

## Türkiye'deki Bazı Süstaşlarının (Ametist, Dumanlı Kuvars, Rubeilit ve Kalsedon) Renk Ajanları ve Radyasyonla Renk Koyuluklarını Arttırma Çalışmaları

M. Hatipoğlu

Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir

**ÖZET:** Türkiye'de bulunan sustası malzemeleri olan ametist, dumanlı kuvars, rubeilit (pembe turmalin) ve kalsedon örnekleri, renklenme ajanlarını araştırmak ve mevcut renklerinin koyuluğunu arttırmak için çalışılmıştır. Bu amaçla, bahsedilen süstaşlarında olması muhtemel Na, K, Fe, Co, Mo, Zn, Ni, Cr, Sb, Mn, Ca, Ti, ve Li elementlerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Ayrıca ilksel renklerinde koyulaşma sağlamak amacıyla her bir sustası değişik enerji ve dozlarda gama, nötron ve beta ışınları ile ışınlanmıştır. Renk değişimleri ve oluşan yeni renk merkezleri optik absorpsiyon spektrasi ile taranarak değişimler incelenmiştir. Ametistin mor renginin Fe, Mn, Cr, ve Sb; Dumanlı Kuvarsın grimsi-siyah renginin Fe, Sb, Al, Mn ve Ti; Rubellit'in pembe renginin Mn, Li ve Cr; ve Kalsedonun mavi renginin K, Fe, Ni ve Mn elementleri ile oluşabileceği saptanmıştır. Işınlamalar sonucu beta ve nötron ışını ile belirgin olmayan buna karşılık gama ışını ile belirgin renk değişim ve koyulaşmaları gözlenmiştir.

**ABSTRACT:** The gem materials amethyst, smoky quartz, rubellite (pink tourmaline) and chalcedony found in Turkey have been studied to research their coloring agents and to enhance their initial colors. For this reason, probably being in mentioned gem materials the elements Na, K, Fe, Mg, Co, Mo, Zn, Ni, Cr, Sb, Mn, Ca, Ti and Li have been chemically analyzed. In addition to enhance for intensification in their initial colors, each gem material was irradiated at various energies and dosages by gamma, neutron and beta rays. Color changes and new color centers in these gems were scanned by optical absorption spectrophotometer and the changing was investigated. It has been established that purple color of amethyst can be caused by Fe, Mn, Cr and Sb; that smoky color of quartz can be caused by K, Fe, Ni and Mn; that pink color of rubellite can be caused by Mn, Li and Cr and that blue color of chalcedony can be caused by K, Fe, Ni and Mn elements. As a result of irradiation effects, no apparent color saturation was been noticeable by beta and neutron irradiations and, on the other hand, color changes and darkness were obviously observed by gamma irradiation.

### 1. GİRİŞ

Süstaşlarında renklenme ve renklemenin nedeni, birçok değişik dalda uzmanlaşmış araştırmacıların ilgi alanını oluşturmuştur. Renklenme, derinlemesine incelendiğinde mineral yapısına giren atomun elektronik yapısı, bu atomların kristal kafesi içerisindeki konumu ve beraberindeki diğer kafes ve elektronik hatalar ile en nihayet üzerine gönderilen ışığın etkileşimi ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle de minerallerde renklenme fizikçi, mineralog ve gemologların araştırma alanı içerisine girmektedir. Aynı mineralin birden fazla değişik renk göstermesi, renkli süstaşlarının en çok ilgi çeken özelliğini oluşturur. Bu çalışmada da

incelenen örnekler birden fazla renk ve yapı gösteren minerallerden seçilmiştir.

Süstaşlarının renk kökenleri hakkında yapılan araştırmalar sonucu sağlanan bilgiler, renklenme olayında bazı mekanik ve kimyasal nedenlerin bulunduğunu ortaya koymuştur. Yapılan bu tür araştırmaların temel amacı, minerallerin renklenme mekanizması ve renk verici elementlerin neler olduğu, ne tür mineraller içerisine girdiği ve sonuçta oluşturdukları renklerin oluşum teorisi üzerinedir.

Bu çalışmanın ağırlık konusunu ise, seçilen bazı renkli süstaşlarının (ametist, dumanlı kuvars, rubeilit ve kalsedon), bazı radyoaktif ışınları (gama,

nötron ve beta) etkisi altındaki renksel değişimleri, başka bir deyişle radyoaktif ışınların, renkli süstaşlan üzerindeki olumlu veya olumsuz etkisi üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Çünkü ülkemizde bulunan bazı sustası niteliğindeki malzemelerin, rezervce zengin olmalarına karşın doğal renklerin ideal olanlarına göre daha soluk veya açık renkli olmaları, ekonomik değerlerini düşürmektedir. Halbuki sustası sanayinde kullanılacak malzemelerin daima koyu ve canlı renklere sahip olmaları istenir. İşte bu nedenle, bu tür soluk veya açık renkli sustası malzemelerinin radyoaktif ışınların etkisi altında renklerinde herhangi bir oranda koyulaşmasının sağlanıp sağlanamayacağı, oldukça büyük önem taşımaktadır.

Bir kuvarşın türü olan ametistteki mor renge neden olan 5450 Å bandının  $Fe^{+3}$  ve elektronik boşlukla ilgili olduğu (Schlesinger and Cohen, 1966), ancak  $Si^{+4}$  iyonunun yerini alan  $Fe^{+4}$  ve atomlar arası boşluktaki  $Fe^{+3}$  iyonuna etkiyen iyonize radyasyondan sonra renklendiği (Cohen and Hassan, 1974) ve  $O^{2-} \rightarrow Fe^{+4}$  yük transferinin (Cox, 1977) etkisinde mor rengi oluşturduğu belirtilmiştir. Ametistlerde gözlenen 5500-5900 Å absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonunun Fe, Mn ve Sb konsantrasyonları ile arttığı ve  $Fe^{+3}$ 'ün,  $Al^{+3}$  ün yerini alması yanında Mn ile de birlikte atomlar arası boşlukta bulunduğu bunun yanı sıra  $Sb^{+5}$ 'in de hem  $Si^{+4}$ 'ün yerini aldığı hem de atomlar arası boşluğa yerleşerek mor renge neden olabileceği (Birsoy, 1983-85-87) (Hatipoğlu, 2003) saptanmıştır.

Kuvarşın dumanlı renginin temel olarak  $Si^{+4}$  iyonunun yerine geçen  $Al^{+3}$ 'den kaynaklandığı (Cohen, 1956) ve yük dengesinin bozulması sonucu oluştuğu, bu durumun gama ve X-ışınları sonucu meydana geldiği (Loffler and Burns, 1976) şeklindedir. Bir başka deyişle, doğal renklenmiş dumanlı kuvarşlarda renklenme ajanı olarak  $Al^{+3} + Na^{+1}$  veya  $Al^{+3} + radyasyon$  mekanizmasının temel etmen olduğu (Birsoy, 1983-85-87), ayrıca radyasyonun kuvvetli ve kristallerinde yeterince  $Al^{+3}$  içerdiği durumlarda kuvarşın tamamen siyah renge dönüştüğü (Fritsch and Rossman, 1987-88) gözlenmiştir.

Turmalindeki pembe rengin  $Mn^{+3}$  ve  $Li^{+}$  ile sağlandığı (Loffler, Burns, 1976), ayrıca gama ışınması ile açık pembe renkli turmalinlerin renginin

koyulaştığı ve bu koyulaşmanın Mn iyonlarının,  $Mn^{+4}$ 'e radyasyon sonucu dönüşmesi ile sağlandığı (Bueno de Camargo and Isotani, 1988) bilinmektedir.

Kuvars ailesinin kriptokristalin bir üyesi olan kalsedon, lifsi yapılı ve c-ekseni büyük indikatrisiyle çakışan (length-fast) kuvarşın ve a-ekseni büyük indikatrisiyle çakışan (length-slow) kalsedon iplikçiklerinden yapıldır (Hatipoğlu ve Dora, 1999-2000).  $SiO_2$  bileşiminde olmasına karşın bazen % 10'a varan miktarlarda  $H_2O$  da içerebileceği, diğer taraftan da çok az miktarlarda Na, K, Fe ve Mg da içerebilmektedir (Koivula, 1984).

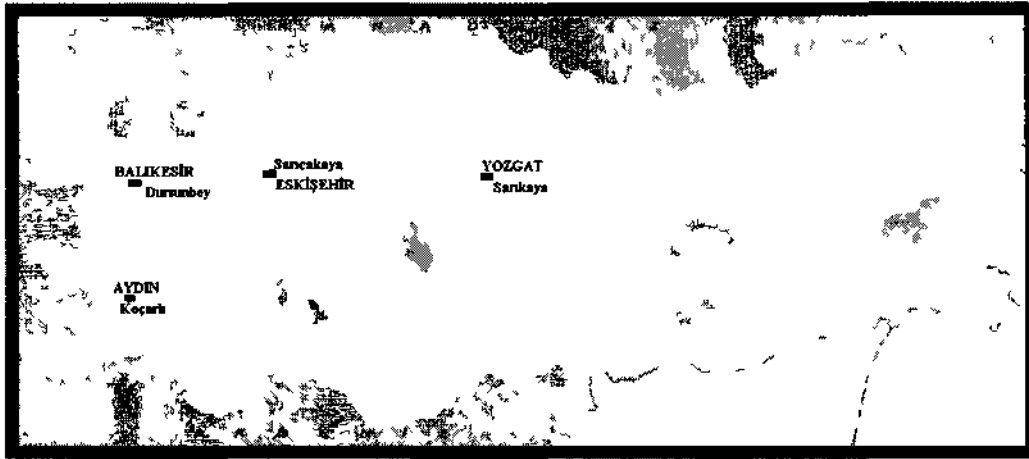
Söz konusu ametist, dumanlı kuvarş, rubellit ve kalsedon örneklerinin doğal renkleri, olması istenen renklere göre daha soluk ve açık, bazen de renksiz olmaktadır. Bu da gemolojik değerlerini oldukça düşürmektedir. Bu nedenle de rengi sayesinde sustası olma özelliği gösteren bu malzemelerin renklendirilmesi veya daha güzel renklere dönüşmesi gemolojik açıdan önem taşırken, renklenmenin mekanizmasının ortaya konulması da mineralojik açıdan önemlidir.

Soluk renkli süstaşlan için hazırlanmış bu deneysel çalışma; Seçilen süstaşlarının yapısına giren veya girmesi olası bazı safsızlık elementlerinin (Na, K, Fe, Mg, Co, Mo, Zn, Ni, Cr, Sb, Mn, Ca, Ti, Li), absorpsiyon spektrasına ve herhangi bir renge etkisini, kimyasal analizler yaparak bileşimsel ayrıcalıklar hakkında bilgi edinebilmek ve dolayısıyla renklenme ile ilgili olası model veya modelleri ortaya koymak, doğal renklenmiş bazı minerallerin muhtelif radyasyon ısınmaları altında ortaya çıkan yeni renklerin oluş mekanizmalarını açıklamak için hazırlanmıştır.

## 2. DENEYSEL YÖNTEMLER VE AYGITLAR

Bu çalışmada kullanılan sustası örneklerine ilişkin buldum haritası Şekil 1'de, jeolojiksel ve başlangıç değerlerine ilişkin özellikler Çizelge 1 ve 2'de gösterilmiştir.

Örneklerin kimyasal element analizleri, atomik absorpsiyon yöntemi ile PYE UNICAM SP9 Atomic Absorption Spectrophotometer cihazında yapılmıştır.



Şekil 1 Sustaslarının toplandığı alanları gösteren bulduru haritası

Çizelge 1 incelenen sustası örneklerinin kodları ve adları, buldukları bölgeler, içinde yatakları taşıyan kayalar ve yerleşim şekilleri

Örnek No	Sustası ismi	Bulduğu Bölge	içinde Yatakları Taşıyan Kayalar ve Bulunış Şekli
D-A-1	Ametist (Kuars) (SiO <sub>2</sub> )	Dursunbey / BALIKESİR	Andezit-Riyodasit Boşluk Dolgusu
D-DuK-45	Dumanlı Kuvars (Kuars) (SiO <sub>2</sub> )	Koçarlı / AYDIN	Gnays-Şist Damar Dolgusu-Mercedes Şapka
D-PT-12	Rubellit (Turmalin) (Na,Ca)(Li,Al,Mg,Fe,Mn) <sub>3</sub> (Al,Fe) <sub>6</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>22</sub> (OH,F) <sub>4</sub>	Sarıkaya / YOZGAT	Mermer, Lokogramit, Pegmatit Boşluk Dolgusu
D-K-66	Kalsedon (Kuars) (Kntoknstaın SiO <sub>2</sub> )	Sarıkaya / ESKİŞEHİR	Andezit Fay Breşi-Kumtaşı Boşluk-Gozenek Dolgusu

Çizelge 2 İncelenen sustası örneklerinin kodları ve adları, başlangıç renk kodları ve isimleri ile örnek kalınlıkları

Örnek No	Sustası ismi	*Başlangıç Renk Kodları ve İsimleri	Örnek Kalınlığı
D-A-1	Ametist (Kuars) (SiO <sub>2</sub> )	Renk 11 1a Heliotrop Leylak	14 mm
D-DuK-45	Dumanlı Kuvars (Kuars) (SiO <sub>2</sub> )	Renk 3ge Deve Tüyü Beji	12 mm
D-PT-12	Rubellit (Turmalin) (Na,Ca)(Li,Al,Mg,Fe,Mn) <sub>3</sub> (Al,Fe) <sub>6</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>22</sub> (OH,F) <sub>4</sub>	Renk 5ca Soluk Şeftali Kabuğu Pembesi	23 mm
D-K-66	Kalsedon (Kuars) (Kntoknstaın SiO <sub>2</sub> )	Renk 13,5ec Toz Mavisi	16 mm

\*Wilhelm Ostwald renk sistemine göre, Colour Harmony Manuel Standart (1948) kitabındaki simgeler kullanılmıştır

Bu amaçla örnekler, kimyasal analiz için gerekli 200 mesh boyutunun altına indirilmek için agat havanda dövülerek toz numuneler haline getirilmiş ve 2 saat süreyle 105 °C deki etüvde tutularak örneklerin kaba nemi alınmıştır. Örnekler ayrı ayrı cam şişelere konularak ağızları kapatılmış ve desikatörde oda sıcaklığına (25 °C) kadar soğutulmuştur. Her bir toz numune 1/1000 hassasiyetli analitik terazi ile 0.5 gr olarak tartılarak, teflon otoklav bombalarına doldurulmuştur. 10 ml HCl ve 5 ml HClO<sub>4</sub> ilave edilerek teflon otoklav bombalarının ağızları sıkıca kapatılmıştır. 240 °C'de 1 saat tutulan teflon bombalar, daha sonra ağızları açılarak asitlerin uçurulması için, kendi halinde "kuruluğa gidilmiş"tir. Daha sonra arda kalan çökeleklerin üzerine 20 ml 1/1 'lik HCl konmuş, çökelekler çözününceye kadar ısıtılıp, balon jojelerde saf su ile 250 ml'ye seyreltilmişlerdir. Bu işlem sonunda 4000 ppm olarak hazırlanan her bir örnek plastik şişelere konarak atomik absorpsiyon analizi için hazır konsantrasyonlar oluşturulmuştur. Öncelikle cihaz çalışacak elemente göre kalibre edildikten sonra, her element için ölçüm aralığı farklı olduğundan örnekler uygun konsantrasyonlara seyreltilerek, standart seri çözeltiler hazırlanmıştır. Sonuçta hem örneklerin hem de standartların absorbanları ölçülerek, örneklerin konsantrasyonları, standart seri ile karşılaştırılarak bulunmuştur.

Örneklerin absorpsiyon grafikleri, optik absorpsiyon spektral yöntemi ile, VARIAN DMS-90 UV-VISIBLE spektrofotometresi cihazında, 3000-7000 Å dalga boyları aralığı taranmıştır.

Radyasyon ışını taşıyan atomsal simgelere sahip parçaların tümünün genel özelliği, etkiledikleri maddelerin iyonik karakterlerini değiştirmesidir. Yaygınca yedi çeşit radyasyon ışınması elde edilebilir. Özellikleri kısaca şöyledir; *Alfa*: +2 yüklü proton+nötron tanecikleri olup, helyum atomuna eşittir. *Beta*: -1 yüklü tanecik olup, elektrona eşdeğerdir. *Gama*: Elektromagnetik dalgadır. Her maddeden geçer ve doğrusal yönde hareket eder. Son yörüngeden elektron koparak iyonizasyonu sağlar. *X*: Elektromagnetik dalgadır. Enerjileri belli dalga boyunda hareket eder. *Nötron*: Yüksüz parçacıktır. Çekirdeğe etki eder. *Proton*: Pozitif parçacıktır. Hidrojen atomuna eşdeğerdir. *Elektron*: Eksi yüklü parçacıktır.

Bu çalışma çerçevesinde yukarıda bahsedilen ışınlardan sadece beta, gama ve nötron ışınları, incelenen örneklerle uygulanmıştır.

Radyasyon ışınlanması deneyi için örnekler öncelikle ultrasonik temizleyicide iyici temizlendikten sonra, dilinim, çatlak ve kristalografik eksenler göz önüne alınarak yaklaşık 1 cm<sup>2</sup>'lik yüzeylere ve 1-4 mm'lik kalınlıklara sahip parçalar halinde. elmas ağızlı bıçaklarla kesilmiş, kenar ve yüzeylerdeki derin izler elmas traşlama diskleriyle düzeltilmiş ve her iki yüzeyleri polisaj masasında dökme demir, diskler üzerinde 280-400-600 ve 800 mesh boylarındaki silisyum karbür tozlarla her bir aşamada en az 30'ar dakikalık sürelerde yüzey poroziteleri alınarak, keçe üzerinde 2500 mesh boyutlu seryum oksit ile maksimum düzeyde cilalanmış ve ışınlamaya hazır hale getirilmiştir.

Radyasyon ışınlanması için kullanılan cihazların teknik özellikleri de şöyledir;

Gama (G) ışınlanması için, Gammacel-220 cihazı kullanılmıştır. Radyoaktif materyali Co<sup>60</sup> olan cihazın radyasyon enerjisi 12.400 Curies ve I=0.075 Mrad'dır. Örnekler bu cihazda 24 ve 43 saatlik ışınlamalara tabi tutulmuştur.

Beta (B) ışınlanması için, Siemens Betatron-500 A cihazı kullanılmış olup örnekler 10 dakikalık süre içerisinde 7 MeV-elektronda 800 puls ve 2000 radyan, 1600 puls ve 4000 radyan, 3200 puls ve 6000 radyanlık enerjiler ile ışınlanmıştır.

Nötron (N) ışınlanması için örnekler iki ayrı grupta ışınlanmıştır. 1. grupta 2.20 saat sonunda monitörde 15.15x10<sup>7</sup> nötron, 2. grupta ise 2.50 saat süre sonunda monitörde 20.42x10<sup>7</sup> nötron sayılmıştır.

Ayrıca, her örnekten en az 8'er tane alınarak önce doğal haldeki renklerini gösteren 3000-7000 Å dalga aralığındaki optik absorpsiyon spektralleri çekilmiş, daha sonra her bir örneğin rengi, Wilhelm Ostwald renk simgelerine göre. Color Harmony Manuel Standart (Taylor, Knoche and Granville, 1948) katalogundan bakılarak kodlanmış ve adlandırılmıştır. Başlangıç renkleri tespit edilen örnekler, en az iki farklı süre ve/veya dozlarda beta, nötron ve gama ışınlamalarına tutularak, ilksel renklerinde meydana gelebilecek renkler saptandıktan sonra, ikinci kez optik absorpsiyon

spektralleri çekilmiştir. Ancak, radyasyon ışınlarına tabi tutulan örneklerden bazılarının optik absorpsiyon spektralleri, cihazların duyarlılık alanını aştığından, sağlıklı bir şekilde çekilememiş ve bunların grafikleri çalışmada kullanılmamıştır. Bu şekildeki örneklerin numaralan, çizelgelerde buçuklu sayılarda gösterilmiştir. Absorpsiyon eğrilerindeki gözlenen piklerin çok belirgin olanlarının altı çizili, zayıf olanlar ise parantez içerisinde gösterilmiştir.

### 3. DENEYSEL BULGULAR

incelenen süstaşlan, renklendirmeye neden olabileceği düşünülen elementler için analiz edilmiştir. Bu analiz sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir. Cihazın duyarlılık sınırı altında olanlar

'Eser (E)' olarak belirtilmiş olup hiç bulunmayanlar ise '-' işareti ile belirtilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre; Ametistte umulan Na, Fe ve Mn elementlerinin yanı sıra pek umulmayan eser halde Cr ve Sb elementleri, dumanlı kuvarsta bolca bulunan Fe haricinde eser halde Sb, Mn ve özellikle Ti elementleri, rubellitte beklenildiği üzere Mn anormal bollukta olup, normal oranlardaki Fe, Cr ve Li yanında eser halde Mo, Ni ve Sb elementleri, kalsedonda Co haricinde her elementin bulunduğu ancak bunlardan Mo, Ni, Cr, Sb, Ti ve Li'un eser oranlarda yer alan elementler bulunmuştur. Buna ilaveten, dört örnekte de hiç Co elementine rastlanmamıştır.

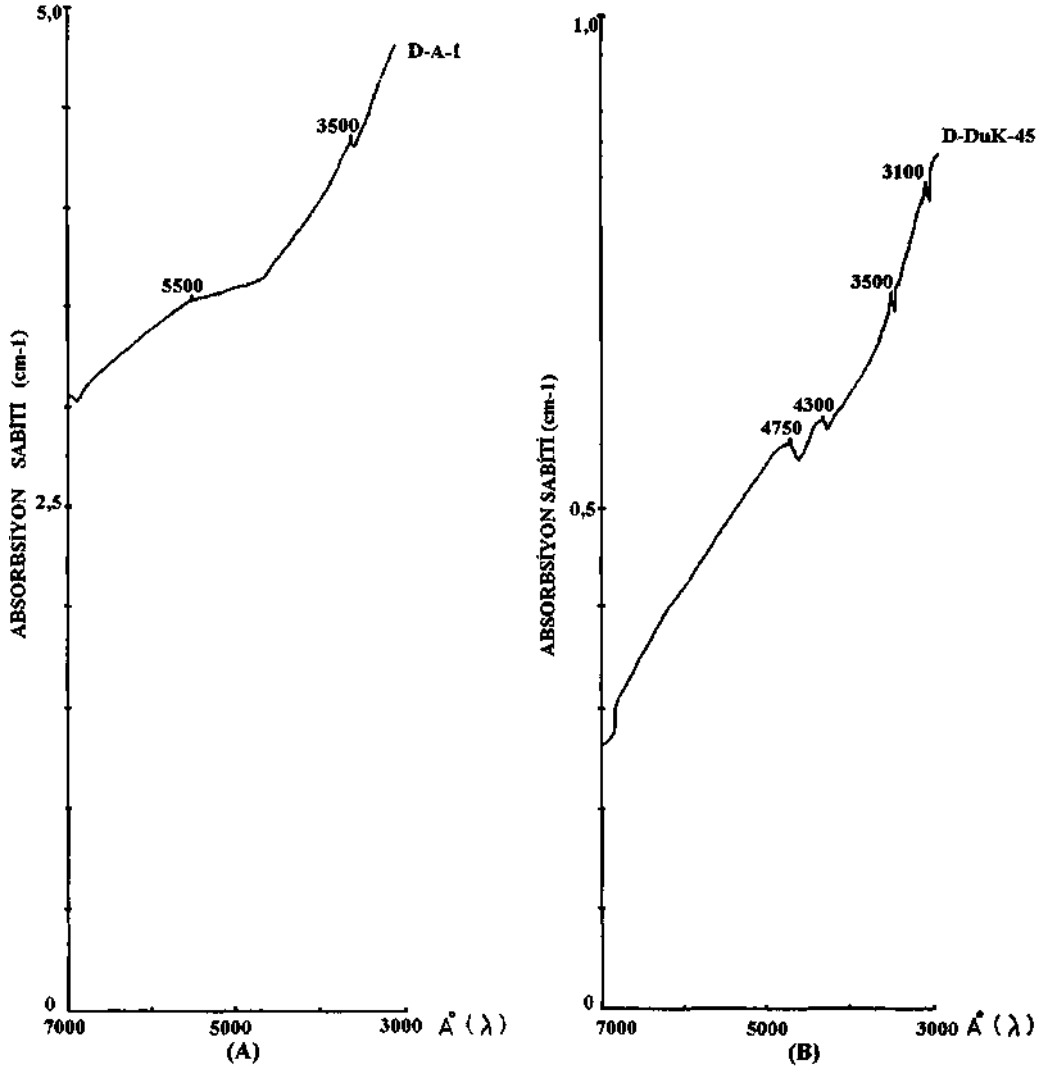
Çizelge 3. İncelenen süstaşlanın kimyasal analizle saptanabilecek renklenmeye sebep olabilecek elementlerin oranları.

Süstaş Element	Ametist D-A-1	Dumanlı Kuvars D-DuK-45	Rubellit D-PT-29	Kalsedon D-K-66
Na	260 ppm	—	—	1947 ppm
K	—	—	—	183 ppm
Fe	305 ppm	958 ppm	773 ppm	2225 ppm
Ma	—	—	—	320 ppm
Co	...	—	—	—
Mo	—	—	E	E
Zn	...	...	—	93 ppm
Ni	...	...	E	E
Cr	E	—	66 ppm	E
Sb	20 ppm	E	E	E
Mn	E	E	% 1.564	40 ppm
Ca	—	—	—	220 ppm
Ti	—	E	—	E
Li	...	...	2 ppm	E

Bu veriler ışığında; Kristalin yapı süstaşlan olan ametistin mor renginin oluşmasında esas olarak Fe ve Sb'm, düşük bir ihtimalle Mn ve Cr'un, dumanlı kuvarsta siyah renginin oluşumunda büyük oranda Fe'in yanında muhtemelen Sb, Mn ve Ti'un, rubellit pembe renginin oluşumunda esas ve en önemli Mn'in, düşük bir ihtimalle de Fe, Sb, ve Ti'un, renk ajanları olarak, farklı renklenme mekanizmaları içerisinde, ışığın absorpsiyonunda rol alabileceği söylenebilir. Kriptokristalin yapı süstaşlan olan kalsedonda hemen her elementin bulunması, bu malzemenin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, kalsedonun

mavi renginin oluşumunda Fe, Mo, Zn, Ni, Cr, Sb, Mn, Ti ve Li elementlerinin en azından bazılarının renklenme ajanı olarak ışığın absorpsiyonunda rol alabileceği düşünülmelidir. Co elementinin ise genelde süstaşlanın renklenmesinde bir renk ajanı olmadığı belirtilebilir.

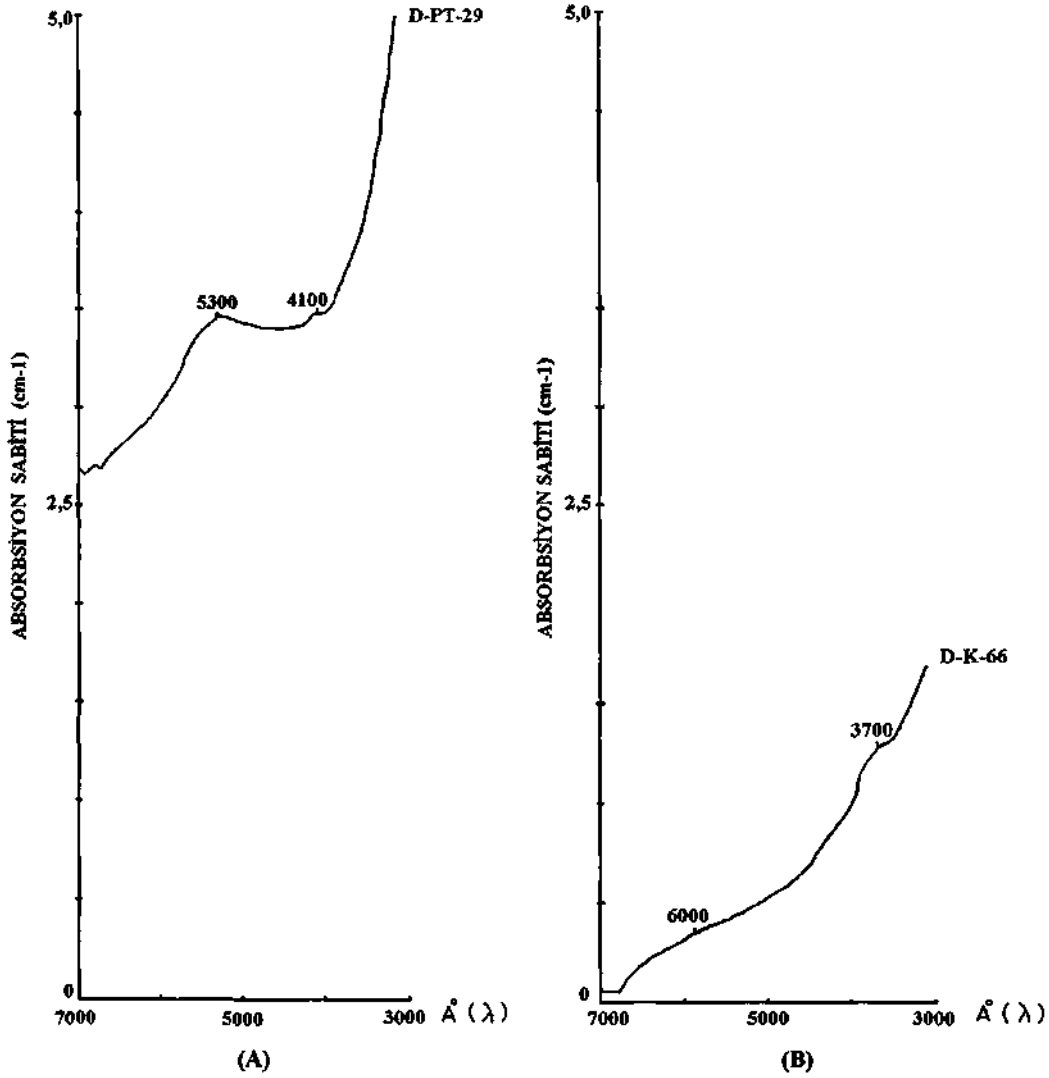
incelenen süstaşlanın radyasyon ışınlarına tabi tutulmadan önce (ilksel) çekilen 3000-7000 Å aralığındaki optik absorpsiyon spektralleri Şekil 2 ve 3'de gösterilmiştir. Buna göre;



Şekil 2. Doğal haldeki ametistin (A) ve dumanlı kuvarsın (B) optik absorpsiyon spektraları

Ametist (D-A-1): 3500 ve 5500 Å 'larda iki absorpsiyon piki,  
Dumanlı Kuvars (D-DuK-45): 3100, 3500, 4300 ve 4750 Å 'larda dört absorpsiyon piki,  
Rubellit (D-PT-41): 4100 ve 5300 Å 'larda iki absorpsiyon piki,  
Kalsedon (D-K-66): 3700 ve 6000 Å 'da iki absorpsiyon piki, vermiştir.

Radyasyon ışınlarından sonra örneklerde gözlenen değişimler şöyledir;



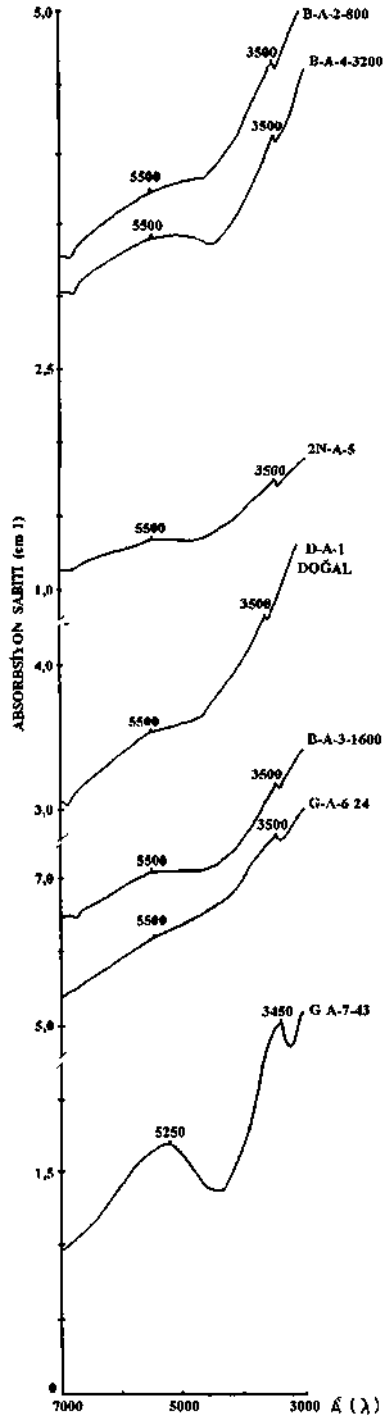
Şekil 3. Doğal haldeki rubellit (C) ve kalsedonun (D) optik absorpsiyon spektraları

### 3.1. Ametist (Mor Kuvars)

Doğal halde ve beta, gama, nötron ışınlanmalarından sonra sustasında meydana gelen değişimler Çizelge 3'de, değişik radyasyon ışınlanma tabii tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å' aralığındaki optik absorpsiyon spektraları da Şekil 4'de gösterilmiştir.

Beta ışınlanması ile, uygulanan enerji arttıkça görünür bölgedeki absorpsiyon derecesi

artmaktadır. İlksel 3500 ve 5500 Å'luk absorpsiyon pikleri aynen korunmuş, bununla beraber radyasyon şiddeti arttıkça, örneklerin rengi olumsuz yönde değişmiştir. Nötron ışınması ile ilksel grafikte kayda değer bir değişim olmamıştır. 24 saatlik gama ışınması ile, ametistin renginde az oranda bir koyulaşma meydana gelirken, 43 saatlik radyasyondan sonra, ilksel 3500 ve 5500 Å'luk absorpsiyon piklerinin şiddetleri çok artmış ve aynı zamanda piklerin yeri değişerek 3450 ve 5250



Şekil 4. Ametistin, doğal halde ve beta, gama, nötron radyasyon ışınlarına tabi tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å° aralığındaki optik absorpsiyon spektralleri.



Çizelge 3. Ametist örneklerinde beta (B), nötron (N) ve gama (G) radyasyon ışınlarından sonra görülen renk değişimleri.

Örnek no	Işıma türü	*Renk kodu ve adı	Örnek kalınlığı
D-A-1	Doğal	Renk 1 ha Heliotrop Leylak	1.4 mm
B-A-2-800	Beta(10Dak.) 800 puls-2000 rad.	Yaklaşık Gri Serisi 5cb	3.3 mm
B-A-3-1600	Beta(10Dak.) 1600 puls-4000 rad.	Yaklaşık Gri Serisi 5dc Kedi Tüyü Grisi	4.3 mm
B-A-4-3200	Beta(10Dak.) 3200 puls-6000 rad.	Yaklaşık Gri Serisi 7cb Bulanık Pembe	2.2 mm
2N-A-5	Nötron (2.50 Sa.) 20.42 x 10 <sup>7</sup> eV	Yaklaşık Gri Serisi 7cb Bulanık Pembe	3.2 mm
G-A-6-24	Gama (24 Sa.) 0.08 Mrad.	Renk 6li Koyu gül kurusu	2.5 mm
G-A-7-43	Gama (43 Sa.) 0.08 Mrad.	Renk 1 İpi Kuru Erik Rengi	3.6 mm

\*Wilhelm Ostwald renk sistemine göre, Colour Harmony Manuel Standart (1948) kitabındaki simgeler kullanılmıştır.

A°lara dönüşmüştür. Ayrıca mor rengin görülmesini sağladığı düşünülen 5500 A° piki, daha şiddetli dalga boyuna kavuşmuştur.

sonra çekilen 3000-7000 A° aralığındaki optik absorpsiyon spektralleri de Şekil 5'de gösterilmiştir,

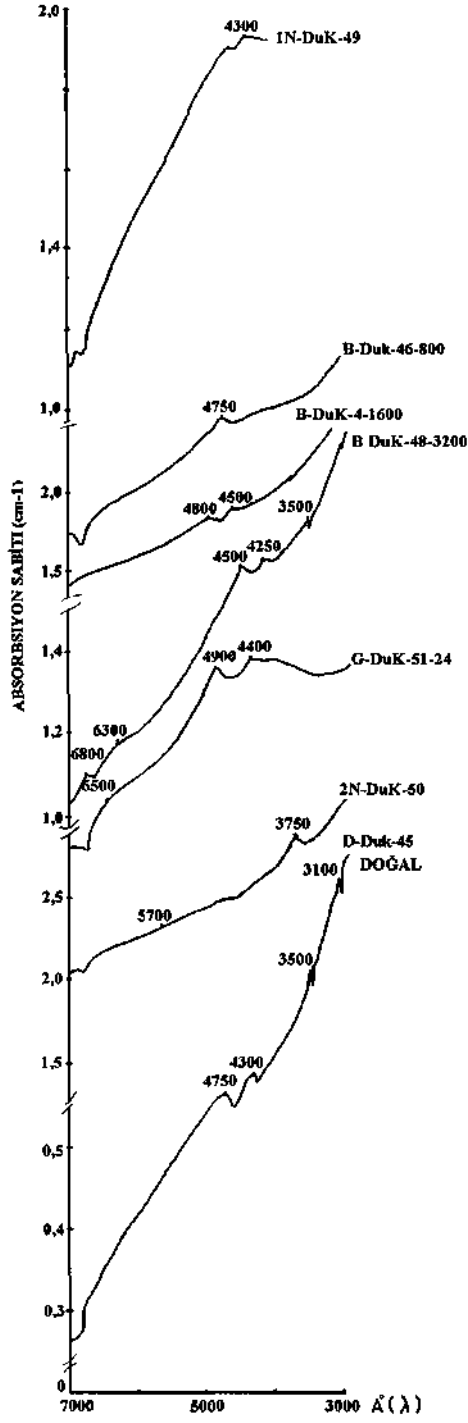
### 3.2. Dumanlı Kuvars

Doğal halde ve beta, gama, nötron ışınlarından sonra sustasında meydana gelen değişimler Çizelge 4'de, değişik radyasyon ışınlarına tabi tutulduktan

Çizelge 4. Dumanlı kuvars örneklerinde beta (B), nötron (N) ve gama (G) radyasyon ışınlarından sonra görülen renk değişimleri.

Örnek no	Işıma türü	*Renk kodu ve adı	Örnek kalınlığı
D-DuK-45	Doğal	Renk 3ge Deve tüyü beji	1.2 mm
B-DuK-46-800	Beta(10DaL) 800 puls-2000 rad.	Renk 3ge Deve tüyü beji	2.6 mm
B-DuK-47-1600	Beta(10Dak.) 1600 puls-4000 rad.	Renk 2ge Açık zeytin grisi	1.2 mm
B-DuK-48-3200	Beta(10Dak.) 3200 puls-6000 rad.	Renk 3ge Deve tüyü beji	1.2 mm
IN-DuK-49	Nötron (2.20 Sa.) 15.15 x 10 <sup>7</sup> eV	Renk 3ge Deve tüyü beji	2.6 mm
2N-DuK-50	Nötron (2.50 Sa.) 20.42 x 10 <sup>7</sup> eV	Renk 3ge Deve tüyü beji	2.2 mm
G-DuK-51-24	Gama (24 Sa.) 0.08 Mrad.	Renk 3 ig Bej kahve	2.4 mm
G-DuK-51,5-43	Gama (43 Sa.) 0.08 Mrad.	Renk 3 ig Bej kahve	1.5 mm

\*Wilhelm Ostwald renk sistemine göre, Colour Harmony Manuel Standart (1948) kitabındaki simgeler kullanılmıştır.



Şekil 5. Dumanlı Kuvarsın, doğal halde ve beta, gama, nötron radyasyon ışınlarına tabi tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å° aralığındaki optik absorpsiyon spektralleri.

Beta ışınlaması ile, düşük enerjide ilksel absorpsiyon grafiği değişmiş ve ilksel absorpsiyon pikleri olan 3100, 3500 ve 4300 Å'luk absorpsiyon pikleri kaybolmuş, sadece 4750 Å piki korunmuştur. Orta enerji seviyesinde, bütün ilksel absorpsiyon pikleri kaybolarak 4500 ve 4800 Å'luk iki yeni absorpsiyon piki oluşmuştur. Yüksek enerji seviyesinde ise, ilksel absorpsiyon grafiğine benzer şekil yeniden oluşmuş, ancak 3500, 4250, 4500 ve 6300 Å'luk yeni pikler gelişmiştir. Sustasının rengi, orta enerji seviyesinde bir miktar değişmiş, düşük ve yüksek enerji seviyelerinde ise eski halini almıştır. Nötron ışıması ile, ilksel absorpsiyon grafiğinde 4300 Å luk pik hariç, diğerleri kaybolmuş ve görünür bölgedeki absorpsiyon şiddeti artmıştır. Enerji arttığında ilsel absorpsiyon grafiğindeki tüm pikler kaybolarak, yeni 3750 ve 5700 Å'luk pikler oluşmuştur. Ayrıca

ultraviyole bölgesindeki absorpsiyon şiddeti azalmış, bununla beraber ilksel renkte herhangi bir değişim olmamıştır. Gama ışıması ile, 24 ve 48 saat sonunda, ilksel renk oldukça koyulaşmıştır. İlksel absorpsiyon pikleri kaybolarak, 4400, 4900 ve 6500 Å'luk yeni absorpsiyon pikleri gelişmiştir. Ultraviyole bölgesindeki absorpsiyon şiddetinin azalmasına karşın, görünür bölgedeki absorpsiyon şiddeti çok yükselmiş ve renk koyulaşmıştır.

### 3.3. Rubella (Pembe Turmalin)

Doğal halde ve beta, gama, nötron ışınlamalarından sonra sustasında meydana gelen değişimler Çizelge 5'de, değişik radyasyon ışımlarına tabi tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å' aralığındaki optik absorpsiyon spektralan da Şekil 6'de gösterilmiştir.

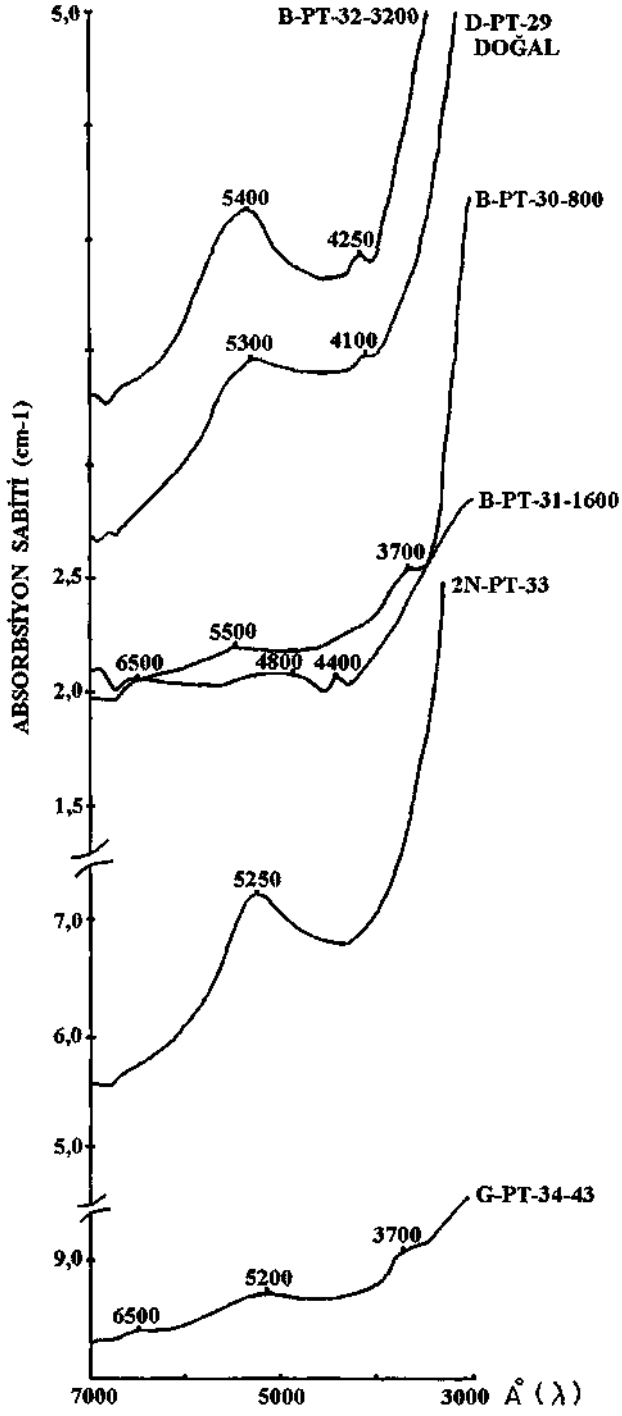
Çizelge 5. Rubellit örneklerinde beta (B), nötron (N) ve gama (G) radyasyon ışımlarından sonra görülen renk değişimleri.

Örnek no	Işıma türü	*Renk kodu ve adı	Örnek kalınlığı
D-PT-29	Doğal	Renk 9ga Fujya Pembe	2.3 mm
B-PT-30-800	Beta(10Dak.) 800 puls-2000 rad.	Renk 9ga Fujya Pembe	2.3 mm
B-PT-31-1600	Beta(10Dak.) 1600 puls-4000 rad.	Renk 9ia Orkide Pembe	2.8 mm
B-PT-32-3200	Beta(10Dak.) 3200 puls-6000 rad.	Renk 9ia Orkide Pembe	3.2 mm
2N-PT-33	Nötron (2.50 Sa.) 20.42 x 10 <sup>7</sup> eV	Renk 9ga Fujya Pembe	3.6 mm
G-PT-34-43	Gama (43 Sa.) 0.08 Mrad.	Renk 8gc Kirli Gül Kuruğu	3.3 mm

\*Wilhelm Ostwald renk sistemine göre, Colour Harmony Manuel Standart (1948) kitabındaki simgeler kullanılmıştır.

Beta ışıması ile, düşük enerjili ışınma sonucu ilksel absorpsiyon grafiğindeki 4100 ve 5300 Å'luk şiddeti fazla olan absorpsiyon pikler kaybolarak, şiddetleri az ancak bantlı 4400, 4800 ve 6500 Å'luk yeni pikler, orta enerji seviyesinde ise sadece 3700 ve 5500 Å'luk yeni pikler oluşmuştur. Yüksek enerjide tekrar ilksel absorpsiyon grafiğine benzer bir şekil oluşmakla beraber, 4250 ve 5400 Å'luk yeni pikler de ortaya çıkmıştır. İlaven piklerin şiddeti artmış ve sustasının rengi de biraz koyulaşmıştır. Nötron ışıması ile, ilksel absorpsiyon grafiğindeki 5300 Å'luk pik yerine daha şiddetli 5250 Å'luk yeni pik oluşmuş, ancak 4100 Å'luk

pik kaybolmuştur. Sustasının renginde herhangi bir değişim olmamıştır. Gama ışıması ile, 43 saat sonunda, ilksel absorpsiyon grafiğindeki 5300 Å'luk pik oldukça yayvanlaşarak yerini 5200 Å'luk yeni pike bırakmıştır. Ayrıca 3700 ve 6500 Å'luk yeni piklerin oluşmasının yanında, ilksel absorpsiyon ergisi oldukça yayvanlaşmıştır. Ultraviyole bölgesinde absorpsiyon azalmış, ayrıca doğal pembe renk oldukça koyulaşmıştır. Işıma süresindeki daha uzun artışlar, muhtemelen sustasının renginin kırmızıya dönüşmesini sağlayabilecektir.



Şekil 6 Rubellitın (pembe turmalın), doğal halde ve beta, gama, nötron radyasyon ışımalarına tabı tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å° arahğındaki optik absorbsiyon spektraları

### 3 4 Kalsedon

Doğal halde ve beta, gama, nötron ışınlamalarından sonra meydana gelen değişimler Çizelge 6'de, değişik radyasyon ışınlarına tabi tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å aralığındaki optik absorpsiyon spektralleri da Şekil 7'de gösterilmiştir.

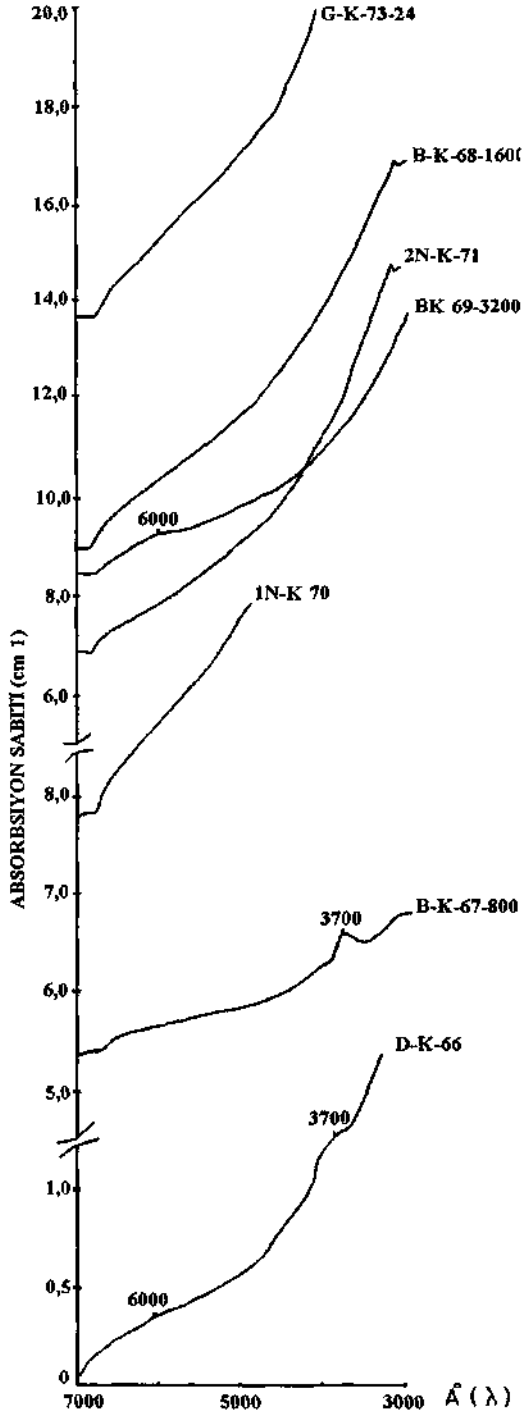
Beta ışınlaması ile, düşük enerjide ilksel absorpsiyon grafiğindeki 3700 Å'luk pik aynen korunmuş, ancak, 6000 Å piki oldukça yayvanlaşarak belirsizleşmiştir. Orta enerji seviyesinde her iki pik de tamamen kaybolmuş,

ancak üst enerji seviyesinde 6000 Å'luk ilksel pik yeniden ortaya çıkmıştır. Sustasının rengi, düşük ve orta enerjilerde değişmezken, yüksek enerjide bir miktar koyulaşmıştır. Nötron ışınması ile, sustasının renginin griye dönüşmesi nedeniyle, absorpsiyon grafiğinde kayda değer bir pik oluşmamıştır. Gama ışınması ile, 24 ve 43 saat sonunda, genelde absorpsiyon eğrisi görünür bölgede arttığından renk daha koyu bir gri olmuş ve bu ışınmada da kayda değer bir absorpsiyon piki meydana gelmemiştir.

Çizelge 6 Kalsedon örneklerinde beta (B), nötron (N) ve gama (G) radyasyon ışınmalarından sonra görülen renk değişimleri.

Örnek no	Işıma türü	*Renk kodu ve adı	Örnek kalınlığı
<b>D-K-66</b>	Doğal	Renk 13,5ec Toz Mavisi	1.6 mm
<b>B-K-67-800</b>	Beta(10Dak.) 800 puls-2000 rad.	Renk 14ec Bulut Mavisi	1.4 mm
<b>B-K-68-1600</b>	Beta(10Dak.) 1600 puls-4000 rad	Renk 14ec Bulut Mavisi	3.4 mm
<b>B-K-69-3200</b>	Beta(10Dak.) 3200 puls-6000 rad.	Renk 14ca Soluk Gök Mavi	4.1 mm
<b>1N-K-70</b>	Nötron (2.20 Sa.) 15.15 x 10 <sup>7</sup> eV	Renk 13cb İnci Grisi	<b>2.6 mm</b>
<b>2N-K-71</b>	Nötron (2.50 Sa.) 20.42 x 10 <sup>7</sup> eV	Renk13cb inci Grisi	1.8 mm
<b>G-K-72-24</b>	Gama (24 Sa.) 0.08 Mrad.	Yaklaşık Gri Serisi 5di Açık Gölge Grisi	2.1 mm
<b>G-K-72,5-43</b>	Gama (43 Sa.) 0.08 Mrad.	Yaklaşık Gri Serisi 5dı Gölge Grisi	4.0 mm

•Wilhelm Ostwald renk sistemine göre, Colour Harmony Manuel Standart (1948) kitabındaki simgeler kullanılmıştır.



Şekil 7 Kalsedonun, doğal halde ve beta, gama, lotron radyasyon ışımalarına tabi tutulduktan sonra çekilen 3000-7000 Å° aralığındaki optik absorpsiyon spektralan

## TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Belli bir renk ve bir element arasında karşılıklı ilişki belli bir noktaya kadar yürür. Fakat modern araştırmalar birkaç değişik işlem neticesi benzer rengin oluşturabileceğini kanıtlamıştır. Ayrıca uygulamaya bağlı olarak akıldan çıkarılmamalıdır, ki, pek çok renk merkezi ısı ve ışık karşısında değişkendir. Bazen onlara hasar vermek, onların oluşumunu sağlamak kadar kolaydır. Süstaşlarının büyük bir kısmında görülen belli başlı renklenme modellerinin esası, süstaşlarının içerdiği safsızlıklar ve elektronik değişimler sonucu, sustasının seçimli olarak ışığı absorblaması ile gerçekleşmektedir.

Yapılan bu çalışma sonunda: Kristalin yapılı süstaşları olan ametistin mor renginin oluşmasında esas olarak Fe ve Sb'm, düşük bir ihtimalle Mn ve Cr'un, dumanlı kuvarsın gri-siyah renginin oluşumunda büyük oranda Fe'in yanında muhtemelen Sb, Mn ve Ti'un, rubellitin pembe renginin oluşumunda esas ve en önemli Mn'in, düşük bir ihtimalle de Fe, Sb, ve Ti'un, renk ajanları olarak, farklı renklenme mekanizmaları içerisinde, ışığın absorpsiyonunda rol alabileceği söylenebilir. Kriptokristalin yapılı sustası olan kalsedonda hemen her elementin bulunması, bu malzemenin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, kalsedonun mavi renginin oluşumunda Fe, Mo, Zn, Ni, Cr, Sb, Mn, Ti ve Li elementlerinin en azından bazılarının renklenme ajanı olarak ışığın absorpsiyonunda rol alabileceği düşünülmelidir. Co elementinin ise genelde süstaşlarının renklenmesinde bir renk ajanı olmadığı belirtilebilir.

İncelenen örnekler gama, nötron ve beta ışınları ile ışınlanmıştır. Ancak yalnızca gama ışınlaması ile örneklerin tümünde belirgin bir renk koyulaşması olmuştur.

Ametiste (mor kuvars) uygulanan beta ve nötron ışınlamalarından sonra genelde ilksel 5500 ve 3500 A°luk piklerin korunduğu gözlenmektedir. Beta ve nötron ışınlamaları ile düşük süreli gama ışınması sonucu ametistin rengi çok az koyulaşmıştır. Ancak uzun süreli gama ışınlaması sonucu ametistin renginin büyük oranda koyulaşması ile birlikte absorpsiyon piklerinin yerlerinde de değişimler olmuş, ilksel 5500 A° piki 5250 A°na, ilksel 3500 A° piki de 3450 A°na kaymıştır. Dünyada incelenen diğer örneklerden farklı olarak

Dursunbey (Balıkesir) ametistin kimyasal analizinde Fe, Mn ve Sb elementlerinin yanı sıra Cr elementi de bulunmuş ve bu elementin pigment olarak ametistin renklenme mekanizmasına katkıda bulunabileceği düşünülmüştür. Yüksek enerjili beta, elektron kapanımı olarak kristal kafesinde yer alabileceğine göre ve gama ışını da iyonize etme özelliği ile yapıdaki elementlerin durumuna göre yeni renk merkezlen oluşturabilir. Bunun sonucunda yeni oluşan renk merkezleri, 4450-6850 A° absorpsiyon bandının şiddetini artırarak mevcut renkleri koyulaştırabilir. Ayrıca yapıda gözlenen ve uygun valans ve konumda olmayan Fe, Mn, Sb ve Cr gibi elementler ışınlama sonucu bu renklerdeki şiddet artışına göre piklerin kaymasına neden olabilir. Yüksek enerjili beta ve uzun süreli gama ışınları sonucu absorpsiyon bandının ve piklerin şiddetlerinin artışı Fe, Mn, Sb ve büyük olasılıkla Cr elementlerinin, ışınla ile valans değerlerinin değişmesi veya yeni elektron kapanımı oluşturmaları sonucu olmuş ve dolayısıyla rengin koyulaşmasını sağlamış olabilirler. Ayrıca uzun süreli gama ışınması sonucu ilksel absorpsiyon pik yerlerinin kaymasının nedeni olarak da, iyonize karakteri olan gama ışınlarının, geçiş elementlerinde valans değişimleri oluşturmalarından kaynaklanabilir (Fritsch ve Rossman, 1988), görüşü aynen benimsenmiştir.

Dumanlı kuvarsın yapılan kimyasal analizinde Fe, Sb, Mn ve Ti elementleri içerdiği görülmüş, ancak Al<sup>3+</sup> analizi güvenilir olarak yapılamamıştır. Ancak dumanlı rengin Si<sup>4+</sup> yerine geçen Al<sup>3+</sup>den kaynaklandığı birçok araştırmacı tarafından (Cohen, 1956; Loeffler and Bums, 1976; Birsoy, 1985; Fritsch and Rossman, 1988) vurgulandığı için Koçarlı (Aydın) dumanlı kuvarısı için de geçerli bir varsayım olduğu kabul edilmiştir. Sustasına uygulanan orta enerjili beta ile gama ışınlamaları, mevcut rengin daha da koyulaşmasını sağlamıştır. Ayrıca radyasyon ışınlamaları sonucu sustasında 3500-3750 A°, 4250-4900 A° ve 6300-6900 A°da absorpsiyon bandları oluşmuştur. Dumanlı renge neden olan Al, Na ve radyasyonun birlikte oluşturduğu renk merkezlerinden kaynaklanabileceği bilindiğinden, ışınlama ile rengin şiddetinin artması, yeni elektron kapanımlarından ve Ti gibi elementlerin iyonize olmasından kaynaklanabilir.

Doğal rubellitin (pembe turmalin) absorpsiyon spektrisindeki 4100 ve 5300 A°luk pikleri, yapıda

bulunan Mn ve Li elementleri ile meydana gelebilir Loeffler and Burns, 1976). Ancak yapılan analiz sonucu Sankaya (Yozgat) rubellitinde, Mn ve Li'un yanında Cr elementinin de varlığı, renklenme mekanizmasında önemli rol oynayabilir. Rubellit üzerine beta, gama, nötron ışınları uygulanmıştır. Bunlardan, düşük enerjili beta ile nötron ışınları mevcut renkte bir değişim yaratmazken, yüksek enerjili beta ışınları, rengi bir miktar koyulaştırmıştır. Bunların yanında gama ışınları ise, rengi oldukça koyulaştırmıştır. Ayrıca ışınlamalar sonucu  $Mn^{+3}$ 'ün,  $Mn^{+4}$ 'e dönüşmesi ile (Bueno de Camargo and Isotani, 1988) absorpsiyon piklerinin yerlerinde ve şiddetlerinde kayma ve değişimler oluşmuş ve bu durum rengin koyulaşmasını sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Birsoy, R., 1983. Kuvarın Renklenmesi ve Yapısal Hataları. Tübitak TBAG-468.
- Birsoy, R., 1985, Kuvarın Dumanlı Renklenmesi. Doğa Bilim Dergisi, seri A, cilt 5, sayı 1.
- Birsoy, R., 1987, Doğal Ametistin Kirlilik İçeriği ve Renklenmesi. Türkiye Jeoloji Bülteni, cilt 30,63.
- Bueno De Cavargo, M., and Isotani, S., 1988. Optical Absorption Spectroscopy of Natural and Irradiated Pink Tourmaline. American Mineralogist, vol.73,172.
- Cohen, A., J., 1956. Color Centers in Alpha-Quartz Called Amethyst Quartz. American Mineralogist, vol.41,874.
- Cohen, A., J. and Hassan, F., 1974. Biaxial Color Centers in Amethyst Quartz. American Mineralogist, vol.54, 709.
- Cox, R., T., 1977. Optical Absorption of the  $d^4$  Ion  $Fe^{+4}$  in Pleochroic Amethyst Quartz. Journal of Physics, vol.10, 82.
- Fritsch, E., and Rossman, G., 1987. Colors Involving Multiple Atoms and Color Centers, Part I. Gems and Gemology, vol.23, no.4,3.
- Fritsch, E., and Rossman, G., 1988. Colors Involving Multiple Atoms and Color Centers, Part II. Gems and Gemology, vol.24, no.5, 3.
- Hatipoğlu, M., ve Dora, O., Ö., 1999. Anadolu'da Kullanılmış En Eski Sustası Hammaddeleri Olan Ankara Ağatları ve Eskişehir Kalsedonlarının Gemolojik İncelemesi. Baksem-99-1. Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, 8-14 Mart, izmir, 462-468.
- Hatipoğlu, M., ve Dora, O., Ö., 2000. Ankara Ağatının Mineralojisi ve Bantlı Yapının Kökeni. Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Dergisi, v.22, 1-12.
- Hatipoğlu, M., 2003. Balıkesir İli-Dursunbey İlçesi-Güğü Köyü Ametist Kristallerinin Değerlendirilmesi ve Yöresel Ekonomiye Katkısı. Türkiye IV. Mermer Sempozyumu, 18-19 Aralık, Afyon. 243-256.
- Koivula, J., I., 1984. Chalcedony and Its Inclusions. Lapidary Journal, vol.54,402.
- Loeffler, B., M. and Burns, R., G., 1976. Shedding Light on the Color of Gems and Minerals. American Mineralogist, vol.64, 636.
- Schlesinger, M., and Cohen, W., H., 1966. Postulated Structures Causing the Optical Color Centers Bands in Amethyst Quartz. Journal of Chemical Physics, vol.44, 3146.
- Taylor, D., H., Knoche, L., and Granville, W., C., 1948. Color Harmony Manuel, Descriptive Color Names Dictionary, Wilhelm Ostwald System. Container Corporation of America, (3<sup>th</sup> Ed) Chicago.