μέλος της οικογένειας του τυρκουάζ και σχηματίζει μάζες πράσινου χρώματος, όπως το χρώμα του πράσινου μήλου, κατάλληλες για γεωλογία (King 2002).

Ο λαζουλίτης $[(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH}_2]$, αν και διαθέτει όμοιο χρώμα με του μαλαχίτη και είναι εύκολα αναγνωρίσιμος από τον αναβρασμό του στα οξέα, έχει χρησιμοποιηθεί λανθασμένα ως τυρκουάζ (King 2002). Ο πράσινος μικροκλινής (αμαζονίτης) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για απομίμηση του τυρκουάζ. Ο βαρισίτης ($\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ένα εξίσου εντυπωσιακό στο χρώμα ορυκτό, αν και πιο μαλακό, έχει εσφαλμένα αναγνωριστεί ως τυρκουάζ (King 2002).

Οι Rossi et al. (2017) υπογραμμίζουν πως μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί στον χαρακτηρισμό των ορυκτών της ομάδας του τυρκουάζ βάσει του χρώματός τους και παραθέτουν σχετικά παραδείγματα που έγινε λανθασμένος προσδιορισμός του ορυκτού ως τυρκουάζ. Για παράδειγμα, μια νέα ποικιλία βαρισίτη που ανακαλύφθηκε στο Περού (Hyršl 2011) η οποία θεωρήθηκε αρχικά «πράσινο τυρκουάζ» λόγω του χρώματός της μετά από μελέτη με περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD) ταυτοποιήθηκε ως βαρισίτης (Rossi et al. 2017).

Επειδή, τα ορυκτά της ομάδας του τυρκουάζ βρίσκονται συνήθως σε μαζώδη μορφή ή ως μικροκρυσταλλικά συσσωματώματα είναι αρκετά δύσκολη η λεπτομερής μελέτη των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών μεμονωμένων κρυστάλλων (Cid-Dresdner 1965, Giuseppetti et al. 1989, Kolitsch and Giester 2000, Rossi et al. 2017).

1.1.3.4 Αλλοιώσεις

Το τυρκουάζ θεωρείται σταθερό σαν υλικό στο χρόνο, όμως υπάρχουν διάφοροι λόγοι οι οποίοι οδηγούν στο να χάσει το χρώμα του. Σε ένα σκελετό ενός ιθαγενούς Αμερικανού, για παράδειγμα, βρέθηκε ένα περιδέραιο που χρονολογήθηκε στα 1350 μ.Χ. και δεν είχε κάποιο σημάδι φθοράς (King 2002). Έχει βρεθεί τυρκουάζ το οποίο προήλθε από αντίστροφες διεργασίες, ως ψευδομορφές, από ορυκτά από τα οποία πήρε τη χημεία του,

όπως είναι το ορθόκλαστο και ο απατίτης (King 2002). Στα μεταλλεία Apache Canyon στην Καλιφόρνια βρέθηκε ψευδόμορφο τυρκουάζ που προήλθε από βήρυλλο ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), και υπάρχει δυσκολία στην κατανόηση του σχηματισμού του (King 2002).

Οι Abdu et al. (2011) έδειξαν πως όταν το τυρκουάζ εκτίθεται σε συνθήκες κοντά στην επιφάνεια με μακροπρόθεσμη έκθεση στο φως του ήλιου και στο μετεωρικό νερό, μεταβάλλεται σε λευκά ασβεστίτικα αργιλικά ορυκτά. Η διαδικασία της μεταβολής τους αποκλείει την ορθή αναγνώριση της πρόδρομης φάσης και αυτές οι διαδικασίες απαιτούν περισσότερη έρευνα (Hull et al. 2008, Rossi et al. 2017).

Μια μελέτη αναφορικά με ένα εξαλλοιωμένο τυρκουάζ αναφέρθηκε το 2011 από τους Abdu et al., παρουσιάζοντας ποικίλες κατιονικές ελλείψεις στις θέσεις A και B. Η έρευνα αυτή επισημαίνει την παρουσία του Ca που αντικαθιστά το Cu στη θέση A, και το Si αντικαθιστά το P στη θέση B. Μαζί με τις αντικαταστάσεις αυτές υπάρχει συνοδεία

μείωσης του H_2O , αν και η κρυσταλλική δομή του τυρκουάζ διατηρείται ίδια, όπως επιβεβαιώνεται από την περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Οι Foord και Taggart (1998) υποστήριζαν ότι το Ca αντικαθιστά το Cu στη θέση A και ότι εκεί υπάρχει μια κυρίαρχη φάση Ca, που ονομάζεται «coeruleolactite», υποδηλώνοντας περαιτέρω ότι το η ανεπάρκεια της A θέσης στο τυρκουάζ, με την συνοδεία περίσσειας H_2O οδηγεί στο σχηματισμό πλανερίτη.

1.1.3.5 Περιβάλλον σχηματισμού

Το τυρκουάζ, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένυδρο φωσφορικό άλας του αργιλίου και του χαλκού (Εικ. 10). Ουσιαστικά πρόκειται για ένα ορυκτό που προέρχεται από επιγενετική εξαλλοίωση και σχηματίζεται από την διέλευση μετεωρικού ύδατος μέσα από πλούσια σε Al πετρώματα, παρουσία Cu. Υπάρχει πιθανότητα, ωστόσο, οι αυξημένες θερμοκρασίες να παίζουν κάποιο ρόλο για ορισμένες εμφανίσεις (King 2002).

Στο κέντρο κόκκων τυρκουάζ, έχουν βρεθεί εγκλείσματα δύο φάσεων (αερίων-υγρών) και υπολογίστηκε ότι αυτά ομογενοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 90 και 195 °C. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι άλατα του Mn και Fe έχουν την ικανότητα να απορροφούν άλλα μέταλλα, όπως ο Cu, για αυτό και πιστεύεται ότι κάποια κοιτάσματα τυρκουάζ έχουν αποκομίσει τον περιεχόμενο σε αυτά Cu από τέτοια άλατα (King 2002).

Τα κοιτάσματα τυρκουάζ στην Χερσόνησο Σινά της Αιγύπτου εμφανίζονταν σε ψαμμίτες ηλικίας κάτω Λιθανθρακοφόρου (Nubian) και τα τυρκουάζ καλύτερης ποιότητας ήταν κονδυλώδους μορφής ή μορφής οριζόντιων φλεβιδίων στους πολύ σιδηρούχους ψαμμίτες, οι οποίοι ήταν υποκείμενοι σε αργίλους και σχιστόλιθους (King 2002). Λεπτότερες

επιφλοιώσεις καταλάμβαναν κατακόρυφες ρωγμές και επίπεδα διακλάσεων. Θεωρήθηκε ότι μετεωρικά ύδατα διυλίζονταν μέσω των υπερκείμενων βασαλτικών λαβών και των Άνω Λιθανθρακοφόρων ασβεστόλιθων, τα οποία ήταν, κατά πάσα πιθανότητα, η πηγή του Cu. Επίσης, υπήρχαν μεταλλεία Cu καθώς και Fe κοντά (King 2002).



Εικ.10. Τυρκουάζ (Lowry and Lowry 2010).

Τα κλασικά ιρανικά κοιτάσματα συναντώνται σε Τριτογενείς ψαμμίτες και νουμουλιτικούς ασβεστόλιθους, στους οποίους συνέχεια εισέβαλαν οι νεότεροι απατιτικοί πορφυριτικοί τραχείτες και βασαλτικά πετρώματα. Η μεταγενέστερη επιγενετική δραστηριότητα εξαλλοίωσης προκάλεσε κατάκλαση και αλουνιτίωση των τραχειτών, που παρήγαγε διαλύματα Al και PO₄, ενώ ο Cu προήλθε από τη διάσπαση του διάσπαρτου μεταλλεύματος σουλφιδίων. Τα ιρανικά κοιτάσματα είναι επιφανειακά και οι εργασίες έφθασαν στο μέγιστο βάθος των 9 m από την επιφάνεια κατά το 1965 (King 2002).

1.2 Σκοπός-Στόχοι

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η αναγνώριση, ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός κρυστάλλων τυρκουάζ με μεθόδους μικροσκοπίας (πολωτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου), περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR) σε δείγματα πράσινων αλάτων του χαλκού από την περιοχή Βάθη του Ν. Κιλκίς, με σκοπό τον προσδιορισμό των μικροσκοπικών, ορυκτολογικών, κρυσταλλογραφικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του περιεχόμενου τυρκουάζ, καθώς και την εύρεση του χημικού του τύπου.



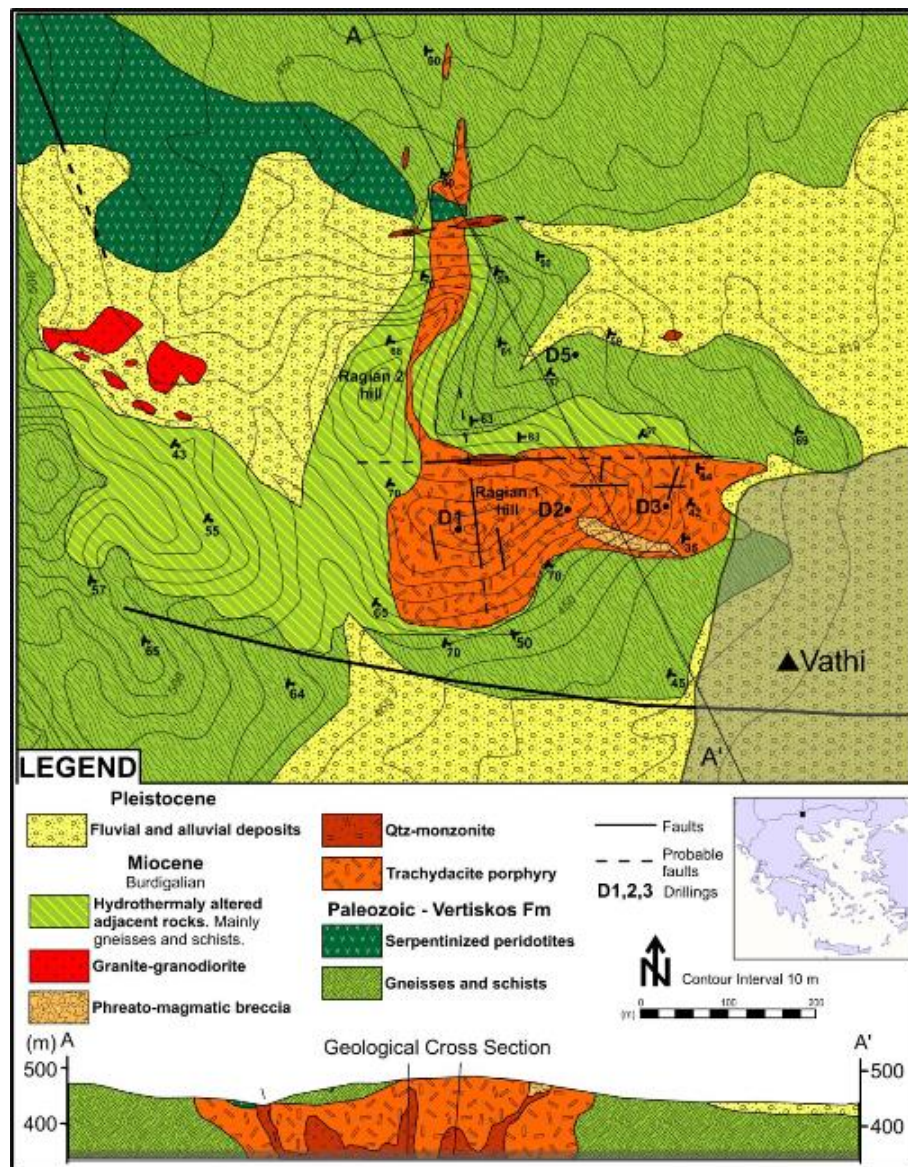
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1. Γενικά στοιχεία

Η Βάθη του Ν. Κιλκίς ανήκει στην ευρύτερη Σερβομακεδονική μάζα. Συγκεκριμένα ανήκει στη σειρά του Βερτίσκου που αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα όπως είναι βιοτιτικός-μοσχοβιτικός γνεύσιος, βιοτικός-κεροσιλβικός γνεύσιος και μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος με μικρή συμμετοχή ενστρώσεων αμφιβολιτών και σερπεντινωμένων υπερβασικών πετρωμάτων (Sklavounos et al. 1992). Η ηλικία των μεταμορφωμένων πετρωμάτων χρονολογείται τουλάχιστον από το κατώτερο Παλαιοζωικό (Kockel & Walther 1967, Sklavounos et al. 1992) και η μεταμόρφωση συνέβη σε συνθήκες αμφιβολιτικής φάσης (Ioannidis & Kelepertzis 1974, Sidiropoulos 1991). Οι γνεύσιοι είναι μεσόκοκκα λευκοκρατικά πετρώματα με πλαγιόκλαστα ($An=25-30\%$), χαλαζία, K-αστρίους, μοσχοβίτη, βιοτίτη που κυρίως αντικαθίσταται από χλωρίτη και επίδοτο και κύρια επουσιώδη ορυκτά τον γρανάτη και τον τιτανίτη (Sidiropoulos 1991, Himmerkus et al. 2009). Οι σχιστόλιθοι, ο οποίοι παρεμβάλλονται μέσα στους γνευσίους, αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, μοσχοβίτη και βιοτίτη (Stergiou 2016). Τα κρυσταλλικά πετρώματα, που συχνά διαπερνώνται από μεταμορφωμένο γαλακτώδη χαλαζία και πηγματιτικές φλέβες και κάποιες φορές, παράλληλα με την σχιστότητα των πετρωμάτων, εμφανίζονται λεπτοί χαλαζιακοί φακοί (Stergiou 2016), εμφανίζουν BBA-NNΔ παράταξη με κλίση προς τα ANA και μέση γωνία κλίσης 65° (Melidonis 1968, Sidiropoulos 1991, Himmerkus et al. 2006). Στα πετρώματα αυτά διεισδύουν υποηφαιστειακά έως πλουτωνικά υπολειμματικά σώματα ποικίλα σε σύσταση (από μονζονίτες-μονζοδιορίτες έως χαλαζιακοί μονζοδιορίτες και δακίτες-πορφυριτικοί ρυοδακίτες), ενώ πάνω στα μεταμορφωμένα σώματα, συναντώνται διάφορα ηφαιστειακά σώματα ρυολιθικής έως ανδεσιτικής σύστασης (Sklavounos et al. 1992). Η ηλικία που έχει προσδιοριστεί για τον μαγματισμό της περιοχής είναι Ανώτερου Πλειόκαινου έως κατώτερου Τεταρτογενούς (Melidonis 1972, Kockel et al. 1975, Panagos & Varnavas 1978, Filippidis et al. 1988, Sklavounos et al. 1992).

Στην περιοχή της Βάθης, ένας πορφυριτικός τραχείτης-ρυοδακίτης, κατά θέσεις έντονα τεκτονισμένος, τοποθετείται στα δυτικά του χωριού της Βάθης (Εικ. 11) και είναι το πιο εκτενές πυριγενές σώμα στην ευρύτερη περιοχή (Sklavounos et al. 1992). Τα πρωτογενή ορυκτά των πορφυριτικών ηφαιστειακών πετρωμάτων είναι πλαγιόκλαστα, σανίδινο, βιοτίτης, κλινοπυρόξενος, απατίτης, τιτανίτης, ζirkόνιο και μεταλλικά σε μία μικροκρυσταλλική θεμελιώδη μάζα όπως διαπιστώθηκε από τη μελέτη λεπτών και λεπτών

στιλνών τομών που κατασκευάστηκαν από πυρήνες γεωτρήσεων από τα πετρώματα αυτά (Sklavounos et al. 1992). Ο βιοτίτης, το πλαγιόκλαστο και ο κλινοπυρόξενος είναι σερικτιτωμένα και το σανίδινο, σε τμήματα, καολινιωμένο εξαιτίας υδροθερμικής εξαλλοίωσης (Filippidis et al. 1988, Sklavounos et al. 1992).



Εικ. 11. Γεωλογικός χάρτης του πορφυριτικού συστήματος της Βάθης (Melidonis 1968, Ioannidis & Kelepertzis 1974, Stergiou 2016).

Ένας Παλαιοζωικός σερπεντινωμένος περιδοτίτης συναντάται ενδιάμεσα από τους γενεσίους, στα βορειοδυτικά της Βάθης (Εικ. 11). Η ανατολικότερη προεξοχή του πετρώματος αυτού έχει επηρεαστεί υδροθερμικά από μία διείσδυση τραχειδακτικού πορφύρη και ο περιδοτίτης εμφανίζεται σχιστώδης με οξειδωμένη μεταλλοφορία (Stergiou 2016). Μέσα στη μάζα του περιδοτίτη παρατηρούνται σε ακτινωτή διάταξη κρύσταλλοι τάλκη και

στα σπασίματά του φλέβες μαγνησίτη (Stergiou 2016). Νότια του περιδοτίτη και δυτικά του τραχειδακτιτικού πορφύρη εμφανίζονται επτά Τριτογενείς μικρές διεισδύσεις (Εικ. 11) σύγχρονες με τις υποηφαιστειακές διεισδύσεις, που σχηματίζουν οβάλ έως κυκλικού σχήματος κοίτες με τη μεγαλύτερη από αυτές να φτάνει περίπου τα 150 m² (Melidonis 1968). Παρουσιάζουν γρανιτική έως γρανοδιοριτική σύσταση και σύμφωνα με τον Melidonis (1968) διακρίνονται δύο τύποι πετρωμάτων, ένας χονδρόκοκκος εξαλλοιωμένος βιοτιτικός γρανίτης και ένας λεπτόκοκκος σχεδόν αναλλοίωτος αμφιβολιτικός γρανίτης.

2.2 Τραχειδακτιτικός πορφύρης

Ο τραχειδακτιτικός πορφύρης του συστήματος της Βάθης είναι γενικώς λεπτόκοκκος έως μεσόκοκκος και μόνο τοπικά εμφανίζεται αδροκρυσταλλικός. Έχει μια πυκνή πορφυριτική υφή και παρουσιάζει έντονη εξαλλοίωση (Stergiou 2016). Μια περιορισμένη προπυλιτική εξαλλοίωση, που είναι υπερκαλυμμένη από μία έντονη σερικιτική εξαλλοίωση, επηρεάζει τον τραχειδακτιτικό πορφύρη. Σύμφωνα με τον Stergiou (2016) ο τραχειδακτιτικός πορφύρης περιέχει έως 40% κ.ο. φαινοκρυστάλλους K-αστρίων, κυρίως ορθόκλαστο, και χαλαζία και ως δευτερεύοντα ορυκτά έχει κεροστίλβη, πλαγιόκλαστο και απατίτη που βρίσκονται κυρίως σε μία λεπτόκοκκη κύρια μάζα K-αστρίων, χαλαζία και λευκού μαρμαρυγία. Τα κύρια επουσιώδη ορυκτά είναι ζirkόνιο, ιλμενίτης, τιτανίτης και ελάχιστος μοναζίτης. Ο βιοτίτης, ο χαλαζίας, οι K-άστριοι και ελάχιστος μαγνητίτης (ποτασική ζώνη στο βάθος), το επίδοτο, ο κλινοζοϊσίτης, ο αλβίτης και ο χλωρίτης (προπυλιτική ζώνη) και σερικίτης, χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, δολομίτης, καολινίτης και ρουτίλιο (σερικιτική εξαλλοίωση) αποτελούν τα κύρια ορυκτά της εξαλλοίωσης (Stergiou 2016). Ο τραχειδακτιτικός πορφύρης περιέχει μια εντελώς οξειδωμένη σημαντική ποσότητα μεταλλοφορίας με τους αιματίτη, γκαιτίτη, μαλαχίτη, αζουρίτη, χρυσόκολλα, τουρκουάζ, τορμπερνίτη και μετατορμπερνίτη να είναι τα κύρια ορυκτά που σχηματίστηκαν κατά την οξείδωση (Stergiou 2016).

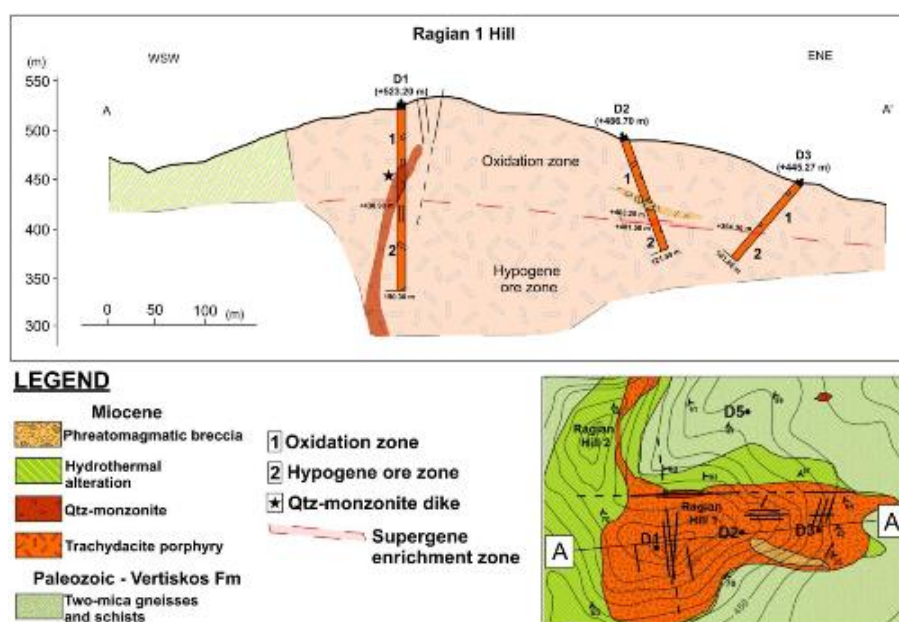
2.3 Μεταλλοφορία της Βάθης Ν. Κιλκίς

Το πορφυριτικού τύπου κοίτασμα της Βάθης ήταν ένα από τα κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου στα οποία παρατηρήθηκε δραστηριότητα από την αρχαιότητα κάτι που μαρτυρούν οι στοές που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή. Ιστορικές πηγές αναφέρουν την ευρεία εξόρυξη κατά τη διάρκεια του βασιλείου του Μεγάλου Αλεξάνδρου Ι της Μακεδονίας (498-454 π.Χ.) και μετά αυτού (Vavelidis 2004, Stergiou 2016).

Το πορφυριτικό κοίτασμα της Βάθης Κιλκίς ανήκει στη Σερβομακεδονική μεταλλογενετική επαρχία και είναι τμήμα της μεταλλοφόρας ζώνης της Δυτικής Τυθούς (Neubauer et al. 2003, Melfos & Voudouris 2012). Στη Σερβομακεδονική μεταλλογενετική επαρχία, εκτός από τη Βάθη, συναντώνται πορφυριτικά κοιτάσματα στις Σκουριές Χαλκιδικής (Eliopoulos & Economou-Eliopoulos 1991, Gilg & Frei 1994, Kroll et al. 2002, Stergiou 2016), στην περιοχή Buchim της ΠΓΔΜ και στο Boron Dol της Σερβίας (Stergiou 2016).

Παρόλο που η Βάθη είναι ένα μικρό πορφυριτικό σύστημα, είναι τοπικά εμπλουτισμένη σε Cu, Mo, Au και U παρουσιάζοντας ένα σημαντικό δυναμικό. Οι εκτιμήσεις από γεωτρήσεις δείχνουν ότι τα πιθανά αποθέματα του πορφυριτικού συστήματος της Βάθης είναι περίπου 15 Mt μεταλλεύματος με μέση περιεκτικότητα 0,30% κ.β. Cu και 0,8 g/t Au (Veranis & Tsamantouridis 1991).

Η διάσπαρτη μεταλλοφορία του πορφυριτικού συστήματος της Βάθης φιλοξενείται στις χαλαζιακές-μονζονιτικές κοίτες, στους τραχειδακτιτικούς πορφύρεις και στα περιβάλλοντα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως είναι οι διμαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, γνεύσιοι και αμφιβολίτες (Εικ. 12) και είναι επιλεκτικά τοποθετημένη καλύπτοντας μια περιοχή των περίπου 0,02 km² κατά μήκος του Ραγιά 1 Λόφου (Markoulis 1970, Stergiou 2016).



Εικ. 12. Κατακόρυφη κατανομή των ζωνών μεταλλοφορίας στο Ραγιά 1 λόφο (Stergiou 2016).

Τα επιφανειακά πρωτογενή ορυκτά παρουσιάζονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου οξειδωμένα και συσχετίζονται με την ανάπτυξη της ποτασσικής-σερικιτικής εξαλλοίωσης, ενώ προς τις

ζώνες προπυλιτικής και σερικιτικής εξαλλοίωσης παρατηρείται μείωση της μεταλλοφορίας (Sklavounos et. al. 1992, Stergiou 2016). Επίσης, η πρωταρχική αυτή μεταλλοφορία παρατηρείται και βόρεια από το Ραγιά 2 Λόφο, στις χαλαζιακές-μονζονιτικές διεισδύσεις (Stergiou 2016). Ο Ραγιά 1 Λόφος καλύπτεται από μια επιμήκη υπεργενή μεταλλοφορία η οποία εξασθενεί προς το Ραγιά 2 Λόφο (Stergiou 2016). Φθάνει τα 90 έως 100 m σε βάθος, από την επιφάνεια και στο βάθος των 90 m αναπτύσσεται μία στενή, δευτερογενής ζώνη εμπλουτισμού με πάχος 2 m (Markoulis 1970, Sklavounos et al., 1992, Stergiou 2016).

Η πορφυριτικού τύπου μεταλλοφορία αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη με ελάχιστο μολυβδαινίτη, μαγνητίτη και βορνίτη, ενώ σε βάθος και στα εξωτερικά τμήματα του πορφυριτικού συστήματος εμφανίζεται γαληνίτης, σφαλερίτης, αρσеноπυρίτης και μαγνητοπυρίτης με τη μορφή διάσπαρτων μαζών, φλεβών και μικρών επαυξήσεων (Stergiou 2016).

Μέσα στον χαλαζιακό μονζονίτη η πρωτογενής μεταλλοφορία εμφανίζεται διάσπαρτη και σε φλέβες, συνδέεται με την ποτασσική-σερικιτική εξαλλοίωση και στη σύστασή της περιλαμβάνει κυρίως σιδηροπυρίτη (Stergiou 2016). Οι διάσπαρτοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη φθάνουν τα 3 mm σε μέγεθος και σε κάποιες περιπτώσεις αποτελούν το 30% του συνολικού όγκου του πετρώματος, ενώ οι φλέβες έχουν πλάτος έως 4 mm και περιλαμβάνουν χαλαζία και σιδηροπυρίτη (Stergiou 2016).

Ένα σημαντικό μεταλλικό περιεχόμενο, κυρίως από ακανόνιστου σχήματος κρυστάλλους σιδηροπυρίτη (μεγέθους έως και 80 μm), περιέχεται και στα φρεατομαγματικά λατυποπαγή (Stergiou 2016). Ως επί τω πλείστων, ο σιδηροπυρίτης εμφανίζεται σε όλη την κύρια μάζα αυτών των λατυποπαγών, καθώς και μέσα στα λατυποποιημένα τεμαχίδια των πετρωμάτων (Stergiou 2016). Τα φρεατομαγματικά λατυποπαγή φιλοξενούν άφθονο αιματίτη, γκαιτίτη, μαλαχίτη και ελάχιστο αζουρίτη και αυτό συμβαίνει εξαιτίας της έντονης επιφανειακής οξείδωσης (Stergiou 2016).

Στον τραχειδακτικό πορφύρη περιέχεται μία φτωχή πρωταρχική μεταλλοφορία σουλφιδίων με σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, με την πλειοψηφία των μεταλλικών ορυκτών να είναι οξειδωμένη (Stergiou 2016). Η μορφή που εμφανίζεται η μεταλλοφορία είναι σε μορφή διάσπαρτων ιδιόμορφων κρυστάλλων, ακανόνιστων συσσωματωμάτων και χαλαζιακών φλεβιδίων που βρίσκονται κατά μήκος ρωγμών και σπασιμάτων του πετρώματος (Stergiou 2016) και παρατηρείται, σύμφωνα με τα αποτελέσματα πυρηνοληπτικών γεωτρήσεων, σε βάθος κάτω από τα 90 m (Markoulis 1970). Στο βάθος των 139.50 m υπάρχουν εξίσου σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης, όμως στα 166 m ο σιδηροπυρίτης απουσιάζει και παρατηρείται μόνο χαλκοπυρίτης και μολυβδαινίτης (Stergiou 2016).

Συμπαγής οξειδωμένη μεταλλοφορία που εμφανίζεται κυρίως στην επιφάνεια και είναι έως 50 cm πλάτους, γεμίζει τα πολυάριθμα σπασίματα και ρωγμές του τραχειδακτιτικού πορφύρη (Markoulis 1970), ο οποίος χαρακτηρίζεται από μια εκτεταμένη σπογγώδη υφή (Stergiou 2016). Στη ζώνη οξείδωσης αυτής της μεταλλοφορίας βρίσκονται διάσπαρτα και υπό την μορφή συσσωματωμάτων δευτερογενή ορυκτά του Cu και Fe, καθώς και ελάχιστος αυτοφυής Au (Markoulis 1970). Επιπλέον, έχουν βρεθεί τυρκουάζ, τορμπερνίτης και μετα-τορμπερνίτης (Stergiou 2016). Ο τορμπερνίτης, κυρίως μέσα σε μία στενή ζώνη που βρίσκεται σε βάθος μεταξύ των 72 και 75m, σχηματίζει διασπορές και συσσωματώματα κρυστάλλων (Markoulis 1970). Κάτω από τη ζώνη οξείδωσης έχει αναπτυχθεί μία στενή, έως 2 m πάχος, υπεργενής ζώνη εμπλουτισμού η οποία αποτελείται από χαλκοσίνη, κοβελλίνη και ελάχιστο κυπρίτη και αυτοφυή χαλκό (Markoulis 1970).

Σε κάποια τμήματα του πορφυριτικού συστήματος της Βάθης παρουσιάζεται ένα πυκνό σύστημα φλεβών χαλαζία-σερικίτη-σιδηροπυρίτη με διεύθυνση Α-Δ που τέμνει εγκάρσια τον τραχειδακτιτικό πορφύρη (Stergiou 2016). Οι φλέβες αυτές αντιστοιχούν στη μορφολογία και την ορυκτολογία των φλεβών τύπου-D (Sillitoe 2010), είναι λεπτές με σύνηθες πάχος έως 1 cm που όμως τοπικά μπορεί να φτάσει στα 5 cm, και παρατηρούνται κατά μήκος της σερικιτικής ζώνης (Stergiou 2016). Ο σιδηροπυρίτης είναι οξειδωμένος σε λειμωνίτη. Σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται μαλαχίτης που συνδέεται με πρωτογενή Cu-σουλφίδια, τα οποία τυπικά συναντώνται στις φλέβες τύπου-D (Sillitoe 2010).

2.4 Δευτερεύοντα ορυκτά

Η μεταλλοφορία έχει επηρεαστεί σχεδόν εξ' ολοκλήρου από μέτριες έως ισχυρές υπεργενείς ατμοσφαιρικές συνθήκες και διαδικασίες εξαλλοίωσης. Έτσι, έχει αναπτυχθεί μία εκτεταμένη ζώνη οξείδωσης σε βάθος περίπου έως 100 m (Εικ. 12) και τα κύρια δευτερεύοντα ορυκτά που έχουν βρεθεί σε αυτήν περιλαμβάνουν: αιματίτη + γκαιτίτη + μαλαχίτη + αζουρίτη + κυπρίτη + τορμπερνίτη και μετα-τορμπερνίτη, ενώ επίσης εμφανίζονται αυτοφυής χαλκός και αυτοφυής χρυσός (Stergiou 2016). Μία δευτερογενής ζώνη εμπλουτισμού που αποτελείται κυρίως από χαλκοσίνη και κοβελλίνη είναι αναπτυγμένη τοπικά, περίπου μεταξύ των 90 και 100 m (Markoulis 1970).

Μέσα στη ζώνη οξείδωσης τα κύρια προϊόντα οξείδωσης του σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη είναι ο αιματίτης και ο γκαιτίτης. Αυτό συνέβη διότι επιφανειακά οι διαδικασίες οξείδωσης και έκπλυσης έχουν επηρεάσει και συχνά συνολικά απομακρύνει το σιδηροπυρίτη και κατά συνέπεια σχηματίστηκαν ο αιματίτης και ο γκαιτίτης (Stergiou 2016). Ο αιματίτης βρίσκεται μόνο επιφανειακά και παρατηρείται ως φύλλα και ως βοτρυοειδή έως κοκκώδη

συσσωματώματα, ενώ μέσα στις ασυνέχειες του πετρώματος εμφανίζεται ως ακτινωτά συσσωματώματα πλακωδών κρυστάλλων (Stergiou 2016). Σε βαθύτερα σημεία, η αντικατάσταση του σιδηροπυρίτη και του χαλκοπυρίτη έχει οδηγήσει μόνο σε γκαιτίτη (Stergiou 2016). Στην επιφάνεια, στις ζώνες ρηγμάτων, το κυρίαρχο ορυκτό που παράγεται από την οξείδωση είναι ο γκαιτίτης και σε μερικές περιπτώσεις σχηματίζει μάζες που φτάνουν μέχρι και τα 20 cm σε πλάτος (Stergiou 2016). Ο Markoulis (1970) αναφέρει φλέβα αυτοφυούς χρυσού μέσα σε μία μάζα γκαιτίτη, η οποία βρίσκεται μέσα σε μία ασυνέχεια του τραχειδακτιτικού πορφύρη στο βάθος των 16 m. Σε βάθος ο γκαιτίτης έχει παρατηρηθεί σε μάζες νεφροειδούς μορφής μαζί με πινακοειδές ρουτίλιο (Stergiou 2016).

Ο μαλαχίτης γεμίζει διάκενα και ρωγμές του πετρώματος και εμφανίζεται υπό την μορφή συμπαγών, βοτρυοειδών συσσωματωμάτων και βελλονοειδών-ακιδοειδών έως πινακοειδών πρισματικών κρυστάλλων με ελάχιστες επιφλοιώσεις αζουρίτη (Stergiou 2016).

Ο κυπρίτης αυξάνεται βαθμιαία με το βάθος (Markoulis 1970) και μεταξύ των 90 και 92 m βάθους παρατηρήθηκε να σχηματίζει φλεβίδια. Γεμίζει ρωγμώσεις μαζί με ελάχιστες ακανόνιστες απομείξεις χαλκοσίνη και κοβελλίνη και μέσα σε αυτόν εμφανίζεται αυτοφυής χαλκός με τη μορφή μικρών διεσπαρμένων κόκκων. Η παρουσία χαλκοσίνη και κοβελλίνη, που υπάρχουν μέσα στη δευτερογενή ζώνη εμπλουτισμού, αυξάνεται δραστικά σε βάθος μεγαλύτερο των 60 m, είναι πάντα προϊόντα αλλοίωσης του χαλκοπυρίτη και του βορνίτη και συναντώνται κυρίως σε βάθος 90 m (Stergiou 2016).

ΒΔ της Βάθης στην ανατολική πλευρά του Ραγιά 1 Λόφου έχει βρεθεί μία εμφάνιση τυρκουάζ, που είναι και η μοναδική στην Ελλάδα. Η πρώτη αναφορά για αυτήν έγινε από τον Dimitriadis (1973). Είναι περιορισμένης έκτασης σε φλεβίδια και επιφλοιώσεις εμφανίζοντας χαρακτηριστικά πράσινα χρώματα και σχηματίζοντας εξαγωνικές ψευδομορφές από προϋπάρχοντες κρυστάλλους απατίτη. Σε ανοιχτά σπασίματα συνήθως έχει μία συμπαγή-σταλακτιτική δομή, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις είναι κρυπτοκρυσταλλικό έως λεπτόκοκκο (Sklavounos et al. 1992). Εκτός από το τυρκουάζ παρατηρήθηκαν ποικίλες, μικρές εμφανίσεις από πλούσια σε LILE- and HFSE- (κυρίως Sr,Nb,Ce,Th,La,U) φωσφορούχα ορυκτά του ασβεστίου και πολυοξείδια (π.χ. γουντχαουσεΐτης, σεναΐτης) να γεμίζουν τα κενά μεταξύ άλλων ορυκτών (Stergiou 2016).



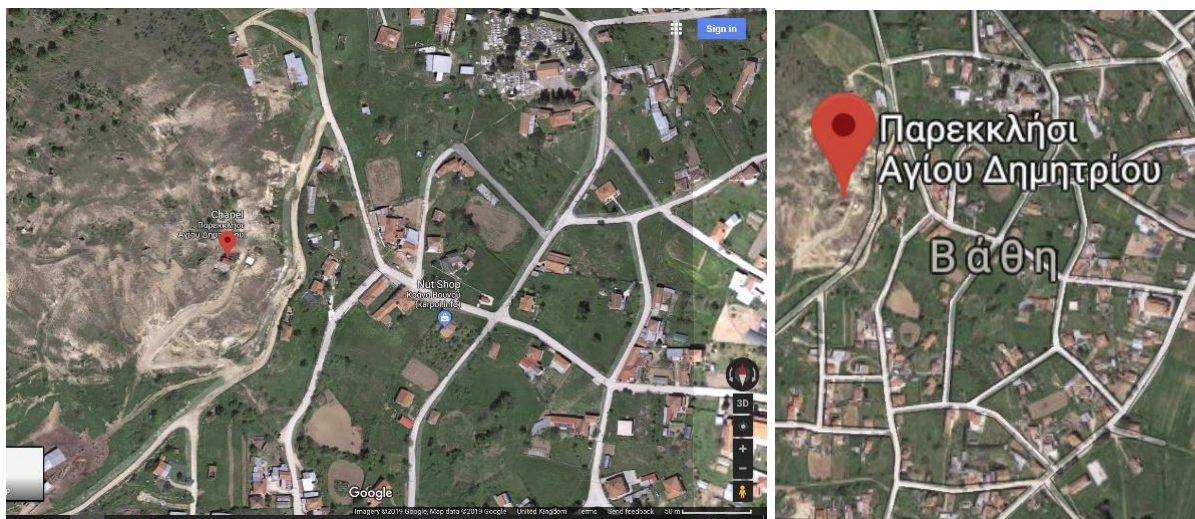
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 Δειγματοληψία

Εκτεταμένη υπαίθρια έρευνα πραγματοποιήθηκε στο χωριό Βάθη Κιλκίς και συγκεκριμένα τη θέση παρεκκλήσι Αγίου Δημητρίου Β-ΒΔ του χωριού (Εικ. 13) με σκοπό την αναζήτηση θέσεων για την ύπαρξη τουρκουάζ. Αποτέλεσμα αυτή της έρευνας ήταν η επιλεκτική δειγματοληψία 3 δειγμάτων με μακροσκοπικά χαρακτηριστικά, όπως πράσινο-κυανοπράσινο χρώμα, που υποδεικνύουν την πιθανή παρουσία τουρκουάζ. Στα δείγματα αυτά θα γίνει περεταίρω μελέτη τόσο ορυκτολογική με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου και περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ, όσο και χημική-ορυκτοχημική με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Επιπλέον, εξαιτίας της μικροκρυσταλλικής υφής του τουρκουάζ, τα εξεταζόμενα δείγματα μελετήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου για την επαλήθευση του τουρκουάζ από τους χαρακτηριστικούς δεσμούς που εμφανίζει.

Τέλος, μας διατέθηκε από την προσωπική συλλογή του Ομ. Καθηγητή κ. Σκλαβούνου Σπ. το δείγμα τουρκουάζ που είχε μελετηθεί κατά το παρελθόν από την ίδια περιοχή (Sklavounos et al. 1992) προκειμένου να γίνει μελέτη και σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα δεδομένα της παρούσας μελέτης.



Εικ. 13. Περιοχή έρευνας και δειγματοληψίας (google maps)

3.2 Μικροσκοπική μελέτη

Από τα 3 δείγματα που συλλέχθηκαν από τη Βάθη Κιλκίς έγινε κατασκευή λεπτών-στιλπνών τομών στο εργαστήριο παρασκευής λεπτών τομών του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, αφενός

για να πραγματοποιηθεί η μικροσκοπική τους μελέτη και αφετέρου για να γίνει μορφολογική εξέταση και μικροανάλυση των ορυκτών φάσεων που περιέχονται σε αυτά με σκοπό την αναγνώριση του τυρκουάζ και τον υπολογισμό του χημικού του τύπου.

3.3 Ορυκτολογική και κρυσταλλογραφική μελέτη

Για τον υπολογισμό της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε στο χέρι σε αχάτινο γουδί σε μορφή σκόνης (Εικ. 14) και προετοιμάστηκαν τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα προκειμένου να γίνει ταυτοποίηση και ημιποσοστικός υπολογισμός της ορυκτολογικής σύστασης.



Εικ. 14. Κονιοποίηση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Η ορυκτολογική ανάλυση έγινε σε περιθλασιόμετρο Philips PW1820/00 εφοδιασμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη $\text{Cu}_{K\alpha}$ ακτινοβολίας που ανήκει στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ. (Εικ. 15). Η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν από 3° έως 63° και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$. Πριν μελέτη των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασιόμετρο, ενώ η προετοιμασία των παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης ήταν όμοιες για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

Ο ημιποσοστικός υπολογισμός της ορυκτολογικής σύστασης έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων των ορυκτών και λαμβάνοντας υπόψη την

πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν. Εξωτερικά πρότυπα μιγμάτων, των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα, χρησιμοποιήθηκαν για τη διόρθωση των αποτελεσμάτων. Ο υπολογισμός του άμορφου υλικού, το οποίο αναγνωρίζεται με την μορφολογική εξέταση των περιθλασιογραμμάτων των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο των Καντηράνης κ.ά. (2004).



Εικ. 15. Περιθλασιόμετρο ακτίνων-X του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Τέλος, από τα δεδομένα της ορυκτολογικής ανάλυσης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έγινε μελέτη της κυψελίδας του εξεταζόμενου τουρκουάζ προκειμένου να διερευνηθούν οι διατάξεις των αξόνων συμμετρίας, καθώς και ο όγκος της κυψελίδας. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της μικροανάλυσης, θα γίνει σύγκριση της κυψελίδας με τη θεωρητική κυψελίδα του τουρκουάζ από δεδομένα της βιβλιογραφίας και του Διεθνούς Κέντρου Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (ICDD) και θα γίνει μια προσπάθεια να διερευνηθεί ο ρόλος της ορυκτοχημείας στη διαμόρφωσή της.

Για τις κρυσταλλογραφικές μετρήσεις της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα CHEKCELL το οποίο είναι μια τροποποιημένη έκδοση της εφαρμογής CELREF που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δεδομένων που εξάγονται από το πρόγραμμα CRYSFIRE. Έχει αναπτυχθεί στα εργαστήρια Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique του Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) από τους Jean Laugier και Bernard Bochu.

3.4 Μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη

Για την δημιουργία της σχηματικής εικόνας και μικροανάλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDS).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των μορφολογικών και χημικών χαρακτηριστικών των συστατικών των δειγμάτων ανήκει στο διατμηματικό εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και είναι τύπου Jeol JSM-840 (Εικ. 16). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε λειτουργεί σε συνθήκες τάσης 15kV, έντασης ηλεκτρονικής δέσμης <3 nA και διαμέτρο 1 μm . Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται όταν εξετάζονται δείγματα που περιέχουν ορυκτά με υψηλή συγκέντρωση αλκαλίων ή νερού (ένυδρα ορυκτά) ώστε οι συνθήκες λειτουργίας να είναι κατάλληλες για να αποφεύγονται φαινόμενα απώλειας αλκαλίων και αλκαλικών γαιών από τη δομή των περιεχόμενων ορυκτών λόγω εξαέρωσης κατά την μικροανάλυση.

Τα μέρη του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, η λειτουργία των οποίων θα αναλυθεί στη συνέχεια, είναι: i) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, ii) ο έλεγχος ευθυγράμμισης, iii) η αεροστεγής βαλβίδα, iv) οι συμπυκνωτές φακοί, v) το διάφραγμα, vi) τα πηνία σάρωσης, vii) ο αντικειμενικός φακός, viii) η τράπεζα και ix) ο θάλαμος δείγματος.



Εικ. 16. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Jeol JSM-840 του Α.Π.Θ.

Η πηγή του φωτός, όπου πραγματοποιείται η παραγωγή, επιτάχυνση και εστίαση των ηλεκτρονίων της ηλεκτρονικής δέσμης αποτελεί το ηλεκτρονικό τηλεβόλο. Η παραγωγή της ηλεκτρονικής δέσμης, η οποία αποτελεί την κάθοδο (αρνητικό δυναμικό), γίνεται από ένα

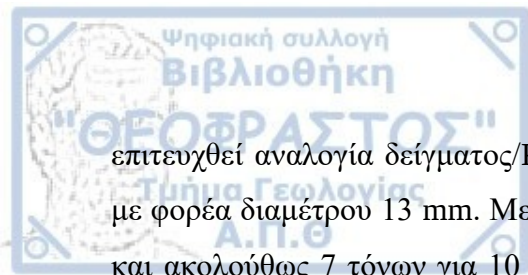
νήμα βολφραμίου (σχήματος "V"). Το νήμα πυρακτώνεται αμέσως μόλις εφαρμοστεί ρεύμα και εκπέμπει τη δέσμη ηλεκτρονίων τα οποία έλκονται από την άνοδο (θετικό δυναμικό) και έτσι αυτά επιταχύνονται. Η δέσμη διέρχεται από τη στήλη του μικροσκοπίου και από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών. Οι φακοί βοηθούν στη μείωση της διαμέτρου της δέσμης και στον έλεγχο της φωτεινότητας της ηλεκτρονικής δέσμης που προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός, σε συνδυασμό με το διάφραγμα, σχηματίζει το είδωλο του δείγματος. Τα πηνία σάρωσης είναι αυτά στα οποία οφείλεται η δημιουργία ενός μαγνητικού πεδίου το οποίο υποχρεώνει την δέσμη να εκτελεί μια κίνηση «μπρος-πίσω» με αποτέλεσμα να σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Με το διάγραμμα ενέργειας που καταγράφεται μέσω της διαδικασίας αυτής, γίνεται λήψη των πληροφοριών σχετικά με την χημική σύσταση του δείγματος. Έτσι μπορεί να επιτευχθεί η στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος με τη μέθοδο της *μικροανάλυσης*. Με τη χρήση διαγράμματος έντασης-ενέργειας πραγματοποιείται η ανάλυση της ενεργειακής διασποράς (EDS) σε αντίστοιχο φασματομέτρο.

2.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου ως μέθοδος χαρακτηρισμού, έχει ως βάση την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου με το εξεταζόμενο δείγμα. Συγκεκριμένα, αφορά τη μελέτη με την οποία επιδρά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στους δεσμούς των μορίων του εξεταζόμενου υλικού, προκαλώντας ταλαντώσεις, την ενέργεια των οποίων καταγράφουμε και ερμηνεύουμε. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι τα μόρια του υλικού που εξετάζεται να έχουν μόνιμη διπολική ροπή, στην οποία προκαλείται μεταβολή εξαιτίας της παραμόρφωσης του μορίου που συνεπάγεται απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου.

Η περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που χρησιμοποιείται για τις συγκεκριμένες φασματοσκοπικές μελέτες είναι το υπέρυθρο που αντιστοιχεί στην περιοχή με 10 έως 10000 cm^{-1} κυματάριθμο και χωρίζεται σε κοντινό (4000-10000 cm^{-1}), μέσο (400-4000 cm^{-1}) και μακρινό (10-400 cm^{-1}) υπέρυθρο. Δεν μπορεί να γίνει χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου σε ορισμένες κατηγορίες ουσιών όπως: τα άτομα, τα μονοατομικά ιόντα (απουσία δεσμού), τα ευγενή αέρια (μονοατομικά), και τα διατομικά μόρια του ίδιου στοιχείου (λόγω συμμετρίας του δεσμού).

Εφόσον τα εξεταζόμενα δείγματα είναι σε μορφή σκόνης, για τη μελέτη τους επιλέχθηκε η τεχνική του δισκίου με KBr. Συγκεκριμένα, αντιπροσωπευτική ποσότητα κονιοποιημένου δείγματος, περίπου 2 mg, ομογενοποιήθηκε με περίπου 200 mg KBr ώστε να

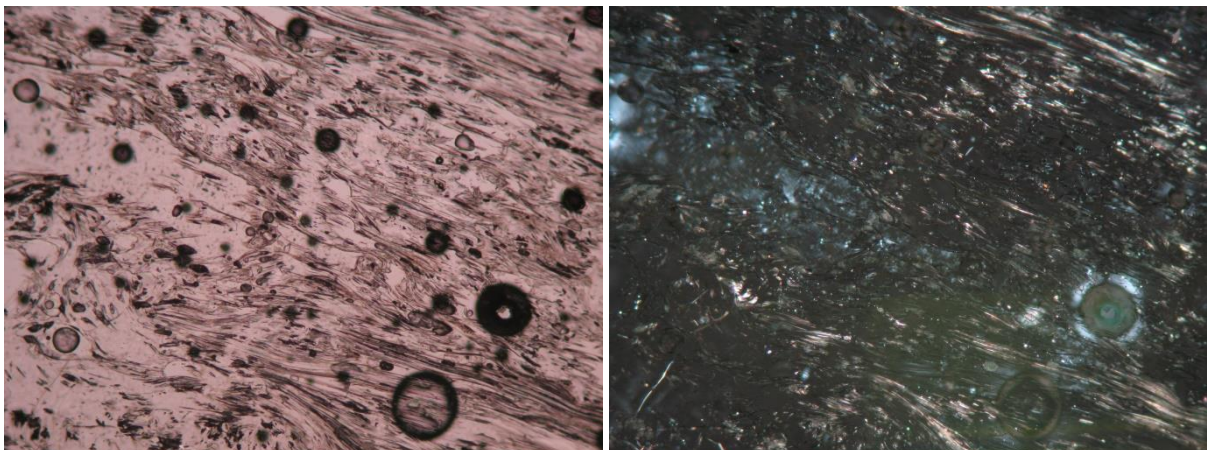


επιτευχθεί αναλογία δείγματος/KBr 1/100 και ακολούθως το μίγμα τοποθετήθηκε σε πρέσα με φορέα διαμέτρου 13 mm. Με την πρέσα επιβλήθηκε στο μίγμα πίεση 4 τόνων για 4 λεπτά και ακολούθως 7 τόνων για 10 λεπτά και προέκυψε δισκίο έτοιμο προς μέτρηση. Η μελέτη των δειγμάτων έγινε στην περιοχή του μέσου υπερύθρου με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} και λήψη φάσματος απορρόφησης. Το φασματοσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε, τύπου Perkin-Elmer (FTIR Spectrum 1000), ανήκει στον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ.

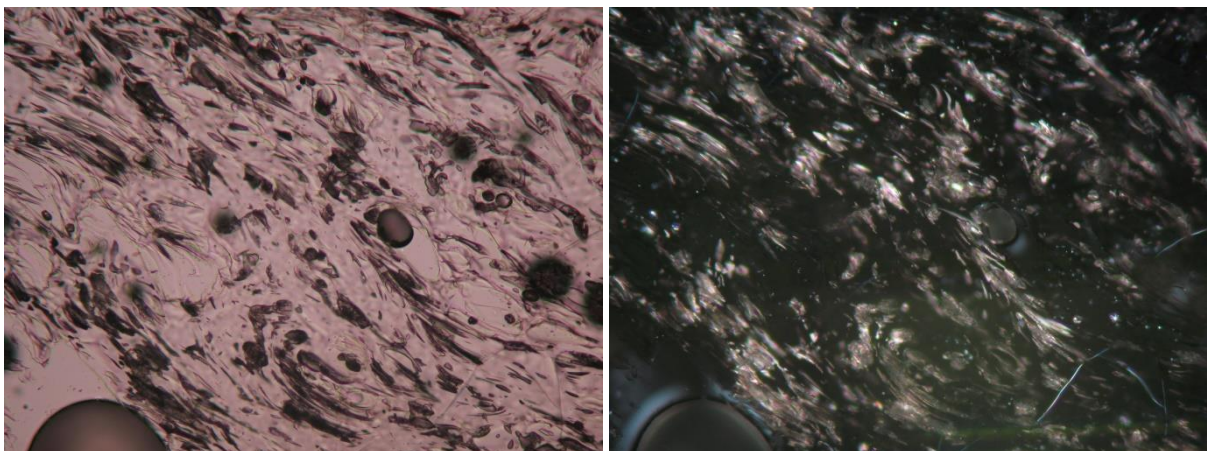
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Μικροσκοπική ανάλυση

Στις εικόνες 17-18, παρουσιάζονται τα ιστολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων δειγμάτων στο πολωτικό μικροσκόπιο. Η κύρια μάζα φαίνεται να αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, κατά θέσεις οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου και ασβεστιτικό υλικό. Αρκετά εμφανείς κατά θέσεις είναι οι συγκεντρώσεις δευτερογενούς, λεπτοκρυσταλλικού κατά βάση, χαλαζία σε παράλληλη-υποπαράλληλη διάταξη με τα φλεβίδια λεπτομερούς μαρμαρυγία/σερικήτη. Το τυρκουάζ εμφανίζεται με τη μορφή λεπτο- έως κρυπτοκρυσταλλικών συσσωματωμάτων, συνήθως δίπλα ή εντός των φλεβιδίων σερικήτη με τον οποίο φαίνεται να συνδέεται γενετικά. Δεδομένου ότι τα συσσωματώματα αυτά εμφανίζονται αρκετά αδιαφανή δεν ήταν δυνατή η λεπτομερής μελέτη και απόδοση των οπτικών χαρακτηριστικών του εξεταζόμενου τυρκουάζ.



Εικ. 17. Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου από τα εξεταζόμενα δείγματα με τυρκουάζ, Βάθη Ν. Κιλκίς. N// αριστερά, N⊥ δεξιά, μεγάλη διάσταση 2mm.



Εικ. 18. Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου από τα εξεταζόμενα δείγματα με τυρκουάζ, Βάθη Ν. Κιλκίς. N// αριστερά, N⊥ δεξιά, μεγάλη διάσταση 1mm.

4.2 Ορυκτολογική και κρυσταλλογραφική μελέτη

Στον Πίν. 1 δίνονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων, ενώ στις εικόνες 19-22 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματά τους. Τα δείγματα 1-3 συλλέχθηκαν στα πλαίσια της παρούσης ΜΔΕ, ενώ το δείγμα 1_T μας διατέθηκε για μελέτη και προέρχεται από την ίδια περιοχή, αλλά από πυρήνα γεώτρησης.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

Δείγμα	Q	Kf	M	Cl	Ht	Mal	Turq	Am
1	45	-	20	3	-	11	-	21
2	46	-	17	4	7	7	4	15
3	7	38	8	4	12	13	7	11
1_T	-	-	-	-	-	-	89	11

Q: Χαλαζίας, Kf: K-ούχος άστριος, M: Μαρμαρυγίας, Cl: Αργιλικά ορυκτά (κυρίως καολινίτης), Ht: Αιματίτης, Mal: Μαλαχίτης, Turq: Τυρκουάζ, Am: Άμορφο υλικό.

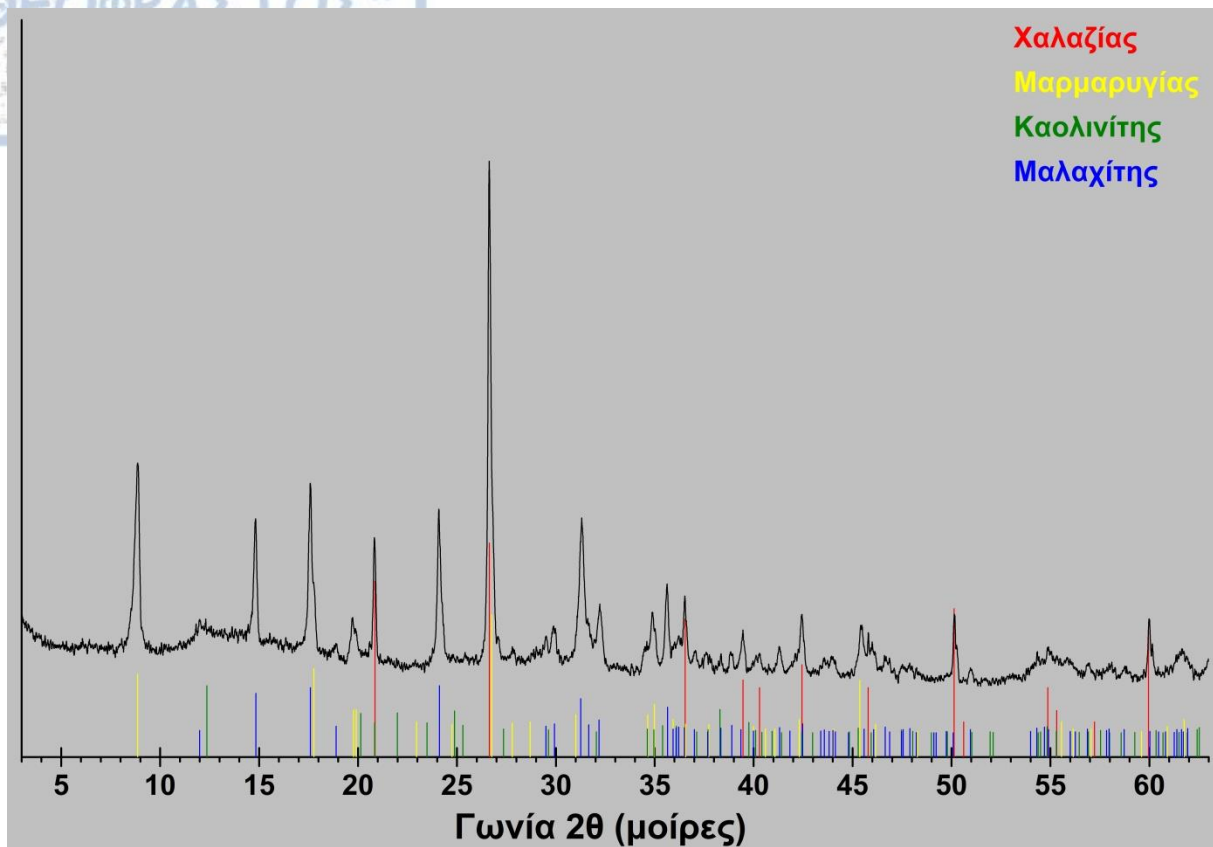
Όπως προκύπτει από τον Πίν. 1 και τις Εικ. 19-22 τα δείγματα που συλλέχθηκαν αποτελούνται από χαλαζία σε ποσοστά μεταξύ 7 (δείγμα 3) και 46% κ.β. (δείγμα 2), μαρμαρυγία σε ποσοστά μεταξύ 8 (δείγμα 3) και 20% κ.β. (δείγμα 1) και αργιλικά ορυκτά σε ποσοστά μεταξύ 3 (δείγμα 1) και 4% κ.β. (δείγματα 2 και 3).

Μαλαχίτης αναγνωρίστηκε σε όλα τα δείγματα σε ποσοστά μεταξύ 7 (δείγμα 2) και 13% κ.β. (δείγμα 3), ενώ αιματίτης αναγνωρίστηκε σε δύο δείγματα σε ποσοστά 7 (δείγμα 2) και 12% κ.β. (δείγμα 3). Τέλος, στο δείγμα 3 η κύρια φάση που αναγνωρίστηκε είναι K-ούχος άστριος σε ποσοστό 38% κ.β.

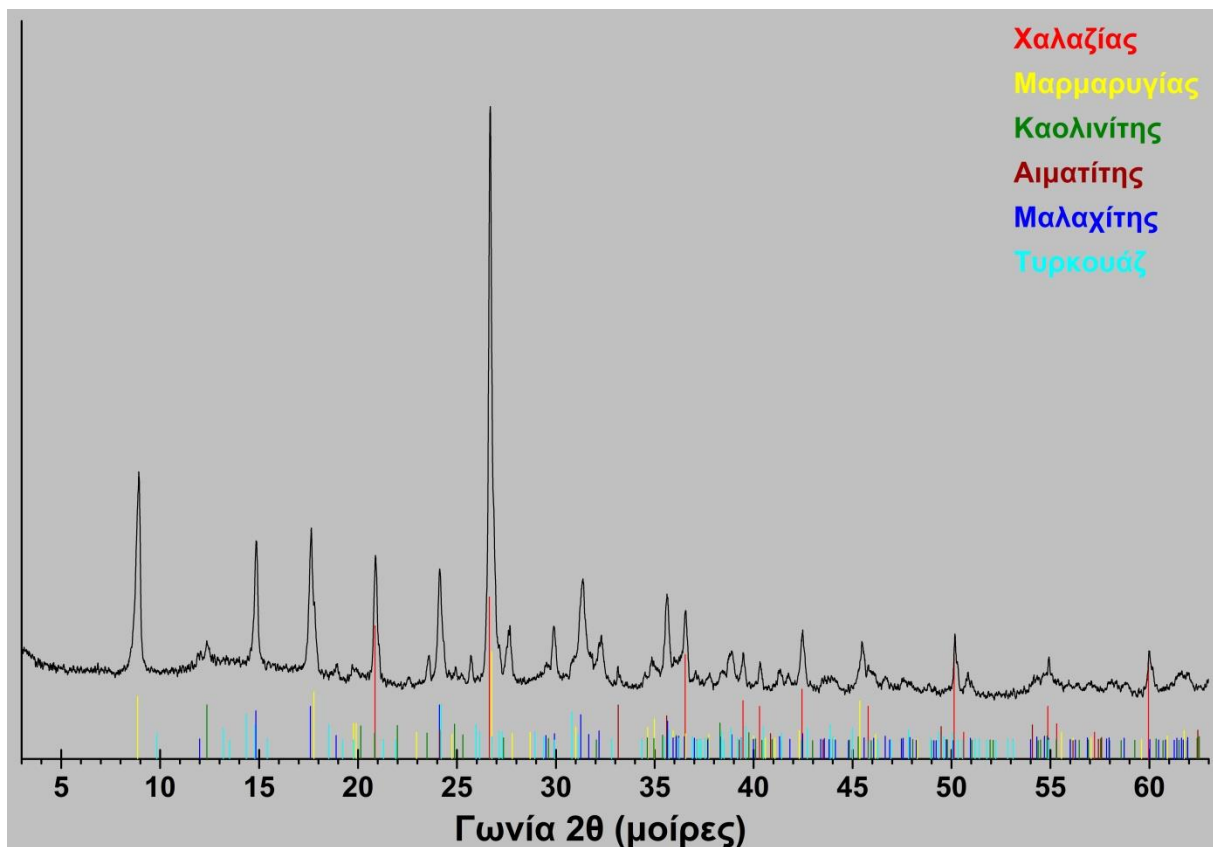
Όσον αφορά το τυρκουάζ, αυτό ταυτοποιήθηκε σε δύο δείγματα σε μικρά ποσοστά. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε στο δείγμα 2 σε ποσοστό 4% κ.β. και στο δείγμα 3 σε ποσοστό 7% κ.β.

Άμορφο υλικό αναγνωρίστηκε και υπολογίστηκε σε όλα τα δείγματα σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 11 (δείγμα 3) και 21% κ.β. (δείγμα 1).

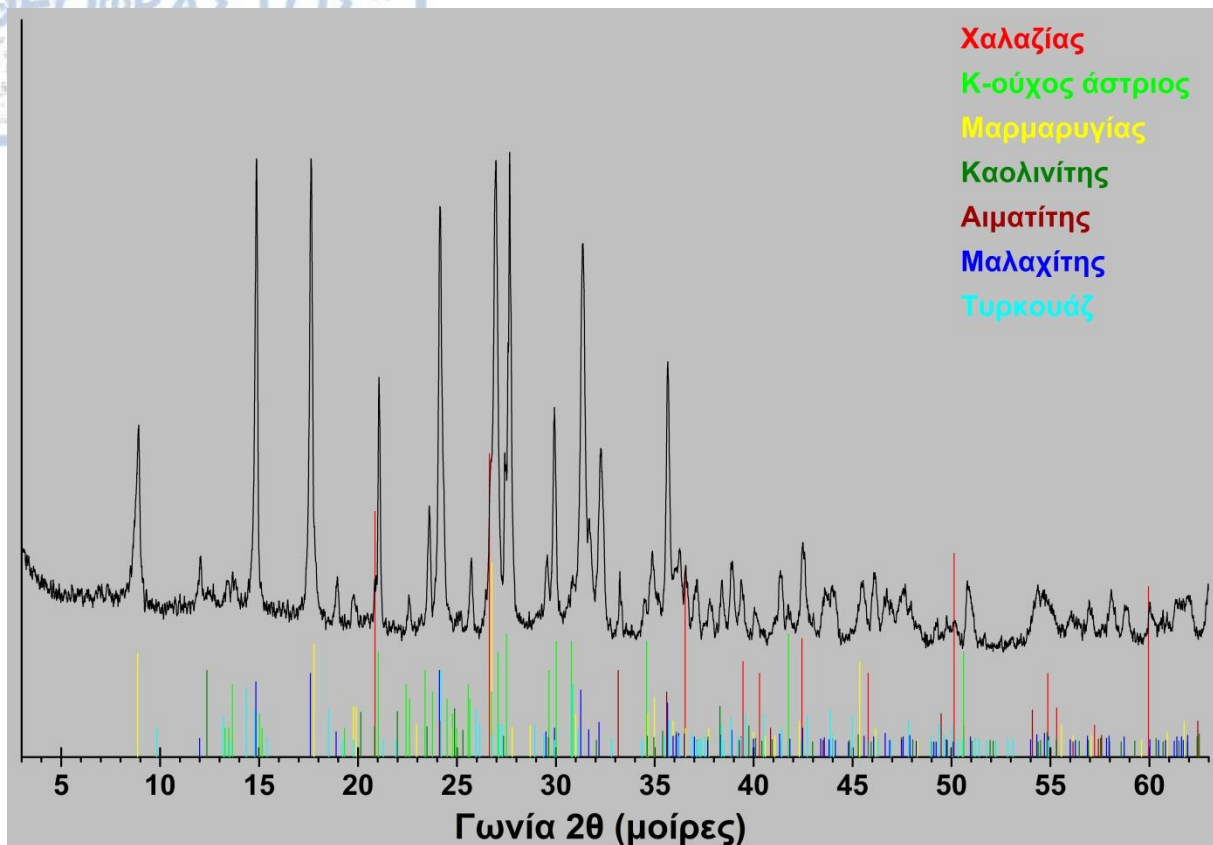
Το δείγμα 1_T από πυρήνα γεώτρησης στη Βάθη του Κιλκίς διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από 89% κ.β. τυρκουάζ και 11% κ.β. από άμορφο υλικό.



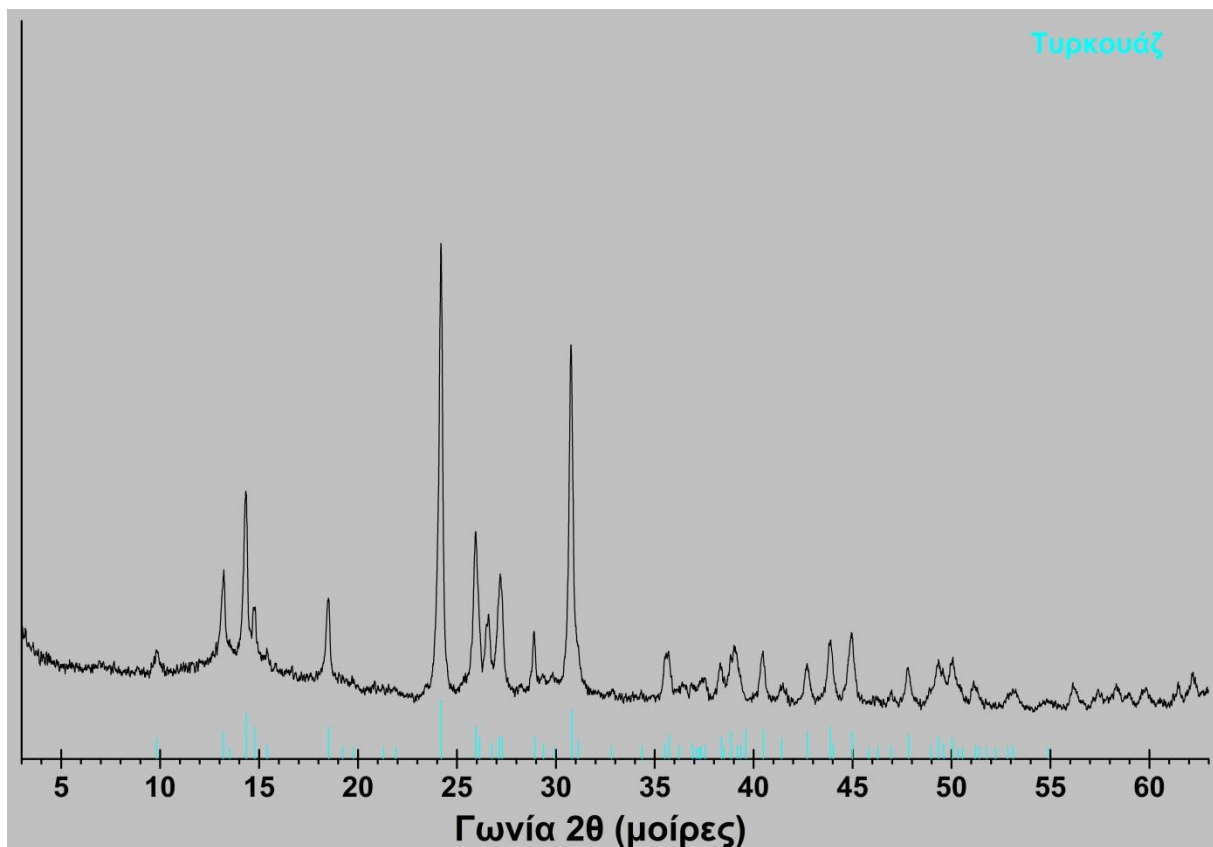
Εικ. 19. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος 1.



Εικ. 20. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος 2.



Εικ. 21. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος 3.



Εικ. 22. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος 1Τ.

Στον Πίν. 2 δίνονται τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του τυρκουάζ (τρικλινές σύστημα, $P\bar{1}$) των εξεταζόμενων δειγμάτων, καθώς και βιβλιογραφικά δεδομένα από το τυρκουάζ της περιοχής που μελετήθηκε από τους Sklavounos et al. (1992). Επίσης, δίνονται οι πρότυπες καρτέλες του διεθνούς κέντρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (ICDD, Pdf-2 2003) βάση των οποίων έγινε η ταυτοποίηση του τυρκουάζ στα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 2. Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του τυρκουάζ των εξεταζόμενων δειγμάτων και βιβλιογραφικά δεδομένα.

	Παρούσα μελέτη				Sklavounos et al. (1992)	ICDD cards		
	2	3	1T	M.T.		25-0260 ¹	50-1655 ²	73-0184 ³
a (Å)	7,411	7,404	7,411	7,409	7,52	7,68	7,409	7,629
b (Å)	9,912	9,912	9,915	9,913	10,24	10,00	9,914	9,910
c (Å)	7,630	7,631	7,640	7,634	7,70	7,49	7,635	7,424
α (°)	111,41	111,34	111,36	111,37	111,108	110,20	111,356	100,29
β (°)	114,95	114,92	114,98	114,95	115,042	114,75	114,973	114,92
γ (°)	69,50	69,50	69,52	69,51	69,114	68,60	69,532	68,61
Vol (Å ³)	460,13	460,04	460,96	460,38	-	473,60	460,55	473,75

M.T.: Μέση τιμή, ¹: Cid-Dresdner and Villarroel (1972), ²: Foord and Taggart 1998, ³: Cid-Dresdner (1965).

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα (Πιν. 2) η δομή του εξεταζόμενου τυρκουάζ βρίσκεται σε συμφωνία με τη δομή της πρότυπης κάρτας 50-1655, ενώ μεταξύ των μετρήσεων της παρούσας εργασίας και των βιβλιογραφικών δεδομένων για το τυρκουάζ της περιοχής Βάθης Ν. Κιλκίς (Sklavounos et al. 1992) παρατηρείται σχετική συμφωνία με τις διαφορές που παρατηρούνται να αποδίδονται στην πιθανή μικρή διαφοροποίηση του χημικού τύπου του ορυκτού, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω.

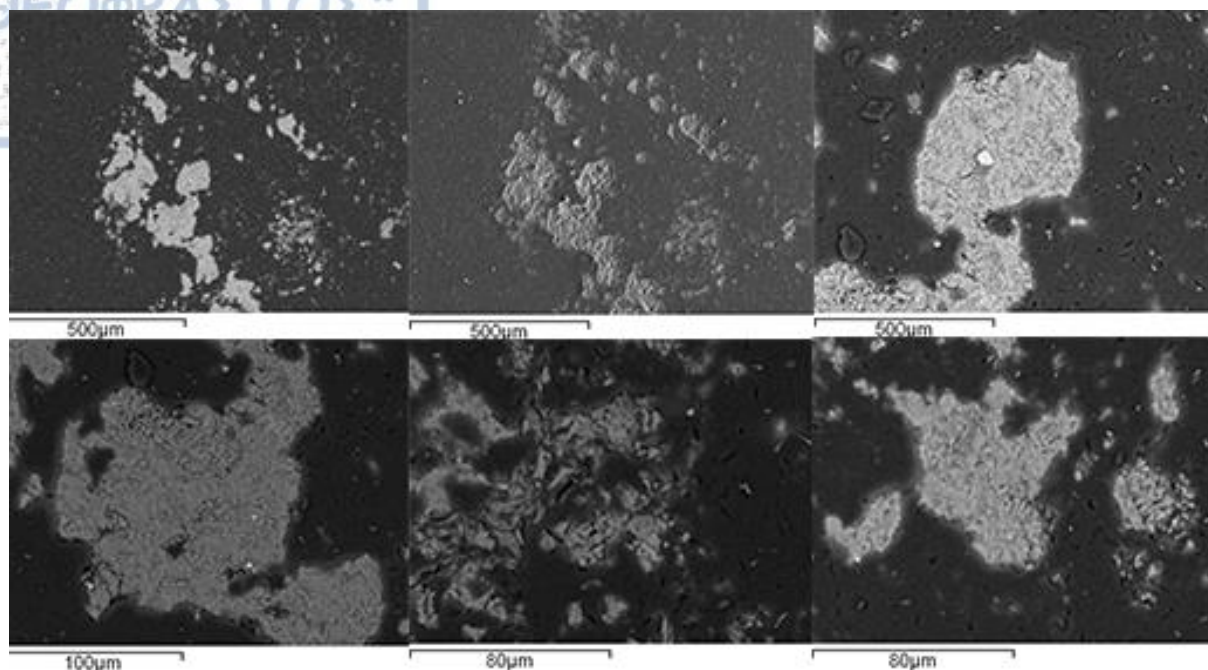
4.3 Μορφολογική μελέτη και ορυκτοχημική ανάλυση

Στην Εικ. 23 παρουσιάζεται η μορφολογία του τυρκουάζ που περιέχεται στις λεπτές στιλπνές τομές που κατασκευάστηκαν από τα εξεταζόμενα δείγματα. Όπως διαπιστώνεται το τυρκουάζ εμφανίζεται σε συσσωματώματα λεπτό- έως κρυπτό-κρυσταλλικού υλικού, συνήθως με φυλλάρια μαρμαρυγία.

Στον Πίν. 3 δίνεται η χημική ανάλυση των κρυστάλλων του τυρκουάζ με ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM-EDS), καθώς και αναλύσεις από τη βιβλιογραφία (Sklavounos et al. 1992) για σύγκριση. Από τις αναλύσεις αυτές προέκυψε ο χημικός τύπος του ορυκτού:



Οι Sklavounos et al. (1992) μελετώντας το τυρκουάζ από τη Βάθη Κιλκίς, μεταξύ άλλων και με Mössbauer, διαπίστωσαν ότι σίδηρος στη δομή του τυρκουάζ εμφανίζεται στην τρισθενή του μορφή.



Εικ. 23. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης από τα εξεταζόμενα δείγματα τυρκουάζ.

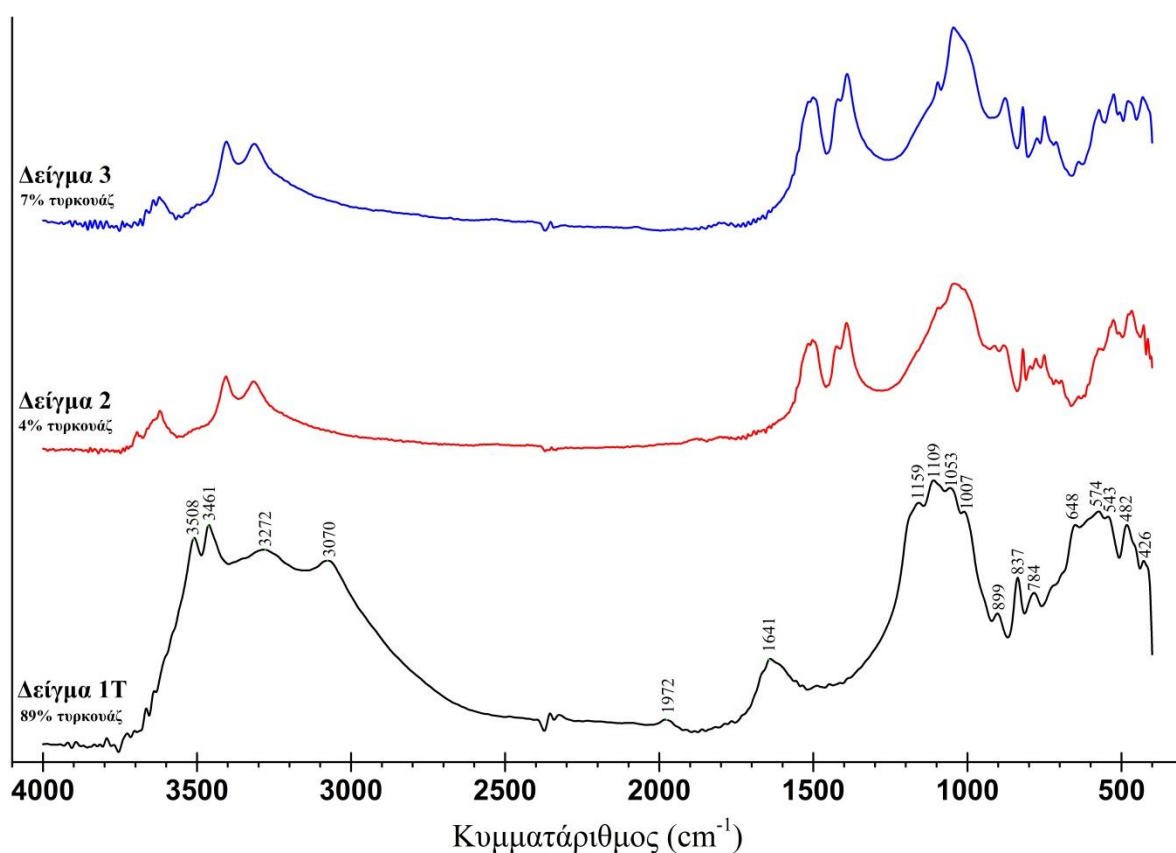
Πίνακας 3. Μικροανάλυση (% κ.β.) και αναλογία ιόντων του τυρκουάζ της Βάθης Ν. Κιλκίς.

	Παρούσα εργασία n = 12	Sklavounos et al. (1992) n = 3
CuO	9,73	9,09
CaO	0,03	0,03
MnO	0,02	0,05
BaO	0,36	0,26
UO ₂	0,07	0,04
ThO ₂	0,06	0,01
Al ₂ O ₃	35,09	35,70
Fe ₂ O ₃	1,37	1,27
As ₂ O ₅	0,11	0,14
P ₂ O ₅	34,64	34,00
H ₂ O*	18,52	19,41
24 (O,OH)		
Cu	1,02	0,96
Ca	-	-
Mn	-	0,01
Ba	0,02	0,01
Al	5,72	5,86
Fe ³⁺	0,14	0,13
As	0,01	0,01
P	4,05	4,01
OH	8,00	8,00
H ₂ O	4,54	5,0
X	1,04	0,98
Y	5,87	6,00

X = Cu+Ca+Mn+Ba, Y=Al+Fe³⁺+As

4.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Από τα δείγματα που μελετήθηκαν ορυκτολογικά, επιλέχθηκαν εκείνα που περιέχουν τουρκουάζ και προετοιμάστηκαν δισκία KBr για φασματοσκοπική μελέτη με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FT-IR) προκειμένου να επαληθευτεί η ύπαρξη του ορυκτού αυτού. Στην Εικ. 24 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου των εξεταζόμενων δειγμάτων. Το φάσμα του δείγματος 1T, που περιέχει 89% τουρκουάζ, χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς για την αξιολόγηση των φασμάτων των δειγμάτων 2 και 3 στα οποία μετρήθηκε ποσότητα 4 και 7% κ.β. τουρκουάζ, αντίστοιχα.



Εικ. 24. Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου των εξεταζόμενων δειγμάτων με τουρκουάζ.

Το φάσμα του τουρκουάζ στην υπέρυθρη ακτινοβολία εμφανίζει διακριτά σύνολα κορυφών που σχετίζονται με τη φωσφορική ομάδα, το νερό και τα υδροξύλια. Στο εξεταζόμενο δείγμα 1T, που είναι το δείγμα αναφοράς για την αναγνώριση του τουρκουάζ των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, εμφανίζονται φάσματα απορρόφησης που αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης (stretching vibrations) των OH^- και του H_2O στα 3508, 3461, 3272 και 3070 cm^{-1} και μια δόνηση στα 1641 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης (bending

vibration) του H_2O (Chen and Qi 2007, Frost et al. 2006, Reddy et al. 2006). Τέσσερις δονήσεις που αποδίδονται στις ν3-δονήσεις ασύμμετρης έκτασης (asymmetrical stretching vibrations) της φωσφορικής ομάδας εμφανίζονται στα 1159, 1109, 1053 και 1007 cm^{-1} περίπου. Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν δύο ασθενείς δονήσεις στα 837 και 784 cm^{-1} που προκαλούνται από τις δονήσεις κάμψης (bending vibrations) των μονάδων OH^- . Άλλες χαρακτηριστικές δονήσεις από περίπου τα 648 έως τα 482 cm^{-1} οφείλονται στις ν4-δονήσεις κάμψης της φωσφορικής ομάδας.

Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου του εξεταζόμενου τυρκουάζ βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα διαθέσιμα δεδομένα στη διεθνή βιβλιογραφία (Farmer 1974, Zhang et al. 1982, Qi et al. 1998, Chen et al. 2012). Επιπλέον, η αναγνώριση των δονήσεων του τυρκουάζ στο δείγμα 1T, βοηθά στην επαλήθευση της ύπαρξης τυρκουάζ, σε μικρές ποσότητες, στα δείγματα 2 και 3. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μελέτηθηκαν τα μικροσκοπικά, ορυκτολογικά, κρυσταλλογραφικά, μορφολογικά, ορυκτοχημικά και φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά δειγμάτων από την περιοχή Βάθη του Ν. Κιλκίς με πιθανή την παρουσία του ορυκτού τυρκουάζ σε αυτά. Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η αναγνώριση και ταυτοποίηση (μικροσκοπικά, ορυκτολογικά και φασματοσκοπικά) της ύπαρξης του ορυκτού τυρκουάζ στα εξεταζόμενα δείγματα, ο υπολογισμός των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών του, η μορφολογική αξιολόγηση των κρυστάλλων του και ο υπολογισμός του χημικού τύπου του ορυκτού.

Από τη μικροσκοπική μελέτη σε πολωτικό μικροσκόπιο των εξεταζόμενων δειγμάτων προέκυψε ότι η κύρια μάζα αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, κατά θέσεις οξειδία-υδροξειδία του σιδήρου και ασβεστιτικό υλικό. Αρκετά εμφανείς κατά θέσεις είναι οι συγκεντρώσεις δευτερογενούς, λεπτοκρυσταλλικού κατά βάση, χαλαζία σε παράλληλη-υποπαράλληλη διάταξη με τα φλεβίδια λεπτομερούς μαρμαρυγία/σερικήτη. Το τυρκουάζ εμφανίζεται με τη μορφή λεπτο- έως κρυπτοκρυσταλλικών συσσωματωμάτων, συνήθως δίπλα ή εντός των φλεβιδίων σερικήτη με τον οποίο φαίνεται να συνδέεται γενετικά.

Από την ορυκτολογική μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) των εξεταζόμενων δειγμάτων διαπιστώθηκε η ύπαρξη τυρκουάζ σε δύο δείγματα σε ποσοστό 4 και 7% κ.β. Χαλαζίας (7 έως 46% κ.β.), μαρμαρυγίας (8 έως 20% κ.β.), αργιλικά ορυκτά (3 έως 4% κ.β.) και μαλαχίτης (7 έως 13% κ.β.) αναγνωρίστηκαν σε όλα τα δείγματα. Αιματίτης αναγνωρίστηκε σε δύο δείγματα (7 έως 12% κ.β.) και σε ένα δείγμα αναγνωρίστηκε Κ-ούχος άστριος (38% κ.β.). Άμορφο υλικό αναγνωρίστηκε και υπολογίστηκε σε όλα τα δείγματα σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 11 και 21% κ.β. Το δείγμα αναφοράς από πυρήνα γεώτρησης στη Βάθη του Ν. Κιλκίς διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από 89% κ.β. τυρκουάζ και 11% κ.β. από άμορφο υλικό.

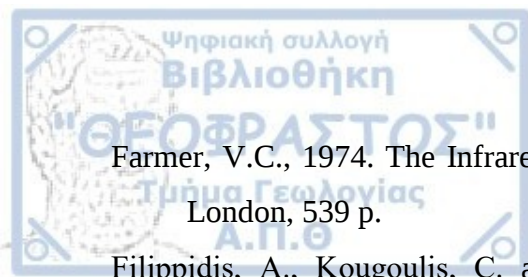
Τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του τυρκουάζ (μοναδιαία κυψελίδα τρικλινούς συστήματος, $P\bar{1}$) που περιέχεται στα εξεταζόμενα δείγματα είναι άξονας a 7,409Å, άξονας b 9,913 Å, άξονας c 7,634Å, γωνία α 111,37°, γωνία β 114,95°, γωνία γ 69,51° και όγκος κυψελίδας 460,38Å³.

Από τη μορφολογική και ορυκτοχημική μελέτη (SEM-EDS) προέκυψε ότι το τυρκουάζ που περιέχεται στα εξεταζόμενα δείγματα εμφανίζεται με τη μορφή συσσωματωμάτων λεπτό- έως κρυπτό-κρυσταλλικού υλικού, συνήθως με φυλλάρια μαρμαρυγία. Ο χημικός τύπος του τυρκουάζ που υπολογίστηκε είναι $Cu_{1,02}Ba_{0,02}Al_{5,72}Fe^{3+}_{0,14}As_{0,01}(PO_4)_{4,05}(OH)_8 \cdot 4,5H_2O$ και

εμφανίζεται ελαφρώς εμπλουτισμένο σε χαλκό και πτωχευμένο σε αργίλιο σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Η παρατήρηση αυτή πιθανόν εξηγεί τη μικρή διαφοροποίηση που παρουσιάζουν τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου τυρκουάζ σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς.

Από τη φασματοσκοπική μελέτη στο υπέρυθρο (FT-IR) αναγνωρίστηκαν δονήσεις που σχετίζονται με τη φωσφορική ομάδα, το νερό και τα υδροξύλια. Το δείγμα αναφοράς για την αναγνώριση του τυρκουάζ των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, εμφανίζει δονήσεις έκτασης των OH^- και του H_2O στα 3508, 3461, 3272 και 3070 cm^{-1} και μια δόνηση κάμψης του H_2O στα 1641 cm^{-1} . Τέσσερις ν3-δονήσεις ασύμμετρης έκτασης της φωσφορικής ομάδας στα 1159, 1109, 1053 και 1007 cm^{-1} περίπου. Δύο ασθενείς δονήσεις στα 837 και 784 cm^{-1} που προκαλούνται από τις δονήσεις κάμψης των μονάδων OH^- και χαρακτηριστικές δονήσεις από περίπου τα 648 έως τα 482 cm^{-1} που οφείλονται στις ν4-δονήσεις κάμψης της φωσφορικής ομάδας. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου του εξεταζόμενου τυρκουάζ βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα διαθέσιμα δεδομένα στη διεθνή βιβλιογραφία. Η αναγνώριση των δονήσεων του τυρκουάζ στο δείγμα αναφοράς, επαλήθευσε την ύπαρξη τυρκουάζ, σε μικρές ποσότητες, στα δείγματα 2 και 3. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).

- Abdu, A.Y., Hull, K.S., Fayek, M. and Hawthorne, C.F., 2011. The turquoise-chalcosiderite $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solid-solution series: A Mössbauer spectroscopy, XRD, EMPA, and FTIR study. *American Mineralogist*, 96, 1433–1442.
- Bernardino, N.D., Izumi, C.M.S. and de Faria, D.L.A., 2016. Fake turquoises investigated by Raman microscopy. *Forensic Science International*, 262, 196-200.
- Biswas, A.K. and Biswas, S., 1996, Minerals and Metals in Ancient India, D.K. Printworld, 784 p.
- CHEKCELL. A modified version of CELREF for analysing the solutions given by the CRYSFIRE program. Laboratoire des Materiaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble, France. <http://www.inpg.fr/LMGP/>.
- Chen, Q., Yin, Z., Qi, L. and Xiong, Y., 2012. Turquoise from Zhushan County, Hubei Province, China. *Gems & Gemology*, 48(3), 198-204.
- Chen, Q.L. and Qi L.J., 2007. Study on the vibrational spectra characters of water in turquoise from Ma'anshan. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 27(1), 30-35.
- Chen, X., 2009. Basic research on turquoise in Peiligang Culture—based on the Jiahu site. *New century of Chinese archaeology*, Festschrift, 57–73.
- Cid-Dresdner, H., 1965. Determination and refinement of the crystal structure of turquoise $\text{CuAl}_2(\text{PO}_4)_4\text{OH} \cdot 2.4 \text{H}_2\text{O}$. *Zeitschr Kristallographie*, 121(2-4) 87-113.
- Cid-Dresdner, H. and Villarroel, H.S., 1972. Crystallographic study of rashleighite, a member of the turquoise group. *American Mineralogist*, 57, 168-191.
- Costa, F., Camprubi, A. and Melgarejo, J., 1994. Aproximación geológica a las minas neolíticas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Catalunya). *Bol Geol Min*, 105(5), 436-443.
- Dimitriadis, S., 1973. Callait (turquoise) in a weathered trachyte rock of Vathi Kilkis area. *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, 25, 328-332 (in Greek).
- Dong, J., Gan, F., Cheng, H., Hu, Y., Cheng, Y., Cai, Z., Zhou, J., Gu, D. and Zhao, H., 2011. A preliminary study of early jades unearthed from the Henan Region. *Huaxia Archaeology*, 3, 30-50.
- Duncan, N.D., 1968. Turquoise lore. *Rocks & Minerals*, 43(3), 163-168.
- Eliopoulos, D.G. and Economou-Eliopoulos, M., 1991. Platinum-group element and gold contents in the Skouries porphyry copper deposit, Chalkidiki peninsula, northern Greece. *Economic Geology*, 86, 740-749.



Farmer, V.C., 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society Monograph 4, London, 539 p.

Filippidis, A., Kougoulis, C. and Michailidis, K., 1988. Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 68, 67-76.

Foord, E.E. and Taggart, J.E.Jr., 1998. A reexamination of the turquoise group: the mineral aheylite, planerite (redefined), turquoise and coeruleolactite. *Mineralogical Magazine*, 62, 93-111.

Frost, R.L., Reddy, B.J., Martens, W.N. and Weier, M., 2006. The molecular structure of the phosphate mineral turquoise - A Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 788(1-3), 224–331.

Gilg, H.A. and Frei, R., 1994. Chronology of magmatism and mineralization in the Kassandra mining area, Greece: The potentials and limitations of dating hydrothermal illites. *Geochimica et cosmochimica acta*, 58, 2107-2122.

Giuseppetti, G., Mazzi, F. and Tadini, C., 1989. The crystal structure of chalcosiderite, $\text{CuFe}^{3+}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 227-39.

Himmerkus, F., Reischmann, T. and Kostopoulos, D., 2006. Late Proterozoic and Silurian basement Units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: the significance of terrane accretion in the Hellenides. *Special Publications, Geological Society, London*, 260, 35–50.

Himmerkus, F., Reischmann, T. and Kostopoulos, D., 2009. Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece. *Tectonophysics*, 473, 20-35.

Hull, S., Fayek, M., Mathien, F.J., Shelley, P. and Roler Durand, K., 2008. A new approach to determining the geological provenance of turquoise artifacts using hydrogen and copper stable isotopes. *Journal of Archaeological Science*, 35, 1355-1369.

Hyršl, J., 2011. Variscite from Peru. *Gems & Gemology*, 47, 234-256.

ICDD 25-0260. Turquoise ferrian. JCPDS-International Center of Diffraction Data, Pdf-2.4, 2003.

ICDD 50-1655. Turquoise. JCPDS-International Center of Diffraction Data, Pdf-2.4, 2003.

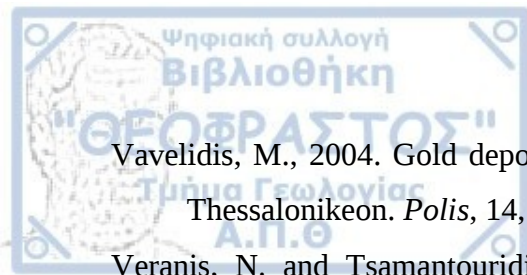
ICDD 73-0184. Turquoise. JCPDS-International Center of Diffraction Data, Pdf-2.4, 2003.

Ioannidis, K., and Kelepertzis, A., 1974. Herson, Geological map 1:50.000, IGME, Athens.

Lowry, J.D. and Lowry, J.P., 2010. Turquoise The World Story of a fascinating Gemstone. Gibbs Smith, Layton Utah, USA, 256p.

- Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Χ.Α., Φιλιππίδης, Α. και Δρακούλης, Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, 36/1, 446-453.
- King, J.R., 2002. Turquoise. *Geology Today*, 18(3), 110-114.
- Kockel, F. and Walther, H.W., 1967. Der Rhyolith von Strimonikon, sein tektonischer Rahmen und die junge Lagerstättenbildung in seiner Umgebung (Zentral Mazedonien, Griechenland). *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 7, 1-16.
- Kockel, F., Mollat, H. and Gundlach, H., 1975. Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Serbo-Macedonian Massif (Greece). *Mineralium Deposita*, 10, 195-204.
- Kolitsch, U. and Giester, G., 2000. The crystal structure of faustite and its copper analogue turquoise. *Mineralogical Magazine*, 64(5), 905-913.
- Kostov, R.I., 2007. Turquoise - archaeomineralogical evidences from the Orlovo prehistoric site (Haskovo district, Southern Bulgaria). *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Proceedings of the XIX CBGA Congress, Thessaloniki, Greece*, Special volume 100, 391-397.
- Kroll, T., Müller, D., Seifert, T., Herzig, P.M. and Schneider, A., 2002. Petrology and geochemistry of the shoshonite-hosted Skouries porphyry Cu-Au deposit, Chalkidiki, Greece. *Mineralium Deposita*, 37, 137-144.
- Markoulis, M., 1970. The carried out exploration program at Vathi on behalf of the Greek Atomic Energy Commission (EEAE) targeting the uraniferous mineral assemblages of the region, IGSR unpublished report, Athens, 35 p, (in Greek).
- Melfos, V. and Voudouris, P., 2012. Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. *Minerals*, 2, 300-317.
- Melidonis, N., 1968. Geological mapping of Vathi, Kilkis, IGSR unpublished report, Athens, 20 p, (in Greek).
- Melidonis, N.G., 1972. Geological structure and mineralization of the Pontokerasia area (Central Macedonia, Greece). *Annales Geologiques Des Pays Helleniques*, 24, 323-393, (in Greek with English abstract).
- Neubauer, F., Heinrich, C.A. and Geode ABCD working group, 2003. Late Cretaceous and Tertiary geodynamics and ore deposit evolution of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride orogen. Mineral exploration and sustainable development, Millpress, Rotterdam, 1133-1136.

- Nikbakht, T., Kakuee, O. and Lamahi-Racht, M., 2017. An efficient ionoluminescence analysis of turquoise gemstone as a weakly luminescent mineral. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 179, 171-177.
- Panagos, A., Pe, G.G. and Varnavas, S.P., 1978. The volcanic rocks of Strymonikon-Metamorphosis, Central Macedonia, Greece. *Chemie der Erde*, 37, 50-61.
- Pang, X., 2016. A study on the Neolithic turquoises in China. *Chinese Archaeology*, 16(1), 152-16.
- Qi, L.J., Yan, W.X. and Yang, M.X., 1998. Turquoise from Hubei Province, China. *Journal of Gemology*, 26(1), 1-12.
- Qin, X., 2016. Turquoise Ornaments and Inlay Technology in Ancient China. *Asian Perspectives*, 55(2), 208-239.
- Rapp, G., 2009. *Archaeomineralogy*. Springer-Verlag, 358 p.
- Reddy, B.J., Frost, R.L., Weier, M.L. and Martens, W.N., 2006. Ultraviolet-visible, near infrared and mid infrared reflectance spectroscopy of turquoise. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14(4), 241-250.
- Rossi, M., Rizzi, R., Vergara, A., Capitelli, F., Altomare, A., Bellatreccia, F., Saviano, M. and Ghiara, R.M., 2017. Compositional variation of turquoise-group minerals from the historical collection of the Real Museo Mineralogico of the University of Naples. *Mineralogical Magazine*, 81(6), 1405-1429.
- Sidiropoulos, N., 1991. Lithology, geochemistry, tectonics and metamorphism of the Northwestern part of the Vertiskos Group, The area of the Disoro (Krousia) Mountain, North of Kilkis. PhD Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 592 p., (in Greek).
- Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105, 3-41.
- Sklavounos, S., Ericsson, T., Filippidis, A., Michailidis, K. and Kougoulis, C., 1992. Chemical, X-ray and Mössbauer investigation of a turquoise from the Vathi area volcanic rocks, Macedonia, Greece. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10, 469-480.
- Stergiou, L.C., 2016. Mineralogical, geochemical and structural-control study of the hydrothermal alterations and the ore mineralization at vathi porphyry Cu-Au±U±Mo system, N. Greece. MSc Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 118 p.
- Thomas, A., 2009. *Gemstones: Properties, Identification and Use*. New Holland Publishers Ltd, 256 p.



Vavelidis, M., 2004. Gold deposits and ancient mining activities in Macedonia and Thrace, Thessalonikeon. *Polis*, 14, 74-93, (in Greek).

Veranis, N. and Tsamantouridis, P., 1991. Using panning method to the exploration of auriferous mineralizations of Krousia metallogenic province, IGME, unpubl. Report, Thessaloniki, 15 p., (in Greek).

Zhang, H.F., Lin, C.Y., Ma, Z.W., Yang, Z.G., 1982. Magnetic properties, characteristic spectra and colour of turquoise. *Acta Mineralogica Sinica*, 4, 254-261 [Chinese].

Διαδικτυακές πηγές

<https://www.bmimages.com>

<https://www.gia.edu/turquoise>

<https://www.google.gr/maps/place/%CE%92%CE%AC%CE%B8%CE%B7+611+00/@41.1450413,22.9668723,969m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x14a9ea937a9e1fab:0x92ddcb96df55e3a6!8m2!3d41.1453736!4d22.9704695>

<https://www.khanacademy.org/humanities/ap-art-history/south-east-se-asia/india-art/a/the-taj-mahal>.

<http://nmai.si.edu/searchcollections/results.aspx?catids=2%2c1&objmat=Gemstones%2fsemi-precious%7cTurquoise&src=1-4>