

Doğal Ametistin kirlilik içeriği ve renklenmesi

Impurity content and coloring of natural amethyst.

REZAN BİRİSOY, Dokuz Eylül Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, tenir.

ÖZ : Doğal ametist ve renksiz kuvarsların absorpsiyon spektralleri analiz edilmiş ve bunlar kuvarsların yapısında yer alan demir, manganez ve antimony gibi kimyasal kirliliklere göre kıyaslanmıştır. Bu elementlerin ve doğal radyoaktivitenin 5500 Å absorpsiyon bandının ve doğal ametist kuvarsların renklenmesinde önemli rolü olduğu gözlenmiştir.

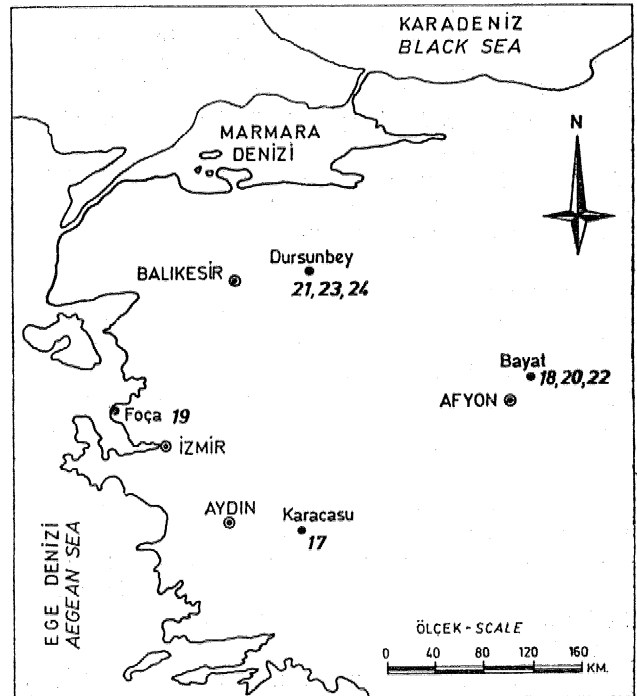
ABSTRACT : The absorption spectra of natural amethyst and colorless quartz were analyzed and compared relative to the presence of chemical impurities such as iron, manganese and antimony located within the structure of quartz. It was observed that these elements and natural radioactivity play an important role in the generation of the 5500 Å absorption band and the violet coloration of natural amethystine quartz.

GİRİŞ

Ametist kuvarstaki mor renge, genellikle demir kirliliği ile ilgili renk merkezlerinin neden olduğu belirtilmiştir/Cohen (1956), 3400, 5400 ve 9500 Å dalga boylarındaki absorpsiyon bandlarının, kuvarsların yapısında bulunan, ne oldukları bilinmeyen kimyasal kirliliklerden kaynaklandığı sonucuna varmıştır.

Lehmann ve Moore (1966), elektron veya boşluk kapanımı ile Fe^{+3} iyonun ornatmalı ve atomlar arasında yer alan Fe^{+3} çiftiyle birlikte oluşturduğu yeni EPR spektrası olan S_2 'nin, yapay ametist kuvarstaki renkle çok yakından ilişkili olduğunu bulmuştur. Bu S_2 merkezi, daha önce komşu atomlar arası boşlukta yer alan alkali metal iyonu ile yük dengelemesi yapan ornatmalı Fe^{+3} iyonundan kaynaklandığı bilinen S_1 merkezinin dönüşümünden elde edilebilir. Buna karşın, doğal ametistler içerisinde bulunan S_1 merkezi S_2 merkezine dönüşmemektedir. Buradan, doğal ametistlerdeki merkezlerin farklı miktarlarda veya tipteki yük dengeleyicileri ile ve/veya ek elektron veya boşluk kapamılarından kaynaklanabileceğine işaret edilmiştir. Herşeye rağmen demir, doğal ve yapay ametist kuvarstaki karakteristik optik bandlarla ilişkili olan anahtar kirlilik olarak önerilmiştir Sehlesinger ve Cohen (1966),

S_2^{+4} atomunun yerini alan Fe^{+3} iyonu ile atomlar arası boşlukta bulunan Fe^{+2} iyonlarından oluşan bir model ametist merkezleri için uygun bir model olarak önerilmiştir (Lehmann, 1971; Lehmann ve Bamberger, 1973). Buna karşın Cohen ve Hassan (1974), $8, +$ iyonunun yerini alan Fe^{+3} iyonu ile atomlar arası boşlukta bulunan Fe^{4+3} iyonunun, iyonize radyasyon uygulamasından sonra ametist rengin oluşumu ile ilgili olduğunu -kanıtlamıştır*



ŞeMİ 1 : Doğal tovarsların yer buldurueu haritası
Figure 1 : Location map of natural quartzes

Bu çalışmalar demirin, ametistteki'mör renge olan katkıların göstermesine karşın, diğer elementlerin, manganez ve antimony gibi, katkıları hakkında Mç bir araştırmadan söz edilmemiştir. Bu araştırma demir ile birlikte manganez ve antimonyun doğal ametist kuvarsların mor rengine olan katkısını göstermektedir,

DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmada kullanılan ametist ve renksiz kuvarlar Batı Anadolu'dan değişik yatak ve yerlerden derlenmiştir (Şekil 1). Örnekler optik absorpsiyon spektralarının ölçülebilmesi için C- eksenine dik 24 mm. kalınlığında levhalar halinde kesilerek her iki yüzeyi de parlatılmıştır. Ölçümler PYE Ünıcam SPI 800 ultraviyole/visible, spektrofotometresi ile 3300-7000 Å° dalga boyu aralığında yapılmıştır,

Li, Na, Mg, Al, K, Ti, Mn, Fe ve Sb analizleri Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır. Th ve U analizleri ise Delayed-Neutron tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmanın başlangıcında antimonun varlığı X-ışın fluoresens spektrometresiyte saptanmıştır. Her bir absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu ile her bir elementin konsantrasyonları grafiksel olarak kıyaslanarak, ametistteki mor renge element kirliliğinin katkıları ortaya konmuştur,

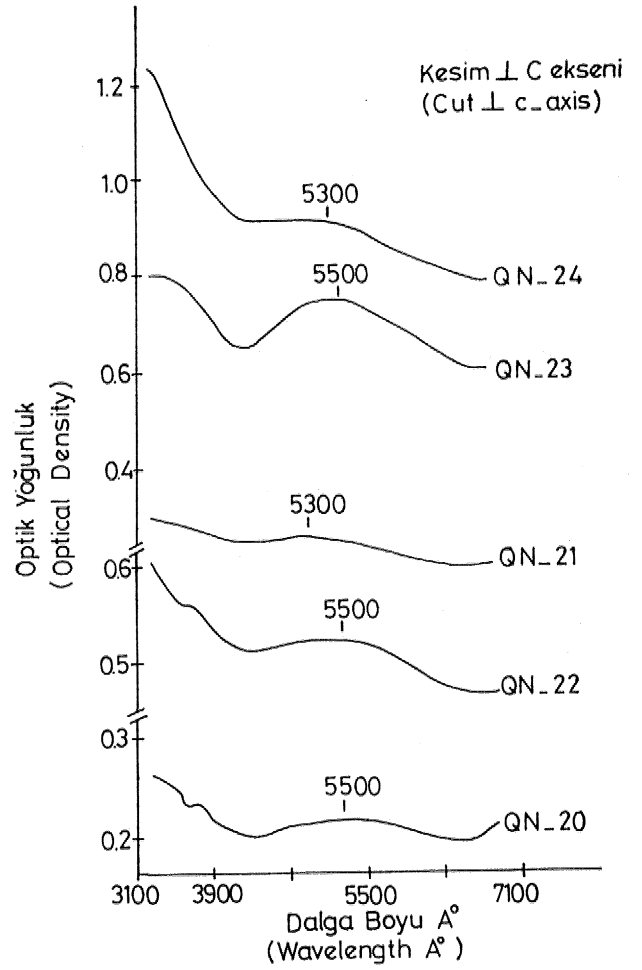
BULGULAR ve TARTIŞMA

Kimyasal analizlerin sonuçları Çizelgemde verilmiştir. Renksiz kuvar örnekleri (Q-N-17, Q-N-18 ve Q-N-19), lityum» mangan ve antimon içermemekte cürler. Ayrıca renkli olanlara göre daha az demir içermektedirler (Q-N-20 ile Q-N-24 arasındakiler). Antimon, lityum, mangan ve demirin dışındaki elementler hem renksiz, hemde mor renkli olan örneklerde eş miktarda dağılmış gibi gözükmektedir. Mangan, demir ve antimonun yalnızca mor renkteki örneklerde bulunması ve konsantre olması nedeniyle, bu elementlerin doğal ametist kuvarstaki mor renge neden olduğu düşünülebilir.

Ametist kuvarın absorpsiyon spektraları Şekil 2'de verilmiştir, Şekil 2'de görüleceği gibi, görünür bölgede yalnızca 5500 Å° absorpsiyon bandı bulunmaktadır. Bu band, ametistteki mor renge neden olmaktadır, 5500 Å° absorpsiyon bandına ek olarak diğer bir absorpsiyon bandının kenar kısmı mor-ötesi bölgede yer almaktadır.

Yukarıda işaret edildiği gibi, kirlilikler mor rengi kontrol eden etmenler olarak gözükmektedir. Ayrıca renklenme görünür bölgedeki absorpsiyon bandları ile tanımlandığından, her bir örnekteki kirliliklerin bu absorpsiyon bandını tanımlaması gerekir. Buradan kirlilik ile absorpsiyon bandı arasında herhangi bir ilişki söz konusu ise, bunu saptamak için; element-kirliliklerinin konsantrasyonları ile absorpsiyon bandlarının renk merkezi konsantrasyonlarının analiz edilmesi gerekir. Ancak o zaman, eğer varsa, aranın kirlilik renk merkezi ilişkisi ortaya konabilir. Bunun için de renk merkezi konsantrasyonları her bir absorpsiyon bandı için Smakula-Dexter eşitliği (Dexter, 1956) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n_c f = 0,87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \rho_{\max} W^{\#}$$



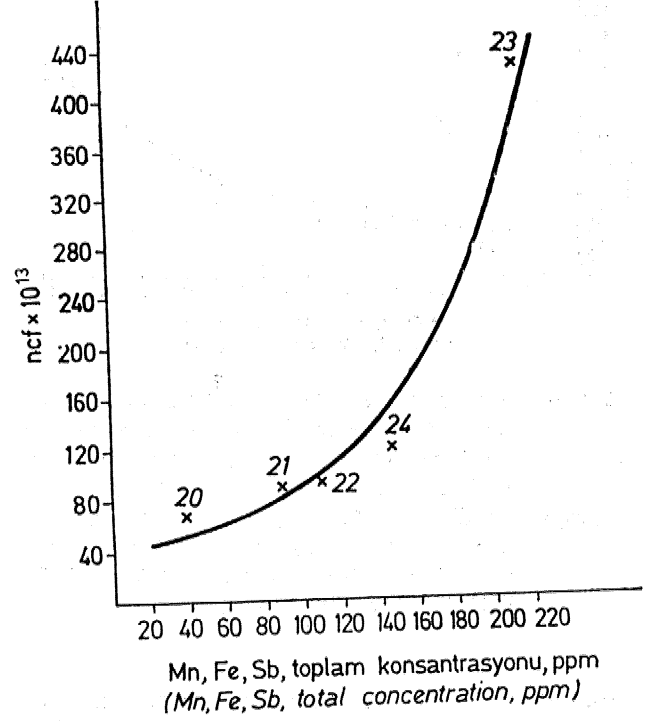
Şekil 2 : Doğal ametist kuvarın optik absorpsiyon spektraları

Figure 2 : Optical absorption spectra of natural amethyst quartz.

Burada, n_c = cm³ deki renk merkezi sayısı, f = osülator kuvveti n = absorpsiyon bandının o dalga boyundaki kırılma indisi, a_m = absorpsiyon maksimumundaki optik absorpsiyon katsayısı ve W_{ev} = absorpsiyon bandının eV değerinden yarı genişliğidir, Osülator kuvveti (f) her dalga boyunda sabit olduğundan ve kuvar içinde bu değer literatürde bulunmadığından, n_c değeri renk merkezi konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir. Renk merkezi konsantrasyonu ($n_c f$) her bir örnekteki 5500 Å° absorpsiyon bandı için hesaplanmıştır. 5500 Å° absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu ile lityum, sodyum, magnezyum» alüminyum, potasyum ve titan konsantrasyonları arasında çizilen grafikte hiç bir ilişki gözlenememiştir. Buna karşın, mangan, demir ve antimon konsantrasyonları ile 5500 Å° absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu ile çizilen aynı türden grafiklerde artan bir fonksiyon ilişkisi bulunmuştur, Diğer bir deyişle, bu üç elementin konsantrasyonları arttıkça 5500 Å° absorpsiyon bandının renk merkezleri konsantrasyonları da artmaktadır

(Şekil 3 ve Şoku 4). Buradan doğal ametist kuvarstaki 5500 Å absorpsiyon bandının demir, antimon ve mangan Mrlikleri tarafından kontrol edildiği ortaya çıkar.

Daha ÖnceM çalışmalarda, Fe^{+2} mor rengin nedeni olarak belirtilmiştir (Lehmann ve Moore, 1966; Schlesinger ve Cohen, 1966; Cohen ve Hassan, 1974). Buna ek olarak Lehmann ve Bambauer (1973) mor rengin ancak, Fe^{+3} iyonunun tetraedrik simetrisi olan atomlar arası boşlukta yer aldıkları zaman oluşabileceğine işaret etmişlerdir* Demir miktarı ile ametisteki mor rengin şiddeti arasında tam olmayan ilişki demirin kafes yapısında farklı yerlerde bulunduğu dayandırılmıştır» Yani, yapıdaki demir her zaman uygun kafes yerinde, uygun yük dengeleyicisi ile birlikte bulunmaktadır (Lehmann ve Bambauer 1973). Bu da yapıda demir olsa bile renk merkezi oluşturacak kafes yarinde olmadıkça mor rengin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Ayrıca Fe^{+3} den başka hata oluşturacak başka yük dengeleyicilerinin de söz konusu olabileceği de belirtilmiştir (Lehmann, 1975), Sb^{+5} ve Mn^{+3} iyonlar atomik çap ve yükleri bakımından kuvarsin yapısında hem Si^{4+} yerine, hem de atomlar arası boşluğa yerleşebilecek özellikleri taşımaktadır (Müller ve Roy, 1974), 5500 Å absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu mangan ve antimon konsantrasyonları ile arttığına göre ametisteki mor renklenmenin yalnızca demir kirliliğine bağlanamayacağı ortaya çıkmaktadır. Mangan ve antimon da demire paralel olarak bu renge, diğer bir deyişle 5500 Å absorpsiyon bandına katkıda bulunmaktadır. Bu elementlerin miktarları ve oranları da ametist kuvarsin alındığı yere göre değişebilir. Bu elementlerden birisi, kafeste uygun yere oturarak diğerine baskın olabilir ve mor rengin şid-



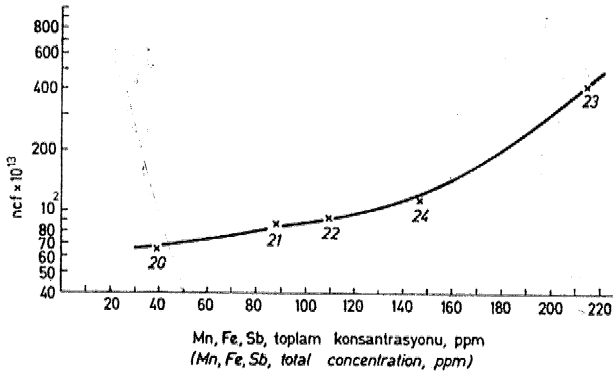
Şekil 3 : Mangan, demir ve antimonun toplam konsantrasyonları ile 5500 Å absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu (n.c.f) arasındaki grafik.

Figure 3 : Plot of total manganese, iron and antimony concentration versus the color center concentration (n.c.f) of the 5500 Å absorption band.

Örnek No (Sample No)	Li	Na	Mg	Al	K	Ti	Mn	Fe	Sb	Th	U	Renk ^x
Q-N-17	-	12.8	4.6	50.6	8.8	1.7	-	15.2	-	1.2	0.15	Renksiz
Q-N-18	-	10.6	7.8	69.4	7.5	1.8	-	4.6	-	1.1	0.15	Renksiz
Q-N-19	-	26.5	2.3	686.6	33.8	-	-	11.5	-	1.5	0.19	Renksiz
Q-N-20	-	18.8	0.9	88.1	15.0	1.8	3.7	22.2	13.2	1.2	0.14	Çok açık orkide (10ea)
Q-N-21	-	15.0	1.0	31.0	12.5	1.2	4.2	33.0	51.4	1.6	0.16	Mor (Ilec)
Q-N-22	10.6	10.6	1.0	125.5	8.8	2.1	5.3	14.4	89.8	1.7	0.20	Koyu orkide (10ge)
Q-N-23	9.3	26.6	1.7	275.0	47.0	2.4	11.3	50.7	153.4	1.3	0.15	Viyolet (12pe)
Q-N-24	18.3	35.1	-	424.5	33.8	8.7	8.6	23.4	115.7	2.0	0.24	Açık leylak (1lea)

(* Renk simgeleri Color Harmony Manual kullanılarak yapılmıştır (Taylor et. al., 1948).

ÇİZELGE 1. Doğal ametist ve renksiz kuvarstaki natural amethyst and colorless quartz (in ppm).
TABLE 1. Analyses of the chemical impurities in kimyasal kirliliklerin analizleri (ppm. olarak).



Şekil 4 : Mangan, demir ve antimonun toplam konsantrasyonları ile 5500 Å absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu ($n_c f$) arasındaki yarı logaritmik grafik.

Figure 4 : Semilogarithmic plot of total manganese, iron and antimony concentration versus the color center concentration ($n_c f$) of the 5500 Å absorption band.

detiiii kontrol edebilir: Mn^{+3} hem fiziksel hem de elektronik konfigürasyon özellikleri bakımından Fe^{+3} çok benzediğinden bu banda olan katkısı kesindir. Ancak Sb^{+3} için Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ölçümleri yapmak gerekir*

Aynı örnekler üzerinde yapılan thermo-Lümine* sans ölçümleri Q-N20 dışında bütün mor renkli ku* varsları dış kökenli bir doğal radyasyonla doygun olduklarını göstermiştir, Q-N47 ile Q-N20 arasında* ki diğer Örneklerde ise doğal eşdeğer radyasyon 3-10 dakika- arasında değişmektedir. Yapay olarak kirlilik katkısı ve radyasyonla mor renk elde edilmesine karşın (Cohen ve Hassan, 1974; Nassau ve Prescott, 1977) ametist kuvarsların doğal radyasyonla ilişkili olduklarından daha önce hiç söz edilmemiştir, Buradan bütün mor renkli kuvarsların doğal radyasyon aldıkları gözlenmiştir ve radyasyonun da mor renkle ilişkili olduğu anlaşılmıştır.

SOMÜÇLAR

Doğal ametist kuvarstaki 5500 Å absorpsiyon bandının renk merkezi konsantrasyonu, demir, mangan ve antimon elementlerinin konsantrasyonları ile ilişkili olup ayrıca renk merkezi oluşumunda doğal radyasyonun da katkısı vardır. Bu kimyasal maddelerden her biri doğal ametistin mor renginin şiddetine belirli ölçüde katkıda bulunurlar.

KATKI BELİRTME

Yazar bu araştırmayı TBAG468 noJu proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna, uranyum ve thoryum analizlerinde yardım eden Dr. D.M. Me Known ve Dr. RJB, Vaugh (U.S.G.S, Denver, Colorado)'a termo-Lüminesans Ölçümlerindeki yardımından dolayı Doç, Dr* Yeter Ögelman'a en içten teşekkürlerini sunar.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Cohen, AJ., 1956, Colour centers in a-quartz called amethyst* American Mineralogist, 41, 874-891,
- Cohen, AJ, and Hassan, F., 1974, Ferrous and ferric ions in synthetic a-Quartz and natural amethyst, American Mineralogist. 59, 719-728.
- Dexter, P.J.L, 1956 Absorption of light by atoms in solids. Physical Reviews, 101, 48-55,
- Lehmann, G., 1971, The structure of yellow colour centers in quartz, Physica Status Solidi (b), 48, K65-K67.
- Lehmann, G., 1975, On the color centers of Iran in amethyst And synthetic quartz, A discussion. American Mineralogist, 60, 735-737»
- Lehmann, G., and Bambauer, H.-U., 1973. Quartz crystals and their colors* Angew Chem. International Edition, 12, 283-291.
- Lehmann, G., and Moore, W.J., 1966, Optical and magnetic properties of iron in quartz. The Journal of Chemical physics, 44, 1741-1747.
- Müller, O, and Roy. R., 1974, Crystal chemistry of non-metallic materials, 4, the major ternary structural families springer Verlag, 486 sayfa.
- Nassau, K, and Prescott B.E., 1977. Smoky, blue, greenish yellow, and other irradiation-related colors in quartz. Mineralogical Magazine, 41, 301-412,
- Schlesinger, M* ve Cohen, A.J., 1966» Postulated structures causing the optical Colour center bands in amethyst quartz. The Journal of chemical physics, 44, 3146-3148.
- Taylor, D.H., Knoche L, and Granville W.C. 1948, Color Harmony Manual Descriptive color names dictionary, Wilhelm Ostwald System, Container Corporation of America Chicago. 1st edition.

Yayın geliş tarihi: 10.12.1984

Büzeltilmiş yayın geliş tarihi: 6.6*1985

Yayın verildiği tarih: 20J4987