DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAVİ SAFİRLERE (KORUNDUM MİNERALİ) UYGULANAN RENK TEDAVİLERİNİN GEMOLOJİKSEL İNCELEMESİ

Bülent BAYIRCILAR

Ekim, 2014
İZMİR

MAVİ SAFİRLERE (KORUNDUM MİNERALİ) UYGULANAN RENK TEDAVİLERİNİN GEMOLOJİKSEL İNCELEMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Doğal Yapı Taşları ve Süs Taşları Anabilim Dalı

Bülent BAYIRCILAR

Ekim, 2014

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BÜLENT BAYIRCILAR, tarafından **DOÇ. DR. MURAT HATİPOĞLU** yönetiminde hazırlanan **"MAVİ SAFİRLERE (KORUNDUM MİNERALİ) UYGULANAN RENK TEDAVİLERİNİN GEMOLOJİKSEL İNCELEMESİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Murat HATİPOĞLU

Yönetici

Prof. Dr. Talip GÜNGÖR

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Turgay ÖRGEN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Dokuz Eylül Üniversitesi, İktisadi İdari Bilimler Fakültesi, İstatistik Matematik bölümünden 1985 yılında mezun olduktan sonra biraz zorunluluktan da olsa kuyumculuk mesleğine başladım. Mücevher taşlarına olan ilgim ve 2006 yılında kendisi ile tanışma şerefine eriştiğim, her zaman sevgi ve saygı duyduğum değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Murat Hatipoğlu' na rehberliği, desteği ve sabrı için sonsuz teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Ayrıca, Fen Bilimleri Enstitüsünde İşletme bölümü mezunlarının da yüksek lisans yapabileceği hakkındaki görüş ve desteklerinden, jeoloji konusunda aktardığı bilgilerinden dolayı Prof. Dr. Cahit Helvacı'ya, FT-IR spektrum ölçümlerini almamdaki yardımlarından dolayı öğretim görevlisi Yasemin Yardımcı'ya, kimyasal bağlar konusunda verdiği bilgilerden dolayı Prof. Dr. Serap Alp hocama çok teşekkür ederim.

Ve tabii, tüm desteklerinden dolayı eşim Arzu, oğlum Arda ve kızım Ceren'e ve ayrıca yeğenlerim Gani ve Ege' ye sonsuz sevgi ve teşekkürler.

Bülent BAYIRCILAR

MAVİ SAFİRLERE (KORUNDUM MİNERALİ) UYGULANAN RENK TEDAVİLERİNİN GEMOLOJİKSEL İNCELEMESİ

ÖZ

Ülkemiz mücevher sektörünün yoğun olarak kullandığı safir taşlarının muamele görmüş safirler ile doğal renkli olanları arasında büyük fiyat farkları olduğundan gemolojik olarak bu taşların orijinlerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle doğal ve işlem görmüş safirler seçilmiş ve bunların fiziksel ve kimyasal tanımlamaları yapıldıktan sonra immersiyonoskop ve gemoloji mikroskobu kullanılarak ısıl işlem, kobalt cam dolgu, titanyum difüzyonu veya berilyum difüzyonu işlemi görüp görmediği tespit edildi. Saf korundum alüminyum ve oksijen den oluşur alüminyum ve oksijen spektrumu 160 nanometre morötesi bölgesi ile 5000 nanometre kızılötesi bölgesi arasında emilim göstermez ve renksizdir ancak iz elementlerin kristal kafeste alüminyum ile yer değiştirmesiyle renklenme meydana gelir ki bu iz elementler renklenmeyle direkt ilişkilidirler. Krom elementinin yoğunluk oranı açık pembe renginden koyu kırmızı rengin oluşumuyla ilişkilidir. Aynı şekilde Demir soluk sarı, Demir – Titanyum iyon çifti mavi rengin oluşumunun sebebidir. Korundum kristal kafesinde en yaygın olarak bulunan iz elementler; Hidrojen, Magnezyum, Demir, Krom, Silisyum, Titanyum dur. İz elementler ve bunların oluşturduğu iyon çiftlerinin kızılötesi bölgesinde gösterdiği emilim ve pikleri literatürde tarandı ve tespit edildikten sonra Dokuz Eylül Üniversitesi Gemoloji Laboratuarında Bruker FT-IR Drifts spektrum cihazı kullanılarak eldeki örneklerin spektrumları çekildi ve elde edilen verilerle karşılaştırıldı. Difüzyon safirler polariskop üzerine hazırlanmış immersiyon düzeneğinde incelendiğinde örneklerin kemer ve faset birleşim noktaları gibi ince bölümlerinde mavi renk yoğunlukları gözlemlenmiştir. Aynı örneklerin kızılötesi spektrumları incelendiğinde berilyum difüzyonu dışındaki safirlerde 3309 dalgasayısı bölgesinde oksijen ve hidrojen çiftine ilişkin emilim çok zayıf olmakta ve berilyum difüzyonunda hiç gözlemlenmemektedir. Bu verilerden sonra immersiyon düzeneğinde yaptığımız incelemeleri tekrar kontrol ettiğimizde berilyum difüzyonu tedavisi görmüş mavi safirlerin faset birleşim noktaları ve

kemer çevresinde diğer difüzyon tedavilerinin aksine renk açılması yani aydınlık bölgelerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler : Difüzyon, iz element, Drifts, immersiyon, polarikop, emilim.

GEMOLOGICAL INVESTIGATION OF COLOR ENHANCEMENTS FOR BLUE SAPPHIRES (THE MINERAL CORUNDUM)

ABSTRACT

The sapphires that are used heavily by our country's jewellery industry have huge price differences due to naturel and treated sapphires thus sapphires' gemological identification carries great importance. Therefore, samples of natural and treated sapphires are chosen and after their physical and chemical identifications are made they were tested by immersionoscope and gemological microscope for their heat treatment, cobalt glass field, titanium diffusion or beryllium diffusion processes. Pure corundum is formed from aluminum and oxygen. Aluminum and oxygen spectrum does not show emission and looks colorless between 160 nanometer ultraviolet region and 5000 nanometer infrared region but displacement between trace elements and aluminum in crystal lattice causes coloration to occur, and these trace elements are directly associated with coloration. The chrome element's intensity ratio is related with the formation of light pink color to dark red color. Likewise, it is for the same reason that Iron shows faint yellow and Iron - Titanium ion pair shows blue color. The most common trace elements found in corundum crystal lattice and their valance values are Hydrogen, Magnesium, Iron, Chrome, Titanium, Silicon. The emission and the peaks in the infrared region of the trace elements and their ion pair compositions were screened and identified in the literature, then spectra of the samples were taken by using the Bruker FT-IR Drifts spectrum device at the Dokuz Eylul University Gemology Laboratory and compared with the data obtained. Diffusion sapphires show blue color intensity at the thin parts of the samples like the girdle and the facet joints when examined on an immersion assembly prepared on polariscope. When the same samples infrared spectrums are examined apart from the beryllium diffusion sapphires the emission related to oxygen and hydrogen pair is so weak at the area of wavenumber 3309 and not absorbed on beryllium diffusion. When we check again the studies we did in immersion assembly with the new data, unlike other diffusion treatment color lightening meaning the formation of light areas are

observed at the facet joints and the girdle of the blue sapphires that are beryllium treated.

Keywords: Diffusion, trace elements, Drifts, immersion, polariscope, emission.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT vi
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
TABLOLAR LİSTESİ xi

BÖLÜM BİR – GİRİŞ 1

1.1 Safirlere Uygulanan Renk Muamelesi Teknikleri ve Tespiti 1

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEMLER 4

2.1 Materyal 4
2.2 Yöntemler 5

BÖLÜM ÜÇ – BULGULAR VE TARTIŞMA 28

3.1 Kızıl Ötesi Spektrum 28
3.2 İnorganik Bileşikler 30
3.3 Safirlerde Difüzyon 32

BÖLÜM DÖRT – SONUÇLAR 33

KAYNAKLAR 34

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 141 nolu örnek metilen iyodit içine batırılarak çekilmiş doğal safir ve aynı örneğin 1,54 kırılma indisine sahip sıvı içindeki görüntüsü..... 5
Şekil 2.2 141 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 6
Şekil 2.3 131 nolu örnek, metilen iyodit içine batırılmış difüzyon işlemi görmüş safir. Faset birleşim noktaları ve kemer boyunca oluşmuş koyu renk yoğunluğu bunu tanımlıyor..... 7
Şekil 2.4 131 nolu örneğe ait kızılötesi spektrumu..... 8
Şekil 2.5 73 nolu örnek düşük sıcaklıklarda fırınlandığını gösteren sağ yan kenarında görülen yeşil renklenme aynı zamanda renk ajanlarının yoğunluğu ile ilgili renklenmeyi de göstermekte..... 8
Şekil 2.6 73 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 9
Şekil 2.7 95 nolu örnek 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içinde polariskop düzeneği içinde çekilmiş görüntüsü. Taşın kemer bölgesinde oluşan renksiz çerçeve muamele gördüğünün bir belirtisi..... 9
Şekil 2.8 95 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 10
Şekil 2.9 108 nolu örnek ısı muamelesi görmüş yoğun şekilde kapanımları olan bir safir..... 10
Şekil 2.10 108 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 11
Şekil 2.11 126 nolu örnek immersiyon görüntüsü, faset bağlantı noktalarındaki koyu yoğun bölge ve kemer çevresince görülen koyu mavi hare bu taşın difüzyon yöntemiyle renklendirildiğini göstermekte..... 11
Şekil 2.12 126 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 12
Şekil 2.13 145 nolu örnek 1,56 kırılma indisine sahip sıvıya batırılmış mavi safir, çatlak bölgelerde oluşan renk yoğunlukları yüzeysel difüzyon muamelesine işaret etmektedir..... 13
Şekil 2.14 145 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 14
Şekil 2.15 78 nolu örnek, 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içinde polariskopta çekilen bu görüntü taşın sağ yanına yakın bölgede üstten alta doğru uzanan çatlakta oluşan beyaz çizgi Be difüzyonu belirtisi..... 15
Şekil 2.16 78 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 16

Şekil 2.17 116 nolu örneğin metilen iyodit içindeki görüntüsü. Taşın dış kenar kısmından iç kısmına doğru yayılan gri aydınlık bölge ve mavi bir hare ile taşın iç kısmını çepeçevre dolaşan renk halkası alt ve üst malzemesi farklı olan ve duble olarak isimlendirilen bir taş olduğunu gösteriyor.... 16
Şekil 2.18 116 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 17
Şekil 2.19 110 nolu örnek, metilen iyodit ve 1,56 kırılma indisine ait sıvılarda polarize ışık altında görüntülenmiş bir safir 17
Şekil 2.20 110 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 18
Şekil 2.21 118 nolu örnek 1,56 kırılma indisli sıvıya batırılmış difüzyon safir..... 19
Şekil 2.22 118 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 19
Şekil 2.23 184 nolu örnek metilen iyodit sıvısı içindeki görüntüsü..... 20
Şekil 2.24 184 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 20
Şekil 2.25 147 nolu örnek 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içindeki görüntüsü..... 21
Şekil 2.26 147 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 21
Şekil 2.27 188 nolu örnek doğal Seylan safirinin 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içindeki görüntüsü..... 22
Şekil 2.28 188 nolu örneğin kızılötesi spektrumu Be^{2+} - Ti^{4+} çifti IR spektrumunda emilim göstermez ancak safirlerin renginin açılmasına sebep olmakta .. 22
Şekil 2.29 106 nolu örnek yüksek ısı muamelesi görmüş doğal safir..... 23
Şekil 2.30 106 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 23
Şekil 2.31 125 nolu örneğin metilen iyodit sıvısı içinde çekilen görüntüsü 24
Şekil 2.32 125 nolu örneğe ait kızılötesi spektrumu..... 24
Şekil 2.33 181 nolu örnek, aynı taşa ait farklı kırılma indislerine sahip sıvılara batırılmış safir resmi 25
Şekil 2.34 181 nolu örneğin kızılötesi spektrumu..... 26
Şekil 2.35 119 nolu örnek metilen iyodit içinde resimlenmiştir..... 26
Şekil 2.36 119 nolu örneğe ait kızılötesi spektrumu..... 27
Şekil 3.1 Simetrik gerilim hareketi 28
Şekil 3.2 Asimetrik gerilim..... 29
Şekil 3.3 Bükülme titreşimi..... 29

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Araştırmada kullanılan mavi safirlerin özellikleri 4

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

1.1 Safirlere Uygulanan Renk Muamelesi Teknikleri ve Tespiti

Mavi safirlere farklı yöntemlerle renk muamelesi uygulanabilmektedir. Doğal veya sentetik orijinli olsun, safirlerde ısı muamelesi çok eski yıllardan buyana standart fırınlarda $\geq 1500^0$C civarında sıcaklıklarda optik efektler (asterizim gibi) yaratılabilir veya kaldırılabilir, renk geliştirilebilir, iyileştirilebilir, arttırılabilir veya renk kaldırılabilir hatta berraklığı iyileştirilebilir. Bu konuda hemen hemen dokuz farklı muamele tanımlanabilir. Bu işlemlerden bazıları doğal oluşumlarına o kadar benzer ki uygulandıklarına dair hemen hiç iz bırakmazlar. Safirlerde mavi rengin oluşturulması veya olan rengin iyileştirilmesi ısı indirgenmesi ile, koyu rengin açılması ısı yükseltgenmesi ile veya TiO_2 ve/veya Fe_2O_3 ilavesiyle olabilir (Kurt Nassau, 1981). Safirlerde renklenme Yük Transferi (Charge Transfer) ile açıklanabilmektedir (Kurt Nassau, 1978). Safirde mavi renk Demir (Fe) ve Titanyum (Ti) kombinasyonu ile ilişkilidir. Safirler yeterli miktarda Fe ve Ti oksit içerir, fakat Fe ve Ti yüksek oranda okside olursa soluk veya açık mavi renk veya renksiz olmasına sebep olabilir. Bu oksidasyonu dengelemek için safirler hidrojen ortamında ya da karbon içeren bir ortamda ısıtılarak (1500^0C – 1700^0C) $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ 'ye dönüştürülür. $Fe_2O + H_2 \rightarrow 2FeO + H_2O$ veya $Fe_2O + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$ çok küçük miktardaki hava CO üretebilir $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (1000^0C – 1200^0C). Isı muamelesi ile soluk, renksiz veya yarı şeffaf beyaz safirlerin renkleri göz alıcı mavi renge dönüşebilmektedir. Farklı fakat birbirleriyle ilişkili renk iyileştirme teknikleri ve 1970' lerin sonlarında ortaya çıkan difüzyon muamelesi tekniği ile renk oluşumuna sebep olan Ti, Cr, Fe, Ni, Co ve Mg gibi geçiş elementlerinin yüksek sıcaklıklarda renksiz veya açık renkli safirlerde yüzeyin hemen altında çok ince bir renk katmanı oluşturacak şekilde emdirilmesiyle (Difüzyon) renklendirilmesi sağlanmaktadır. Bu da taşın yüzeyine yakın bölgelerde ve özellikle faset birleşim noktalarında ve kemer bölgesinde renk yoğunluğunun oluşmasının nedenidir (Kane, 1990). Bu teknikle renklendirilen taşların yüzeylerinin hemen altında çok ince bir renk katmanı oluştuğu için tekrar

kesildiğinde veya cila yapılması durumunda taş rengini kaybedebilmektedir (Kane, 1990). 1990'da yeni bir difüzyon tekniği ile üretilmiş mavi safirler pazara sunuldu. Bu yeni teknik, çok kompleks işlemlerin uygulandığı 8-10 ayrı periyotta ve 40 saate yakın işlemden sonra oluşmaktadır. Bu teknik ile metal iyonları 1800^0C gibi yüksek ısılarda ısıl enerji transferi ile genişleyen korundum kafesi ve daha önce taşın yüzeyine bulaştırılmış Fe, Ti ve Co gibi renk ajanı olan metal iyonlarının yüzeyin hemen altına ve daha derinlere nüfus etmesine olanak sağlar, bu taşlar cila ve kesim işleminde dahi renk değiştirmemektedir. Bunlardan kobalt difüzyonu ve çatlak dolgu işlemi ile açık renkli veya renksiz safirler canlı koyu renklere dönüştürülebilmektedirler. Titanyum difüzyonu yüzeysel olmaktan çok yüzeyin hemen altına kadar işleyebilen bir renk muamelesi işlemi olarak kullanılmakta ve ''Surface Diffusion'' olarak isimlendirilmektedir. En son tekniklerle berilyum difüzyonu yöntemi daha derine nüfus eden bir renk canlandırma yöntemi olarak kullanılmaktadır '' Lattice Diffusion'' olarak ta isimlendirilmektedir. Berilyum mavi safirde renklenmeye sebep olmazken koyu donuk renkli safirlerin renklerinin canlanmasına ve parlaklığın artmasına sebep olmaktadır.

İşlenmiş mücevher taşları satıcılarından elde ettiğimiz mavi renksiz safirler boyut ve ağırlıkları belirlendikten sonra immersiyonoskop ile 1,74 kırılma indisine sahip metilen iyodit sıvısı içinde polarize ışık altında incelemeleri yapıldı, resimleri çekildi. Bu sıvıya batırma yöntemi ile kobalt ve titanyum kaplama ve emdirme işlemi görmüş mavi safirlerin tespiti amaçlanmıştır. Muamele görmüş taşlar resimlerde görüldüğü gibi faset birleşim noktalarında difüzyona bağlı oluşmuş renk yoğunlukları belirgin bir şekilde görülmüştür. Bu şekilde Kobalt ve Titanyum difüzyonu ile renk muamelesi görmüş taşlar çok kolay şekilde belirlenebildiği tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında tespiti batırma yöntemi ile mümkün olmayan veya çok zor olan berilyum difüzyonu yöntemi ile renk muamelesi görmüş taşların tespiti için FT-IR cihazı ile spektrum çekimleri yapılmıştır. Bu çekimler sonucunda elde edilen veriler değerlendirilmiş ve belirli bölgelerde muamele varlığını açıklayan emilim pikleri tespit edilmiştir. Cam dolgu safirler 2952cm^{-1} ve 2256cm^{-1} de pik

gösterirler. Kobalt ile ilişkili 2952, 2923, 2850 cm^{-1}aralığı güçlü pik ile birlikte 2055cm^{-1} de güçlü geniş band gözlemlenmiştir. Hidrojen içeren doğal safirler 3367, 3309, 3232 ve 3185cm^{-1} de güçlü O-H emilim bandı oluştururlar. Berilyum difüzyonundan sonra bu bandlar bazen gözlemlenirken bazen de gözlemlenmez veya çok zayıf oluşurlar. 1800^0C ve üzeri sıcaklıklarda hidrojen korundum kafes yapısından uzaklaşmaktadır (DuToit, 2009). Berilyum difüzyonu ile ilişkili 3209cm^{-1} de ve bazen de 3104cm^{-1} de küçük bir band, 3029cm^{-1} de geniş band ve 3315cm^{-1} de küçük bir band oluşur (Emmett, 2003). Ölçüm yapılan bazı taşlarda Be difüzyonu 3112cm^{-1}, 3057cm^{-1} de kısa geniş band, 2628cm^{-1} de dar uzun band ve bazen 3209cm^{-1} de küçük bir pik gösterirler. 3400cm^{-1} civarında H_2O ile ilgili emilim gözlemlenir (Emmett, 2003).

Bu da spektrum ölçümlerinde hidrojen varlığı veya yokluğunun tespitinin önemini ortaya koymaktadır. 540, 700 ve 1050 nm de zayıf geniş band ve 388nm de dar pik Fe^{3+} tek iyonu ile ilişkidir. Bununla birlikte en yakın komşu kafesteki Fe^{3+} - Fe^{3+} iyon çifti 370 ve 450 nm de dar pik gösterirler (Ferguson ve Fielding, 1971).

BÖLÜM İKİ
MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 Materyal

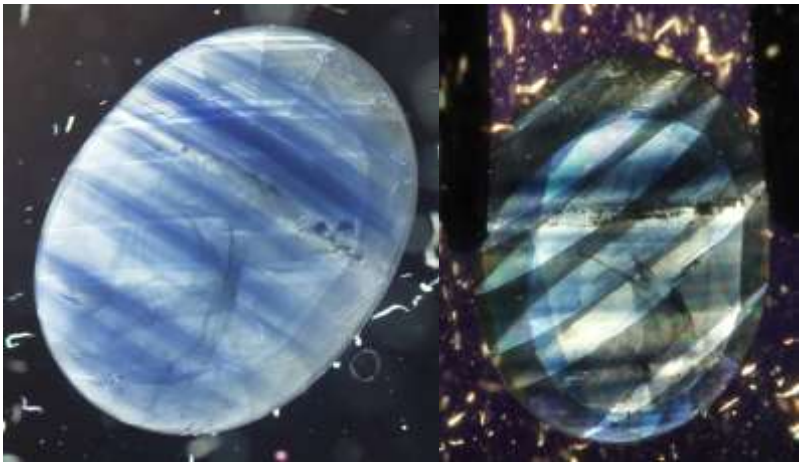
Bu çalışma için toplanan safir örnekleri optik ve kimyasal özellikleri belirlenip aşağıdaki Tablo 2.1 oluşturulmuştur.

Tablo 2.1 Araştırmada kullanılan mavi safirlerin özellikleri.

Örnek No	Şekil	Ölçü mm	Ağırlık ct.	Kırılma İndisi	Özgül Ağırlık	Doğallık
73	damla	6x8	1,95	1,762-1,77	3,97	Doğal
78	damla	7x7	1,6	1,76-1,775	4,076	Difüzyon
95	Oktagon	9x11,5	5,34	1,76-1,77	4,03	Difüzyon
106	Oktagon	6x8	1,37	1,765-1,778	3,928	Doğal
108	Oktagon	8x10	3,68	1,76-1,77	4	Doğal
110	Oktagon	6x10,6	2,68	1,76-1,77	4,082	Doğal
116	Oval	6,5x8,2	2,62	1,76-1,775	3,977	duble
119	Oval	7x9	3,03	1,765-1,775	4,013	Difüzyon
126	damla	5,9x9	1,24	1,76-1,77	4	Difüzyon
141	Oval	6x8	1,65	1,765-1,778	4,062	Doğal
145	Oval	7x9	2,49	1,76-1,77	3,984	Difüzyon
147	Oval	7x9	2,31	1,765-1,77	4,052	Difüzyon
181	Oval	5x6	0,9	1,765-1,775	3,957	Doğal
184	Oval	6,7x8,6	2,27	1,76-1,77	3,948	Doğal
188	Oval	7x9,1	2,43	1,76-1,778	3,927	Doğal
118	Oval	6,1x8,2	1,51	1,76-1,77	3,973	Difüzyon
125	damla	9x10	3,33	1,76-1,77	4,085	Doğal
131	Oktagon	5x9,5	1,64	1,765-1,777	3,905	Difüzyon

2.2 Yöntemler

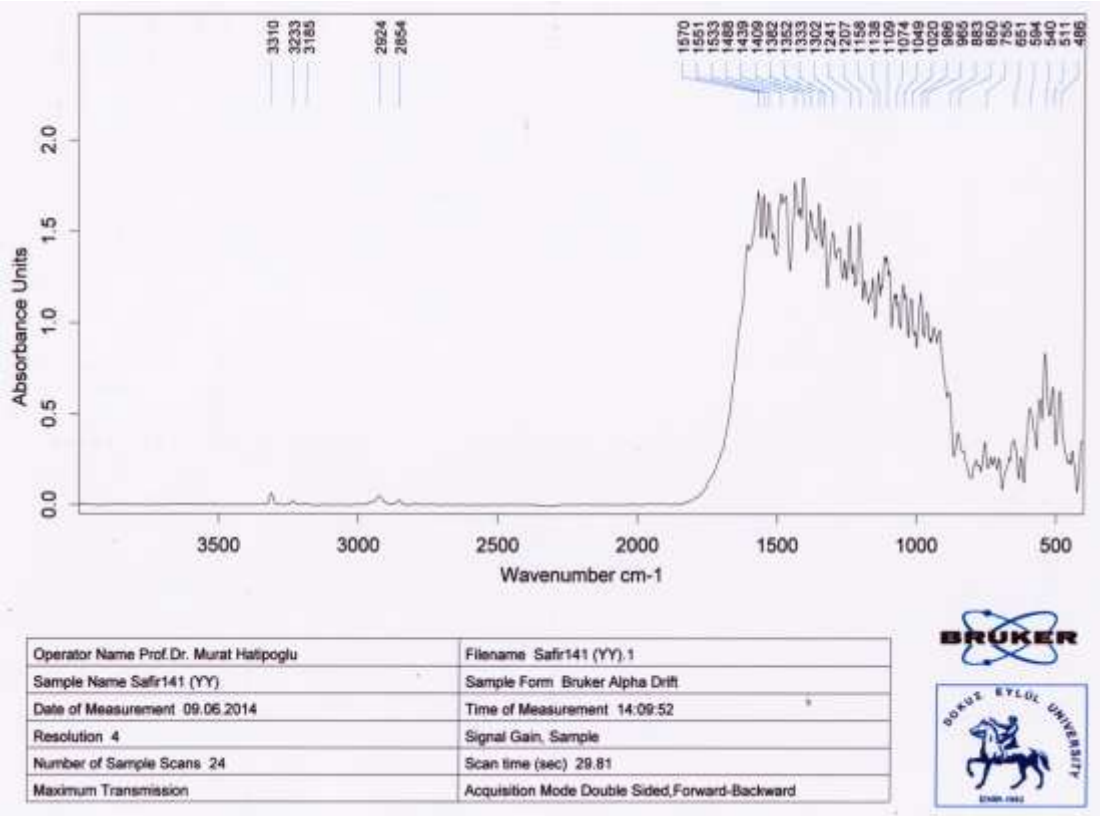
Seçtiğimiz mavi safirleri immersiyonoskop ile 1,74 kırılma indisine sahip metilen iyodit sıvısına batırılarak ve ayrıca polariskop üzerine kurduğum bir düzenek ile 1,56 kırılma indisine sahip bir yağ içinde ayrı ayrı resimleri çekilip muamele izleri araştırılmıştır. Daha sonra kızılötesi spektrumları çekilmiştir. Genellikle mücevher taşlarının test edilmesinde iki farklı FT-IR metodu uygulanmaktadır. Birincisi Transmission Scan, bu yöntemde ince bir kızılötesi ışını örnek içinden geçer ve örneğin küçük bir bölümünden bilgi verir. Diğer teknik 'Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transfer Spectrocopy '' DRIFTS yönteminde yayılmış ışık ışını numunenin daha geniş bir bölgesine düştüğü için örneğin daha geniş alanından bilgi verir. Yapılan denemede ince-ışın (narrow-beam) metodu 3309cm^{-1} de zayıf bir pik üretirken, DRIFTS metodunda 3309cm^{-1} de daha güçlü pik üretmiştir. Bu büyük bir olasılıkla ısı muamelesi görmüş doğal bir safirdir ve kapanımların incelenmesi ile teyit edilebilir.



Şekil 2.1 141 nolu örnek metilen iyodit içine batırılarak çekilmiş doğal safir ve aynı örneğin 1,54 kırılma indisine sahip sıvı içindeki görüntüsü (solda).

141 nolu örneğin imersiyonoskopta çekilmiş resimlerinde görüldüğü gibi (Şekil 2.1) ısıl işleme dair izler bulunmakta ve herhangi bir difüzyon işlemi görülmemektedir. Bunu Şekil 2.2 de 141 nolu örneğe ait kızıl ötesi spektrum verilerinde de görüldüğü gibi O-H bandına ait 3367, 3310, 3233 ve 3185 cm^{-1} emilim pikleri taşın difüzyon muamelesine maruz kalmadığını göstermektedir (Shar, 2009).

Yüksek ısı muamelesi görmüş taşlarda özellikle Be difüzyonu gibi 1800^0C ve üzeri sıcaklıklarda uygulanan difüzyon işleminde hidrojen ortandan çok çabuk uzaklaşmakta ve O-H çiftine ait emilimler görülmemektedir veya çok zayıf olmaktadır.

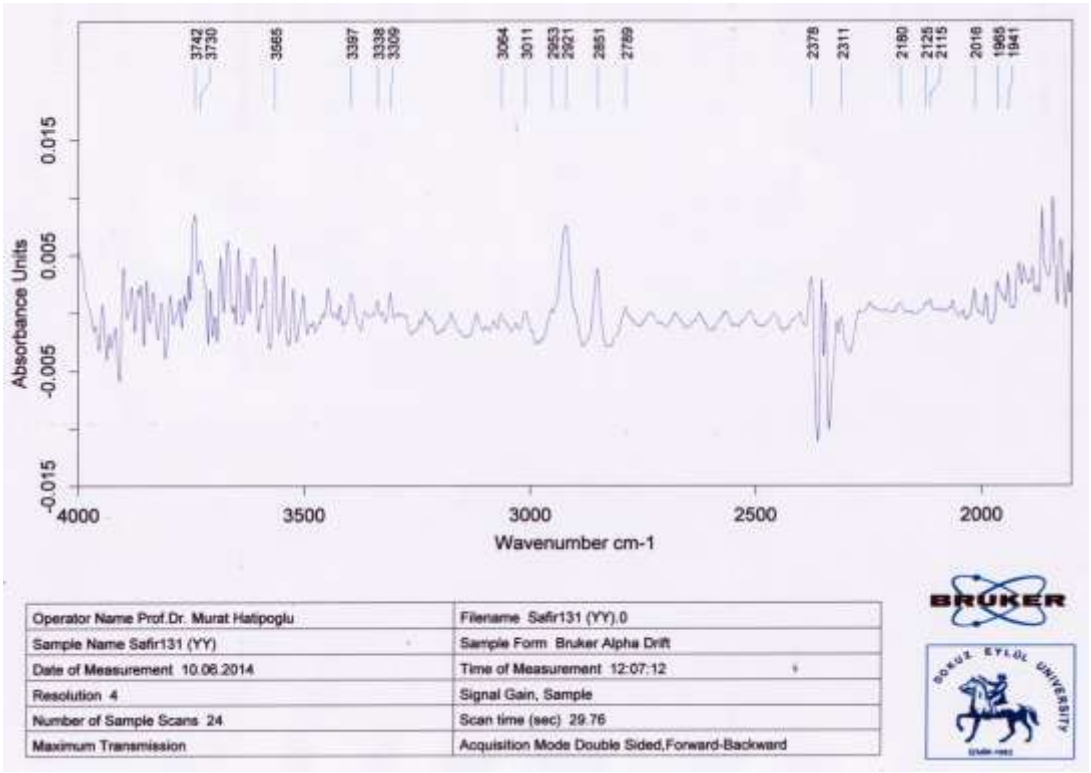


Şekil 2.2 141 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.



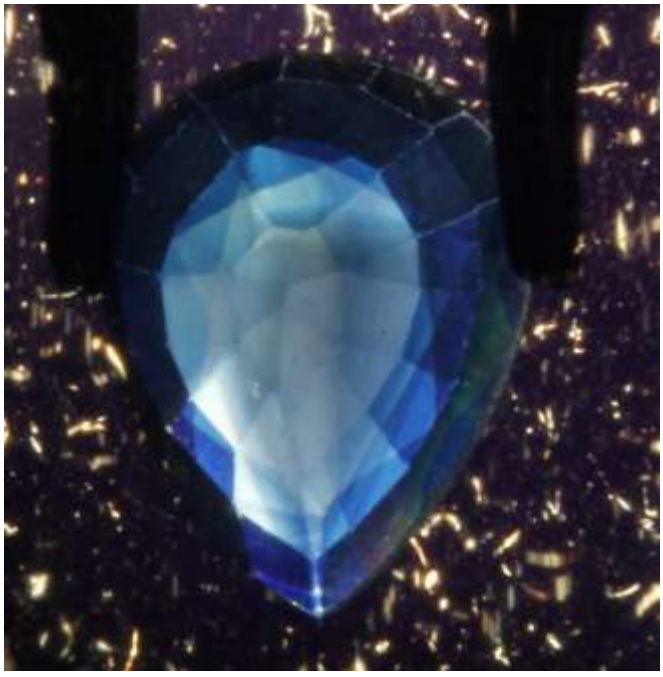
Şekil 2.3 131 nolu örnek, metilen iyodit içine batırılmış difüzyon işlemi görmüş safir. Faset birleşim noktaları ve kemer boyunca oluşmuş koyu renk yoğunluğu bunu tanımlıyor.

Şekil 2.4'deki 131 nolu örneğe ait spektrumda 3500-2500cm^{-1} bölgesinde hiçbir emilim görülmemektedir. Buda taşın yüksek bir ısıya maruz kaldığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 2.3 te taşın çevresinde oluşmuş koyu mavi renklenme ve yüzey çatlaklarında gözlemlenen renk yoğunluğu Ti difüzyon muamelesinin olduğunun kesin göstergesidir. Bu görüntüden sonra FTIR spektrumuna dahi gerek yoktur. Ayrıca taşın alt orta bölümünde görülen hare ısı muamelesinin de kanıtıdır.



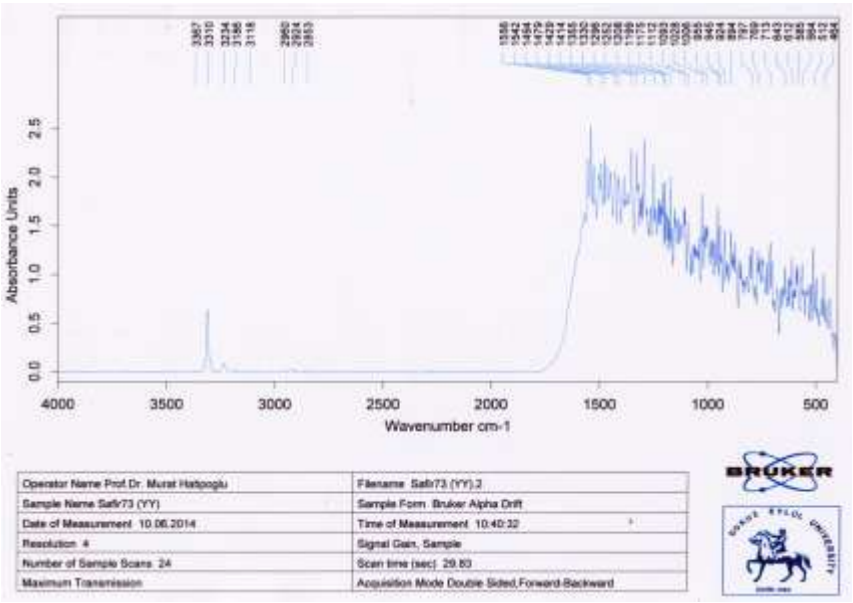
Operator Name Prof.Dr. Murat Hatipoglu	Filename Safir131 (YY).0
Sample Name Safir131 (YY)	Sample Form Bruker Alpha Drift
Date of Measurement 10.06.2014	Time of Measurement 12:07:12
Resolution 4	Signal Gain, Sample
Number of Sample Scans 24	Scan time (sec) 29.76
Maximum Transmission	Acquisition Mode Double Sided,Forward-Backward

Şekil 2.4 131 nolu örneğe ait kızılötesi spektrumu.

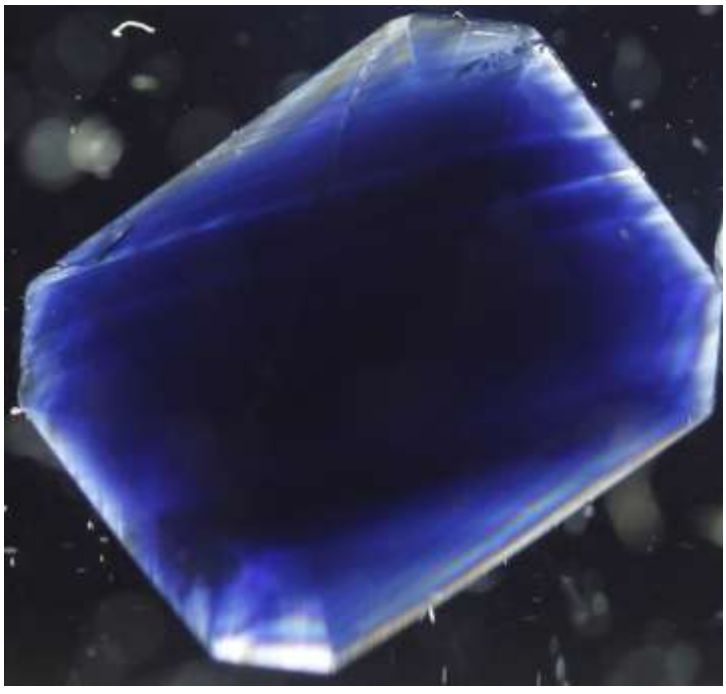


Şekil 2.5 73 nolu örnek düşük sıcaklıklarda fırınlandığını gösteren sağ yan kenarında görülen yeşil renklenme aynı zamanda renk ajanlarının yoğunluğu ile ilgili renklenmeyi de göstermekte.

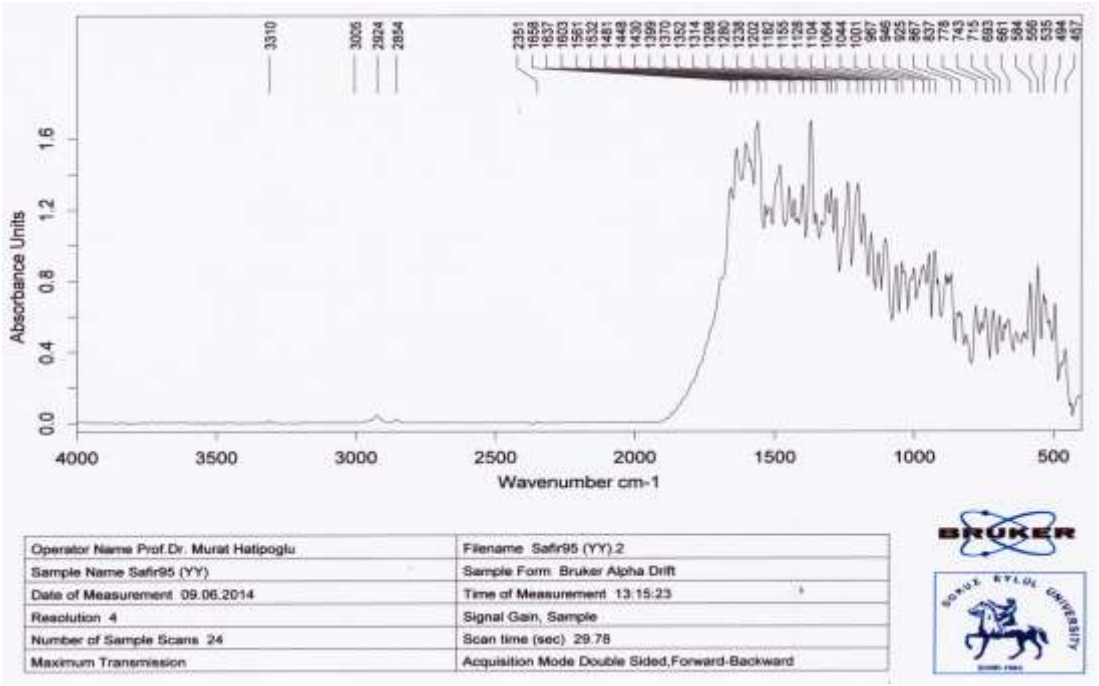
Şekil 2.6 73 nolu örneğin spektrumu 2960cm^{-1}, 2924cm-1 ve 2850cm-1 de oluşan emilim ısı muamelesi ile birlikte cam dolgu işlemi gördüğünü gösteriyor.



Şekil 2.6 73 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

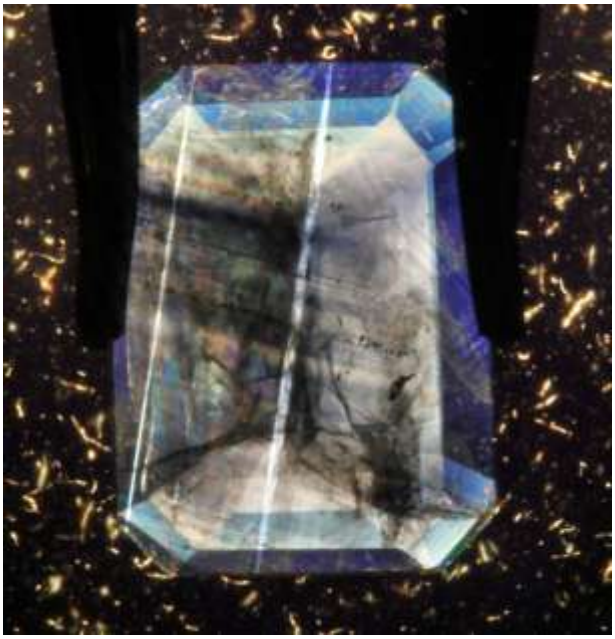


Şekil 2.7 95 nolu örnek 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içinde polariskop düzeneği içinde çekilmiş görüntüsü. Taşın kemer bölgesinde oluşan renksiz çerçeve muamele gördüğünün bir belirtisi.

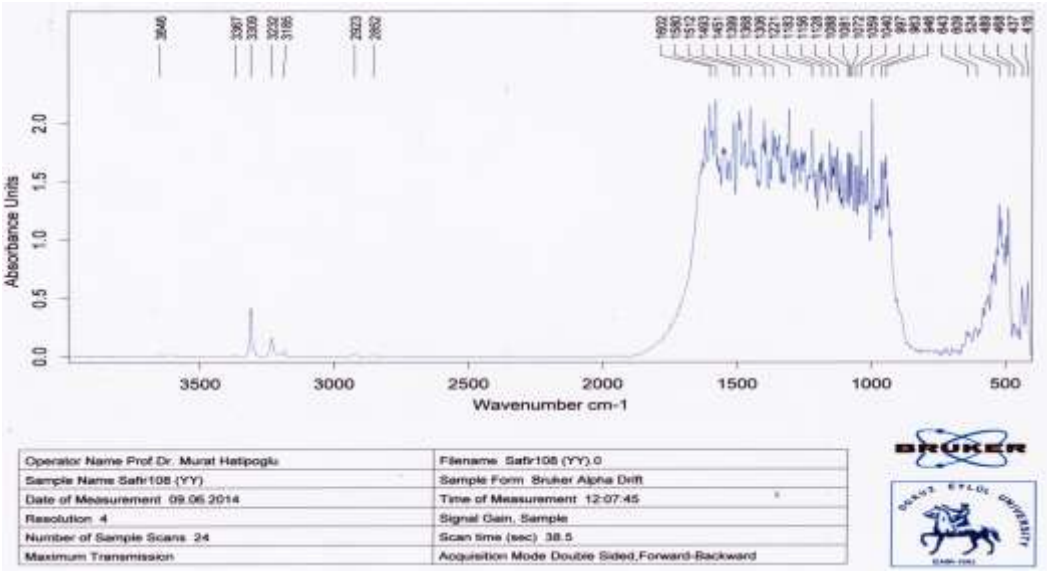


Şekil 2.8 95 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

Şekil 2.8 de 95 nolu örneğe ait spektrumda O-H emilim bandının çok zayıf olması ve 2924-2854 cm^{-1} bandındaki emilim, bunu takip eden 1603, 1430, 1532, 1280, 967 cm^{-1} emilim bandları TiO_2 molekülünün belirgin varlığını göstermekte (Nassau, 1978). Taş çevresindeki renksiz bölge Be difüzyonu ile renk açma muamelesi ördüğünün belirtisidir.

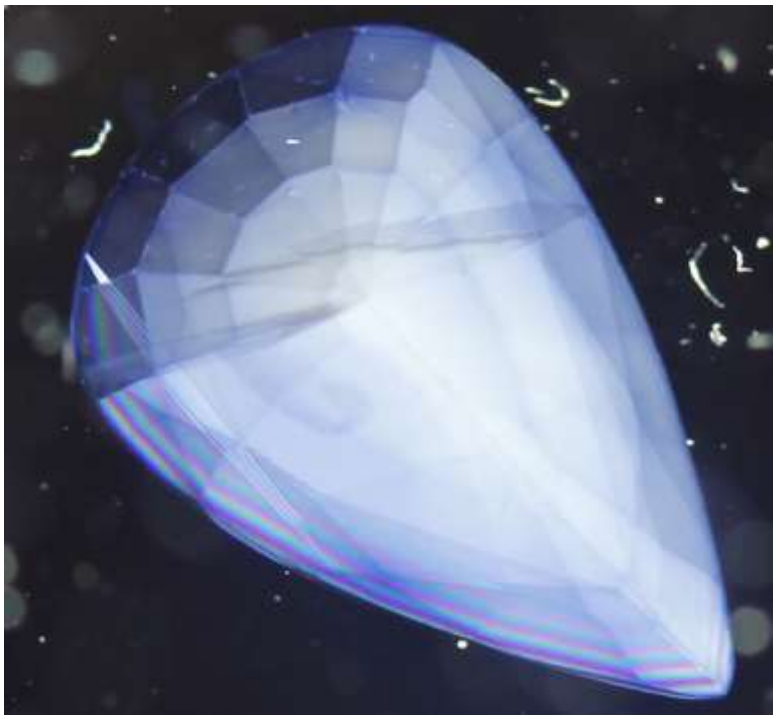


Şekil 2.9 108 nolu örnek ısı muamelesi görmüş yoğun şekilde kapanımları olan bir safir.

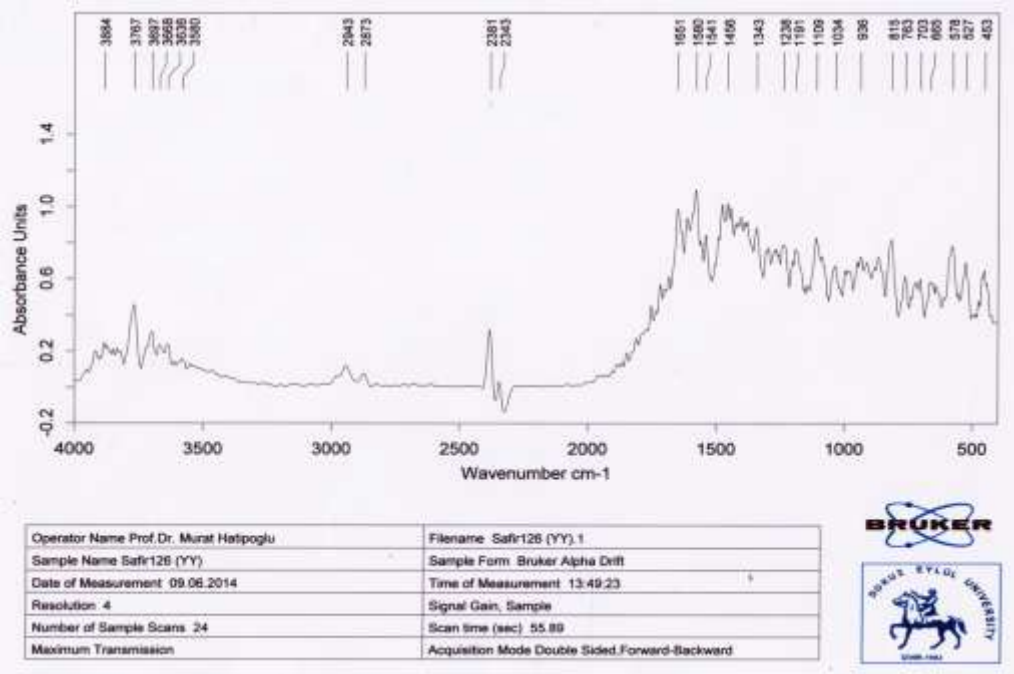


Şekil 2.10 108 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

3367cm^{-1}, 3310cm^{-1}, 3233cm^{-1}, 3185cm^{-1} ve 3646cm^{-1} bölgesindeki pikler doğal safirlerde gözlemlenen O-H bağlarını H_2O bağını gösteren doğal safirdir (Şekil 2.9) (Ahmadjan, 2009).

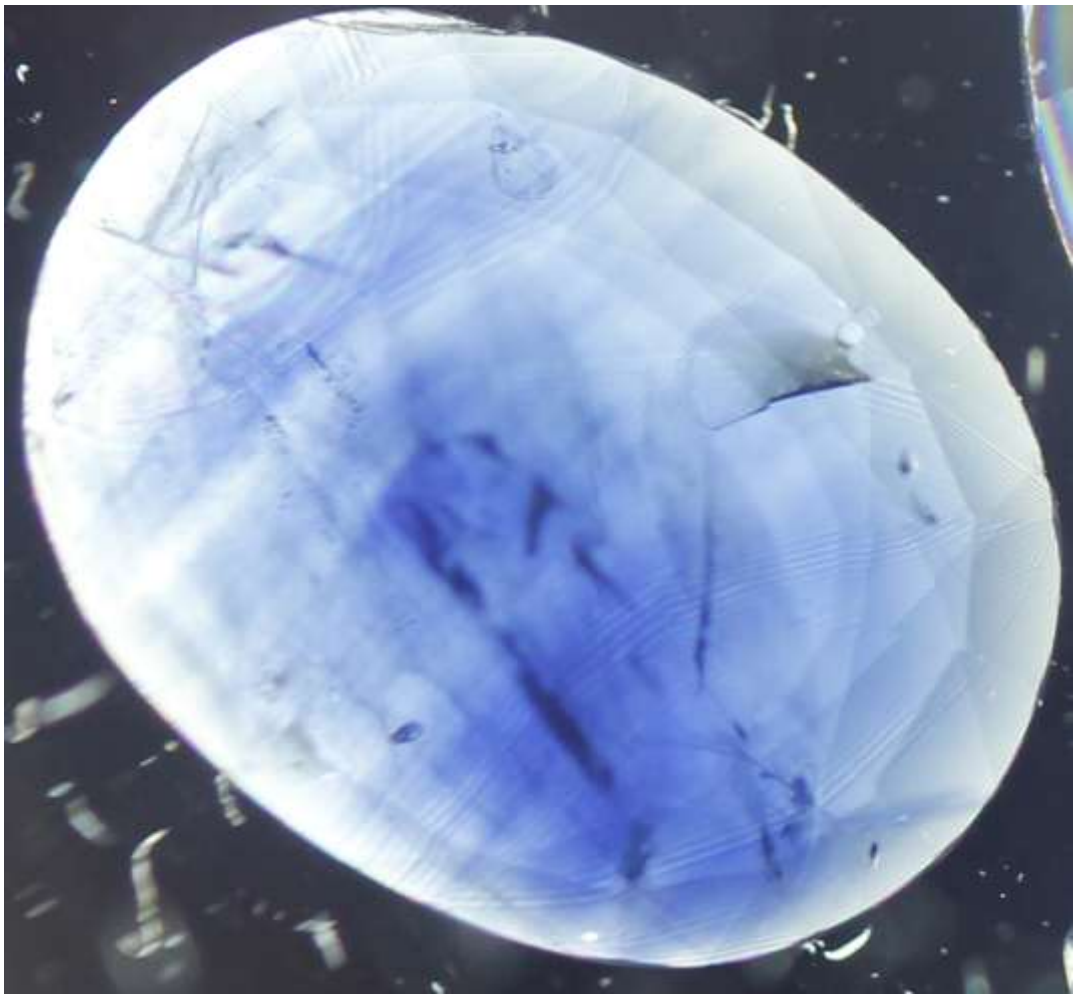


Şekil 2.11 126 nolu örnek immersiyon görüntüsü, faset bağlantı noktalarındaki koyu yoğun bölge ve kemer çevresince görülen koyu mavi hare bu taşın difüzyon yöntemiyle renklendirildiğini göstermekte.

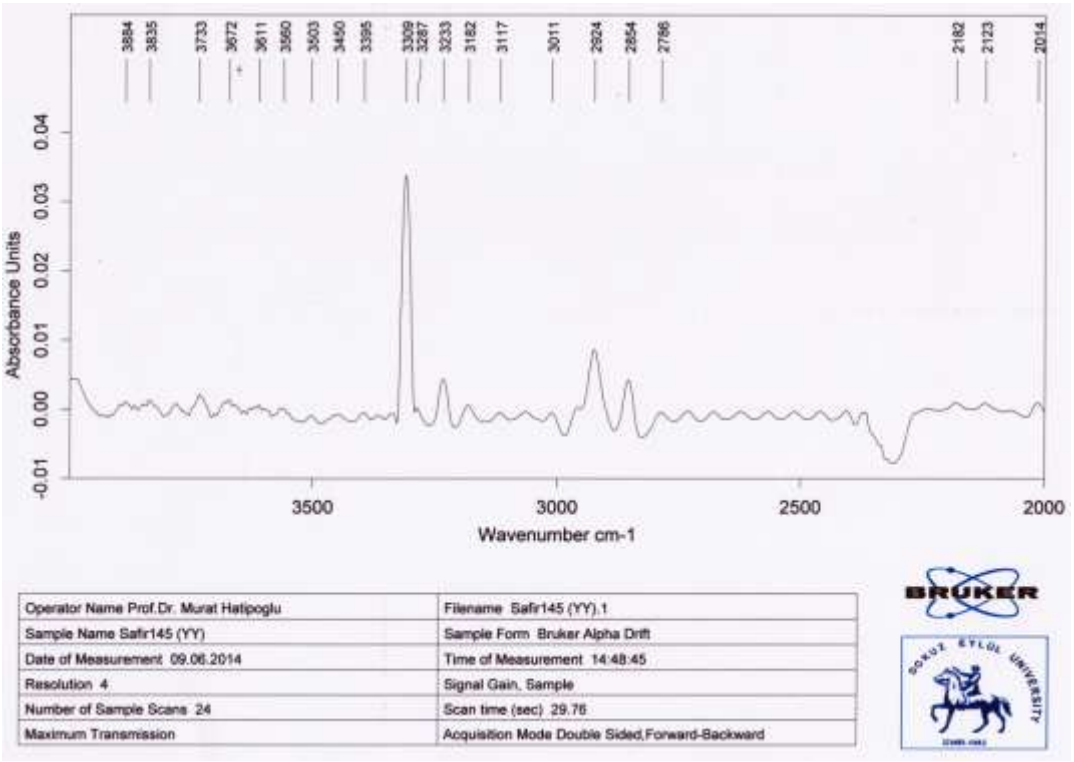


Şekil 2.12 126 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

Şekil 2.12 126 nolu örneğin difüzyon muamelesi ile ilgili emilim piklerini göstermekte. Korundum kafeste TiO_2 ve AlO_2 moleküllerinin emilimlerine ilişkin 1597 ve 1430 cm^{-1} pikleri, ayrıca 2381 ve 2343 cm^{-1} pikleri atmosferik koşullardan dolayı oluşan pikler olup, O-H bölgesi olan 3000-3500 cm^{-1} bölgesinde emilim olmaması bu taşın Ti difüzyonu muamelesi gördüğünü gösteriyor. Şekil 2.11 de görüldüğü gibi faset birleşim noktalarında oluşan renk yoğunlukları da spektrumu desteklemektedir.

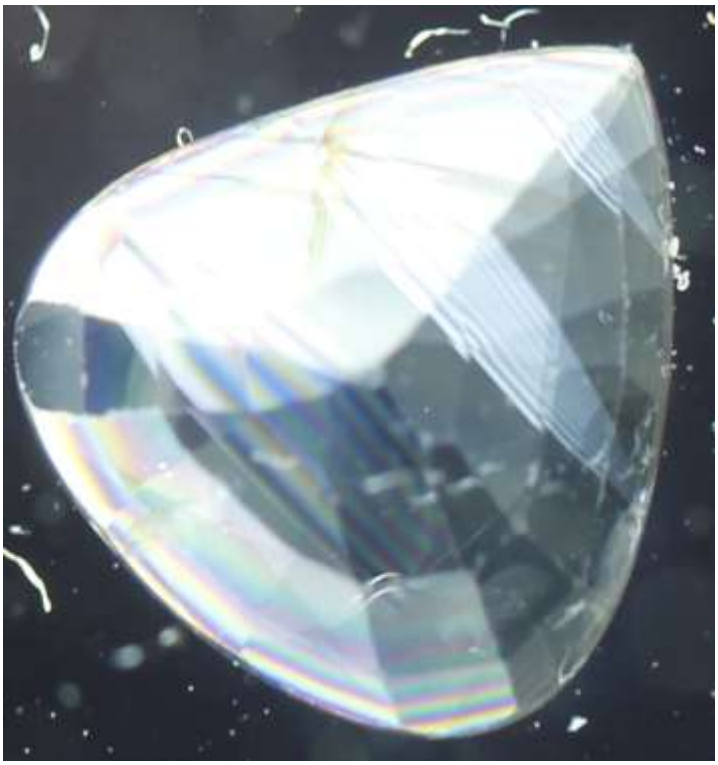


Şekil 2.13 145 nolu örnek 1,56 kırılma indisine sahip sıvıya batırılmış mavi safir, çatlak bölgelerde oluşan renk yoğunlukları difüzyon muamelesine işaret etmektedir.

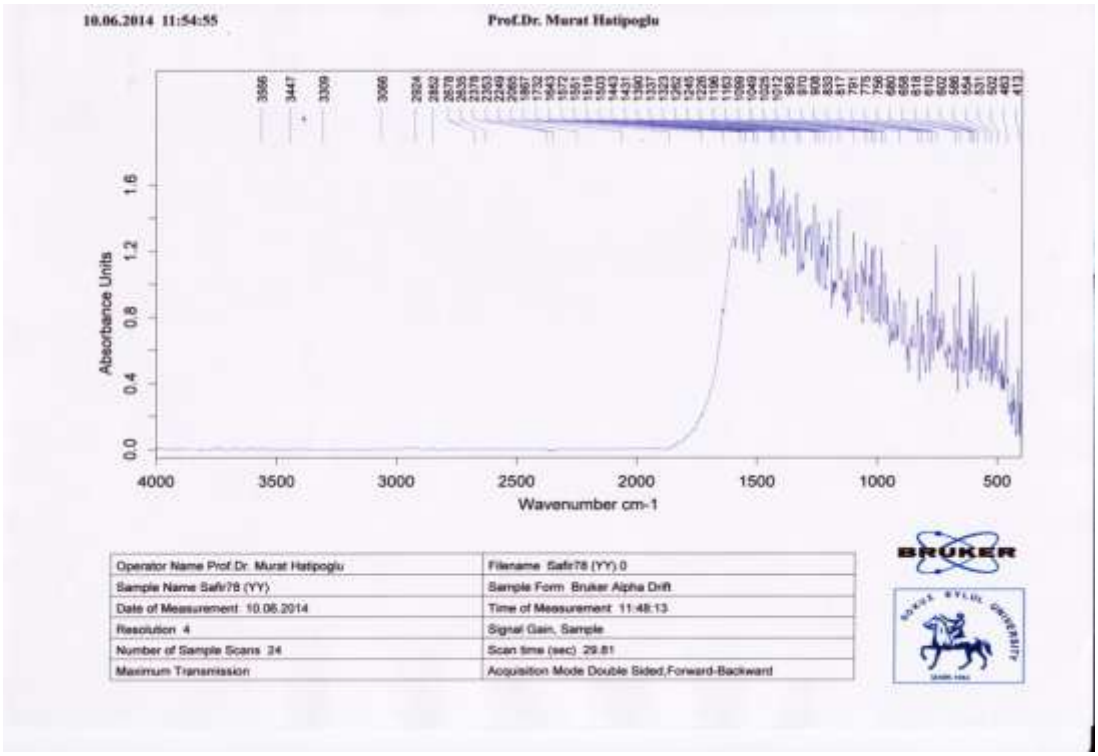


Şekil 2.14 145 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

3503 cm^{-1} piki düşük oranlı kobalt emilimi ile ilişkili olup 3309-3233-3182 cm^{-1} pikleri de O-H bağı ile ilgili pikler doğal safir olduğunu ve yüzeysel çatlaklardaki belirgin koyu mavi renk Ti difüzyonunu gösterir (Şekil 2.14 ve 2.13).

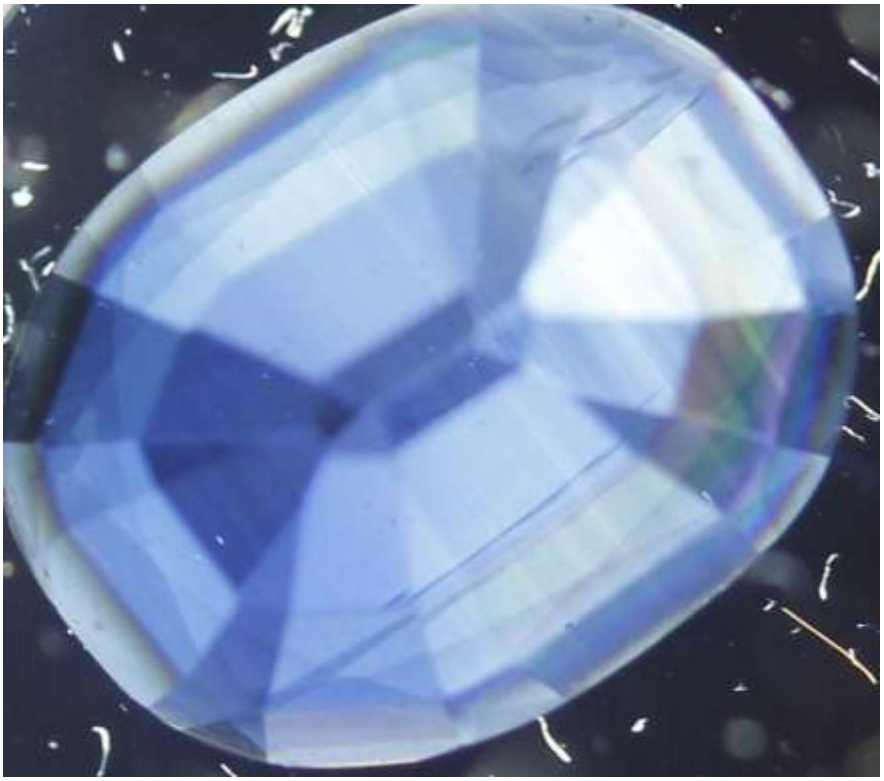


Şekil 2.15 78 nolu örnek, 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içinde polariskopta çekilen bu görüntü taşın sağ yanına yakın bölgede üstten alta doğru uzanan çatlakta oluşan beyaz çizgi Be difüzyonu belirtisi.

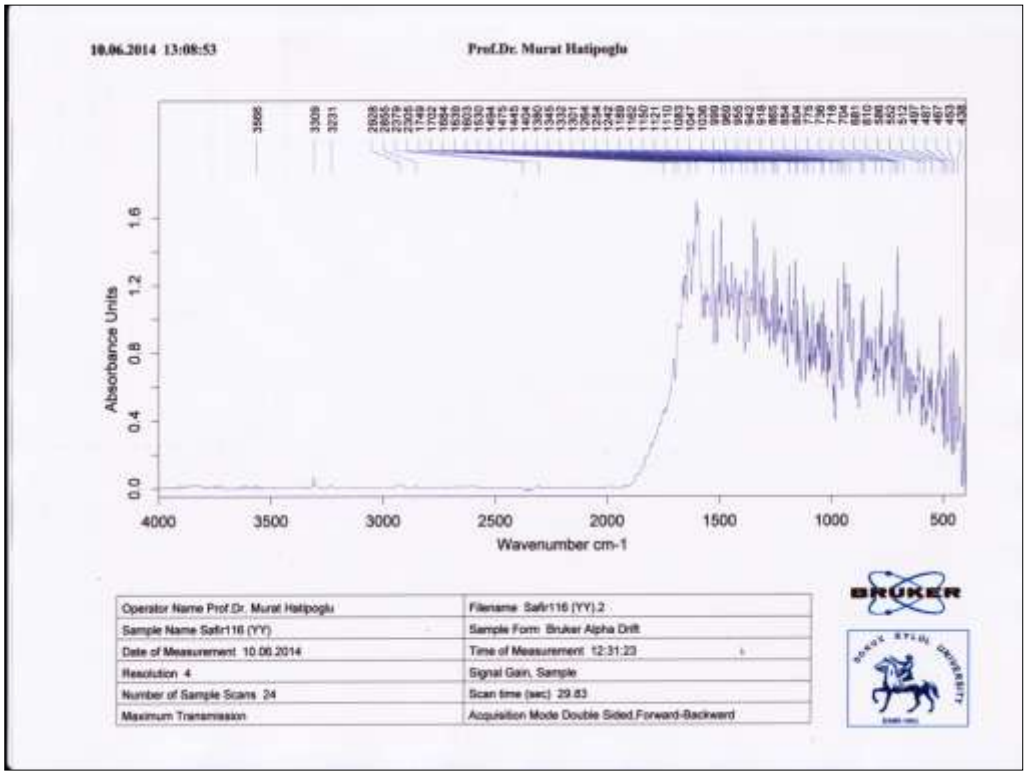


Şekil 2.16 78 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

Berilyum difüzyonu safirlerde rengin canlanmasına ve parlaklığın artmasına sebep olmaktadır. Buna ilaveten Be korundum da mavi rengin oluşmasına sebep olmaz. Doğal safirler Fe konsantrasyonu Ti, Si, Mg ve Be göre çok yüksektir. Fe^{2+} - Ti^{4+} çifti ısı muamelesi görmüş bir safirde yoğun koyu mavi rengin oluşumuna sebep olmaktadır. Magnezyumun kristal kafesteki varlığı ve Be difüzyonu ile kafeste bulunan bir kısım Ti Mg ile bağ yaparak Fe^{2+} - Ti^{4+} konsantrasyonunu düşürmekte ve rengin açılmasına sebep olmaktadır (Kane, 1990). Yapılan çalışmalarda Be difüzyonu görmüş bu tip safirlerde renkte açılma olmaktadır. Bu sebep ile koyu ve soluk renkli safirler Be difüzyonu ile iyileştirilmektedirler. Be difüzyon işlemi taşın yüzeyinden başlayıp içlere doğru işlediği için en fazla renk açılımı taşın yüzeyinde oluşmuş çatlak bölgeler ve ince kemer kısımlarında olmaktadır (Şekil 2.15 ve 2.16).

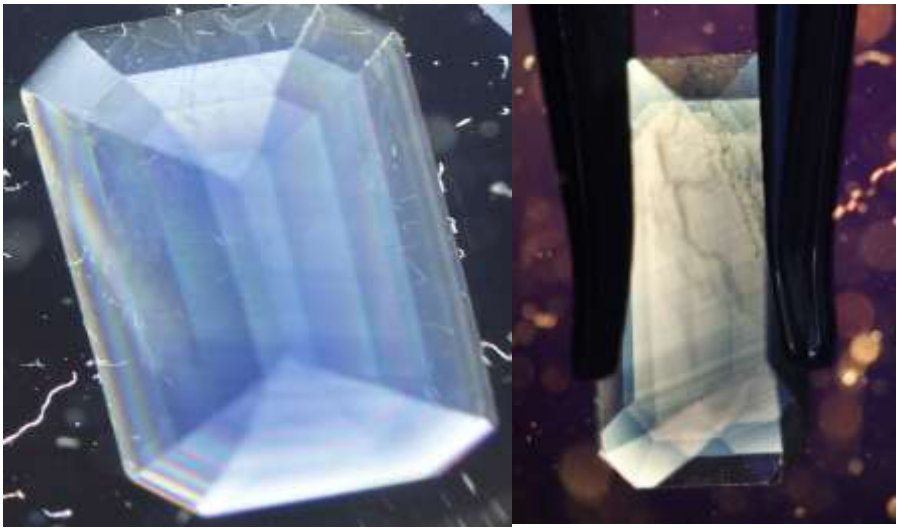


Şekil 2.17 116 nolu örneğin metilen iyodit içindeki görüntüsü. Taşın dış kenar kısmından iç kısmına doğru yayılan gri aydınlık bölge ve mavi bir hare ile taşın iç kısmını çepeçevre dolaşan renk halkası alt ve üst malzemesi farklı olan ve duble olarak isimlendirilen bir taş olduğunu gösteriyor.



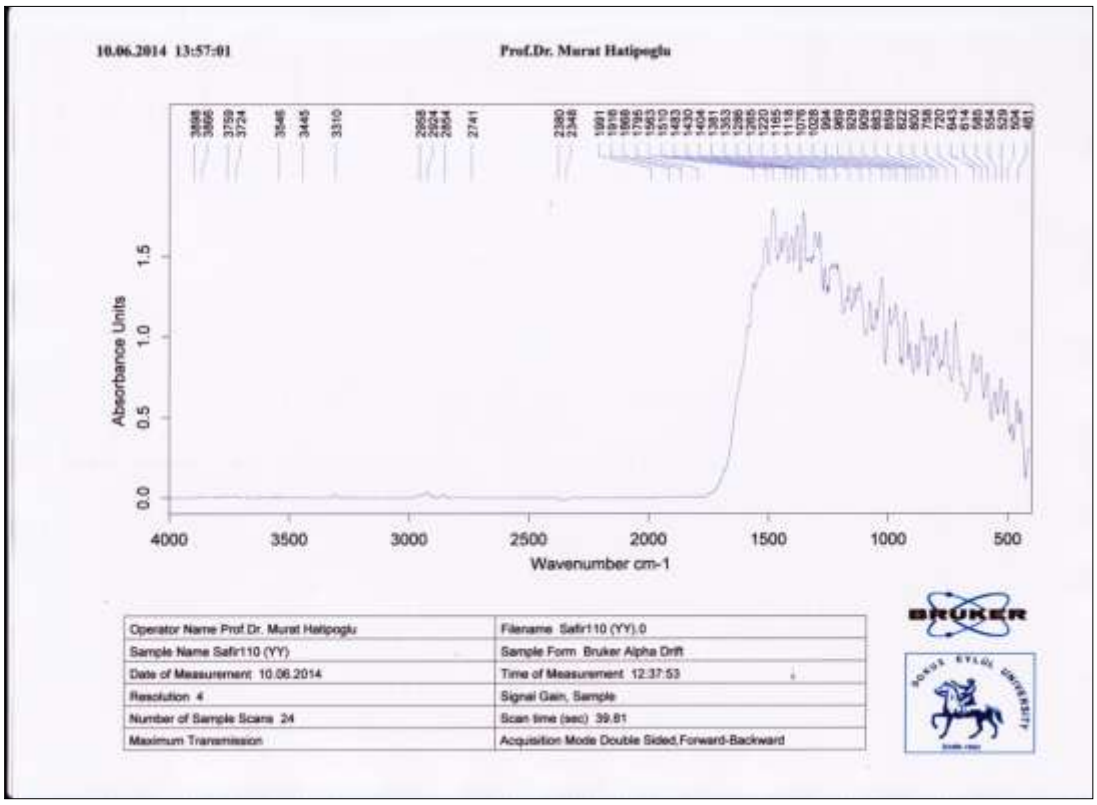
Şekil 2.18 116 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

İmmersiyonda iki katlı olarak yapıldığı tespit edilen 116 nolu taşın alt katmanının renksiz safir, üst katmanın mavi safir olduğu ve difüzyon tekniği ile renk iyileştirmesi gördüğü IR spektrumundan anlaşılmıştır (Şekil 2.18).



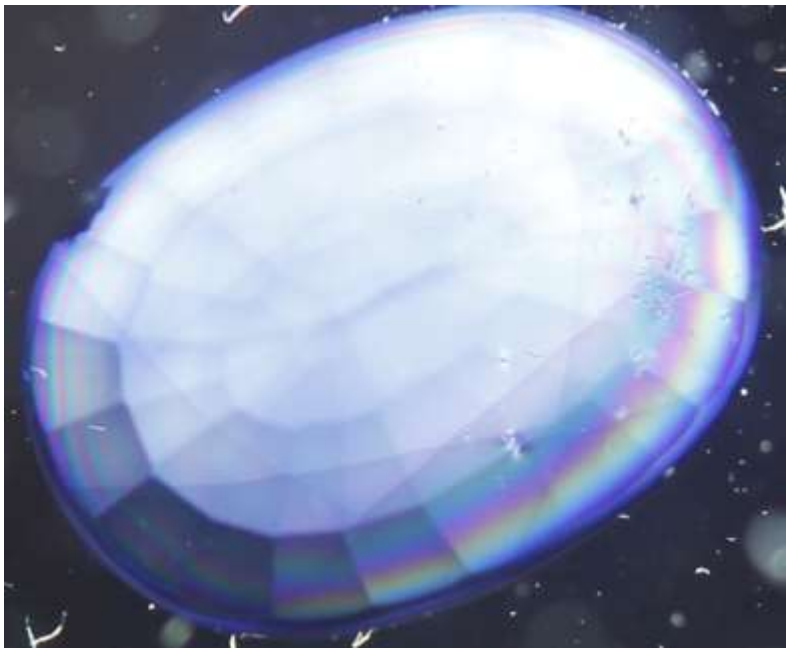
Şekil 2.19 110 nolu örnek, metilen iyodit (sağ) ve 1,56 kırılma indisine ait (sol) sıvılarda polarize ışık altında görüntülenmiş bir safir.

Yüksek ısı muamelesi gördüğünü gösteren (sol) resim ve ayrıca faset kenarlarında gözlenen yoğun renk ve örneğe ait spektrum kobalt ilişkili bir muamele olduğunu gösteriyor (Şekil 2.19 ve 2.20).



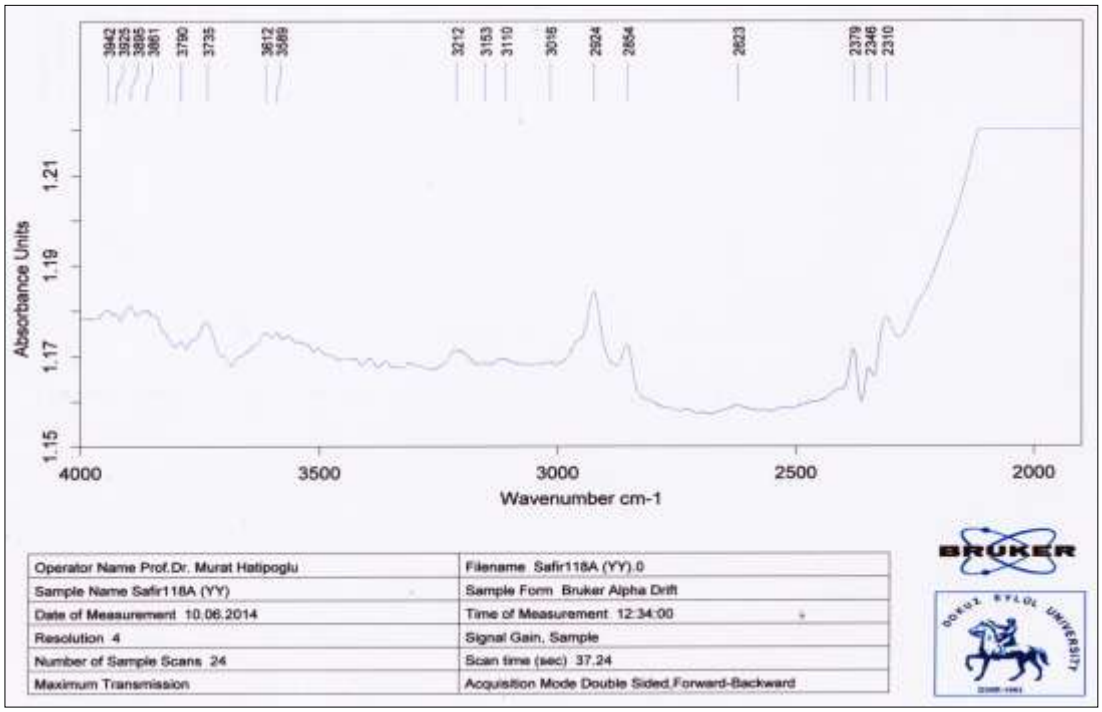
Şekil 2.20 110 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

2958-2924 ve 2854cm-1 pikleri düşük oranlı kobalt-cam emilimi ile ilişkili olup 3309 ve 3233 cm^{-1} pikleri de yüksek ısı uygulanmadığını gösterir (Şekil 2.20).



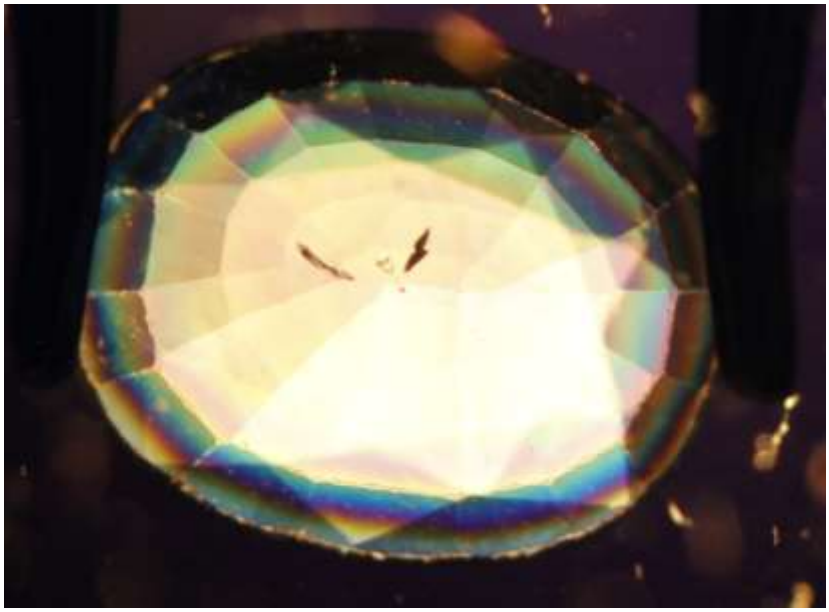
Şekil 2.21 118 nolu örnek 1,56 kırılma indisli sıvıya batırılmış difüzyon safir.

Şekil 2.21 safirlere uygulanan difüzyon muamelesinin tipik görüntüsüdür. Faset birleşim noktaları ve kemer çevresinde oluşmuş mavi renk yoğunluğu.

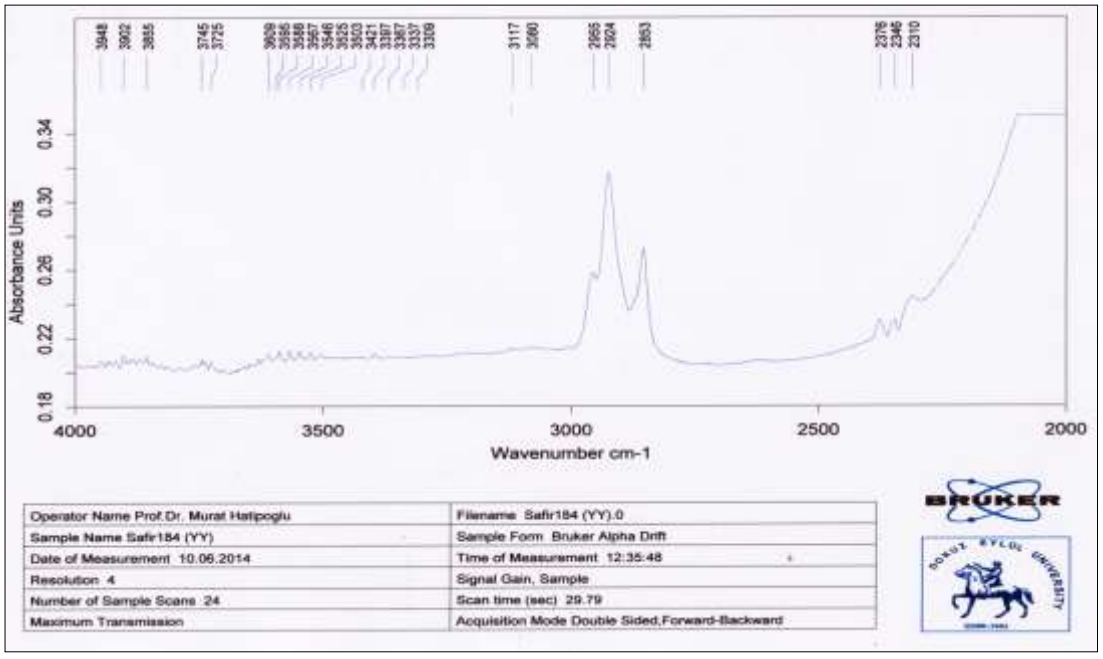


Şekil 2.22 118 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

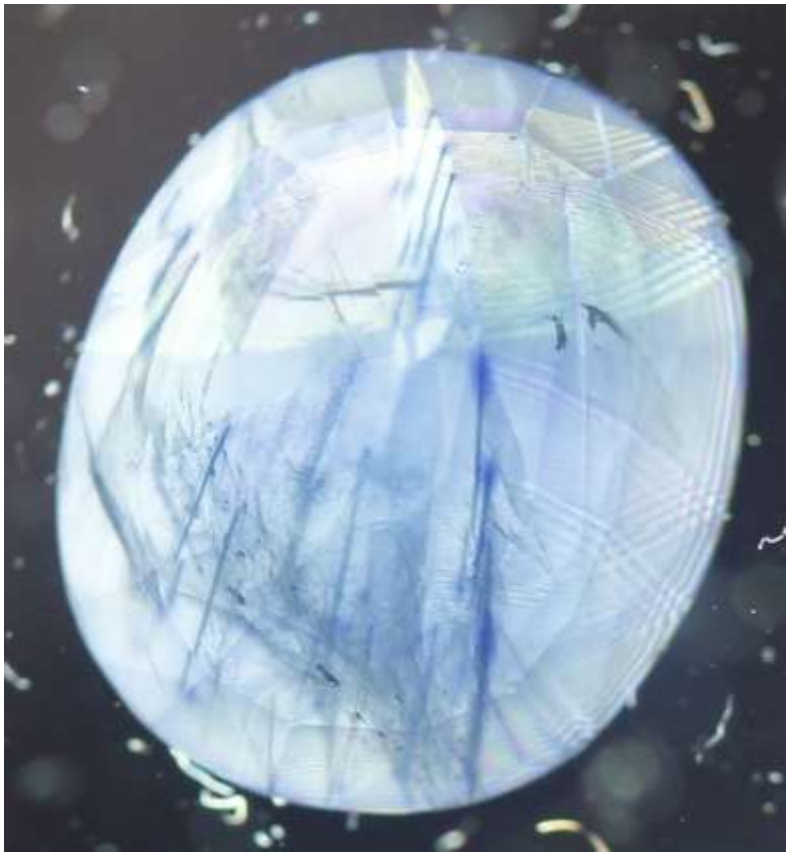
2955, 2924 ve 2853 cm^{-1} pikleri ve bunlara eşlik eden 2379 ve 2310 cm^{-1} pikleri yoğun kobalt emilimi göstermekte (Şekil 2.22 ve 2.24). Her iki örnekte difüzyon muamelesine işaret etmekte. Şekil 2.24 e ait spektrumda ayrıca 3309 cm^{-1} pikinin hiç olmaması ve Şekil 2.23 teki safirin renginin açıklığı ilave olarak Be difüzyonu uygulandığının göstergesidir (Krzemnicki, 2013).



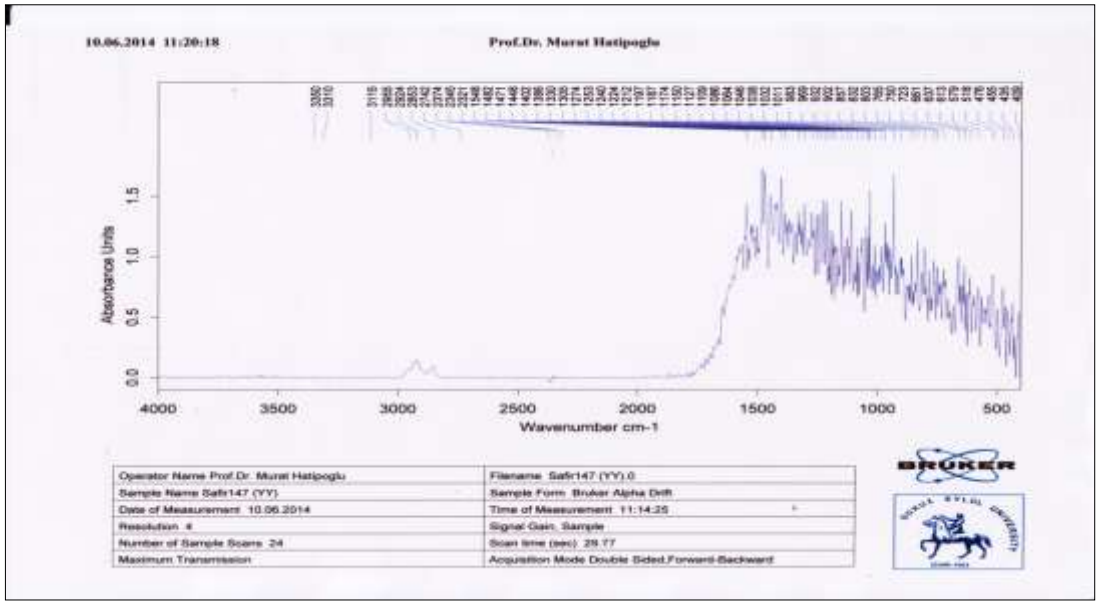
Şekil 2.23 184 nolu örnek metilen iyodit sıvısı içindeki görüntüsü.



Şekil 2.24 184 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

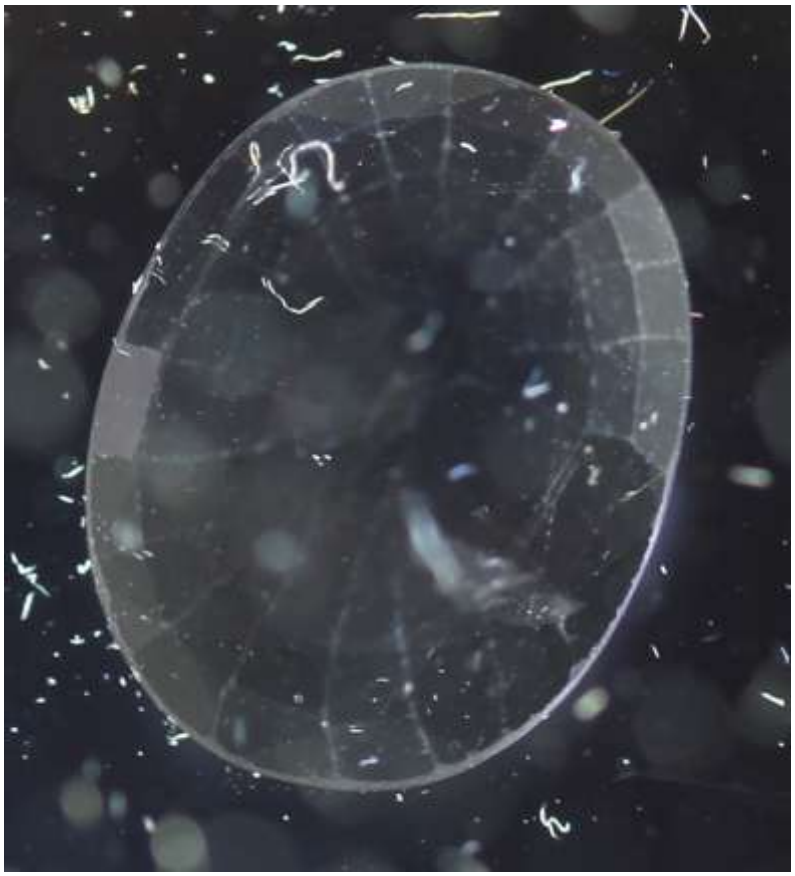


Şekil 2.25 147 nolu örnek 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içindeki görüntüsü.

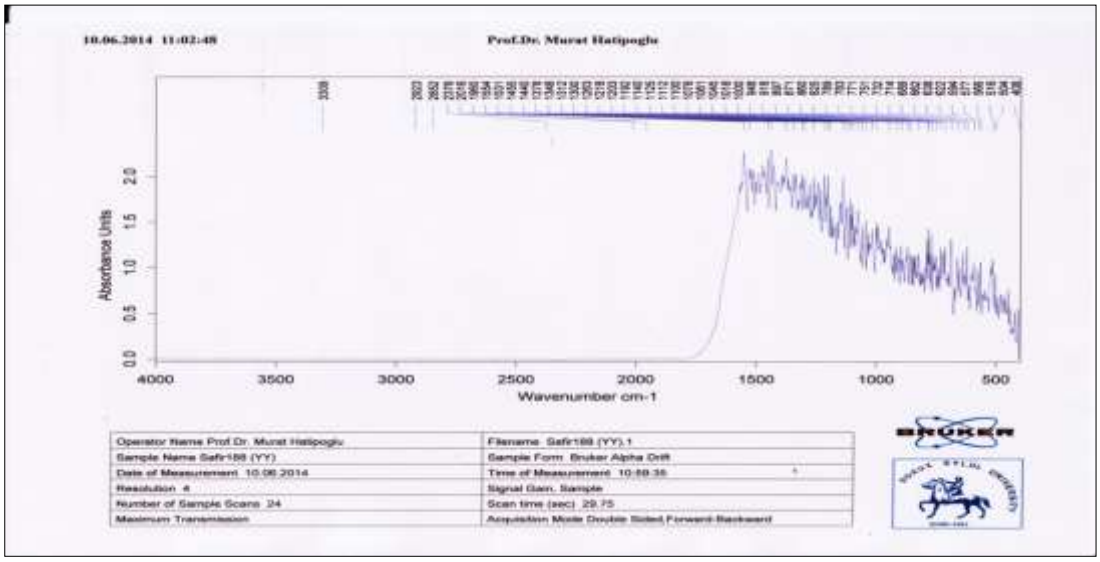


Şekil 2.26 147 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

.

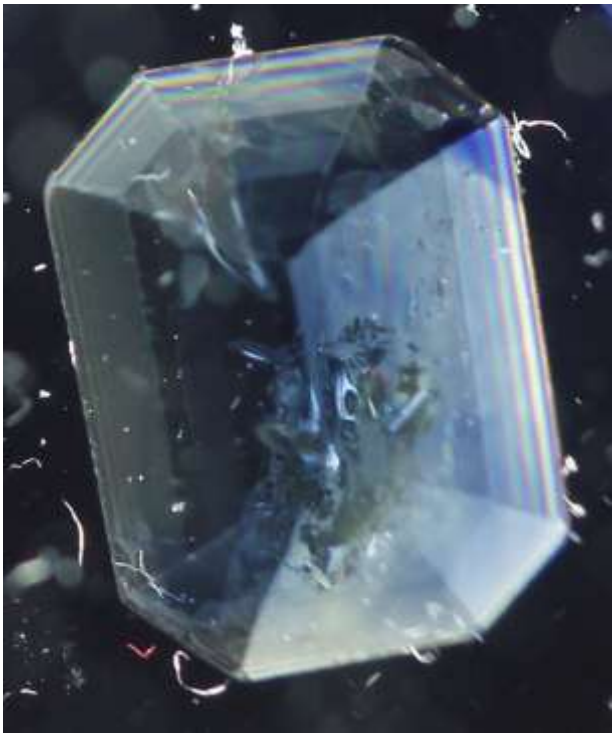


Şekil 2.27 188 nolu örnek doğal Seylan safirinin 1,56 kırılma indisine sahip sıvı içindeki görüntüsü.

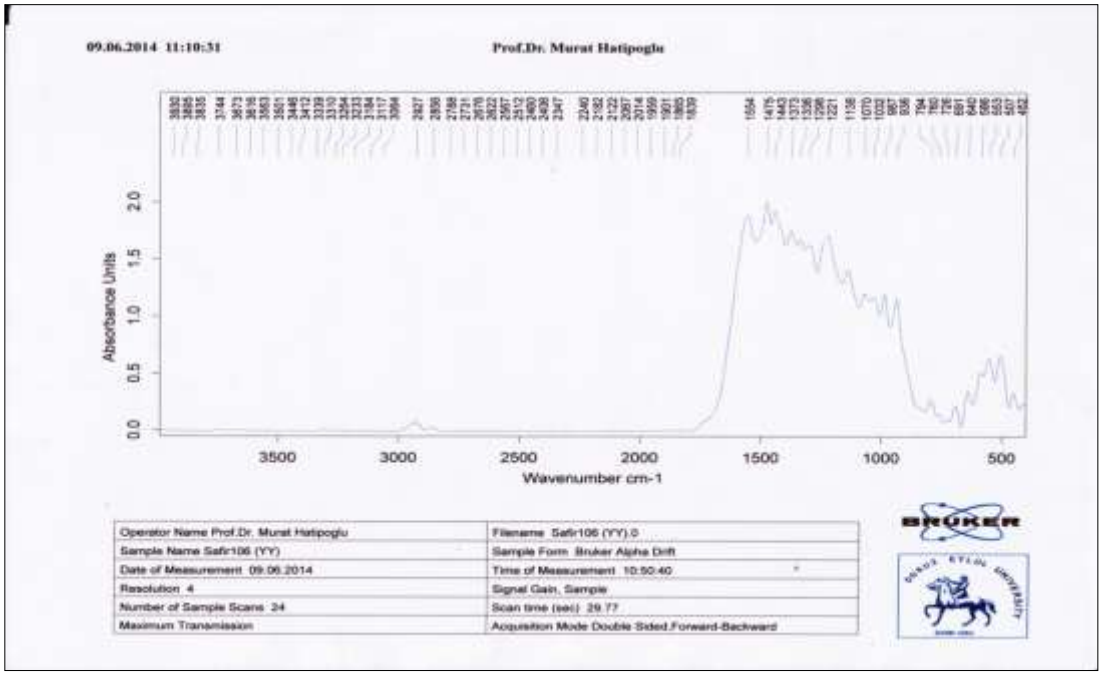


Şekil 2.28 188 nolu örneğin kızılötesi spektrumu Be^{2+} - Ti^{4+} çifti IR spektrumunda emilim göstermez ancak safirlerin renginin açılmasına sebep olmaktadır.

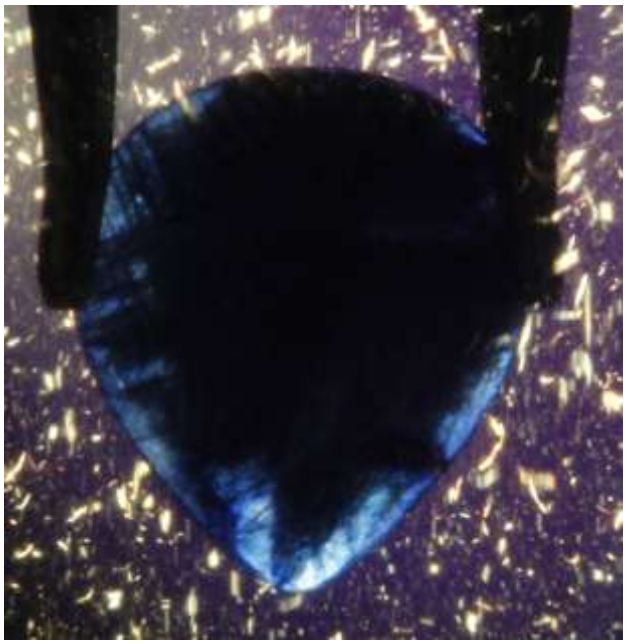
188 nolu örnekte faset çizgilerindeki renksiz beyaz çizgiler Be difüzyonu ile ilişkili olduğunu gösteriyor (Şekil 2.27).



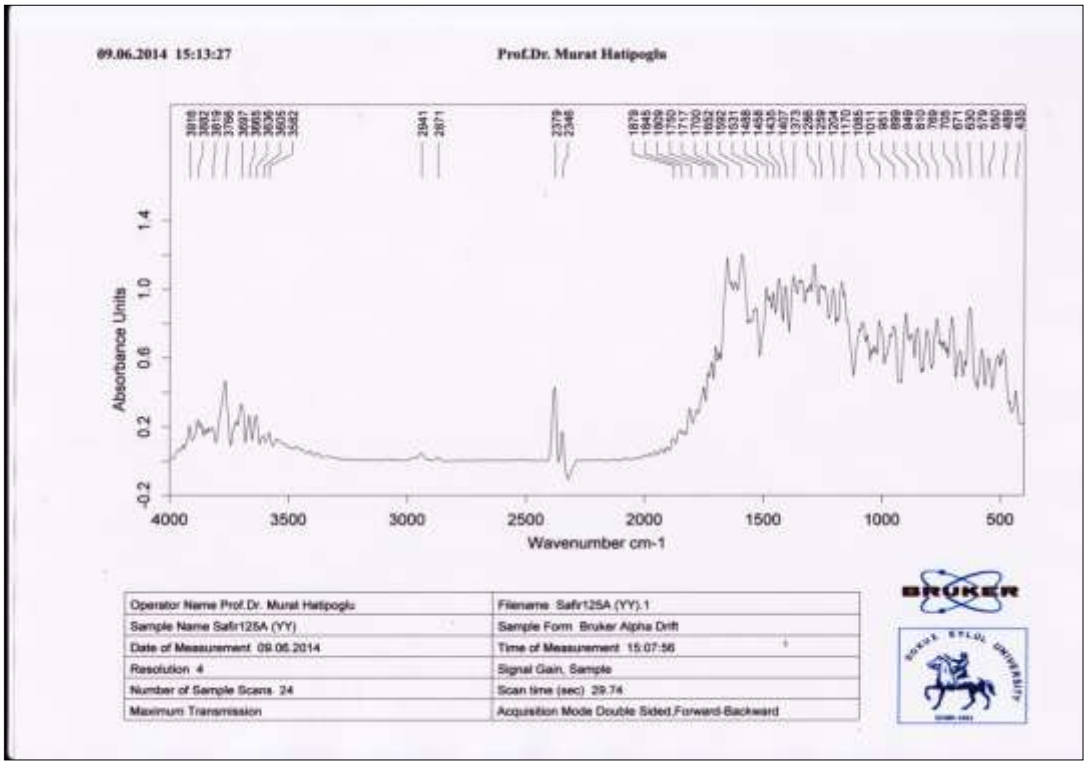
Şekil 2.29 106 nolu örnek yüksek ısı muamelesi görmüş doğal safir.



Şekil 2.30 106 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

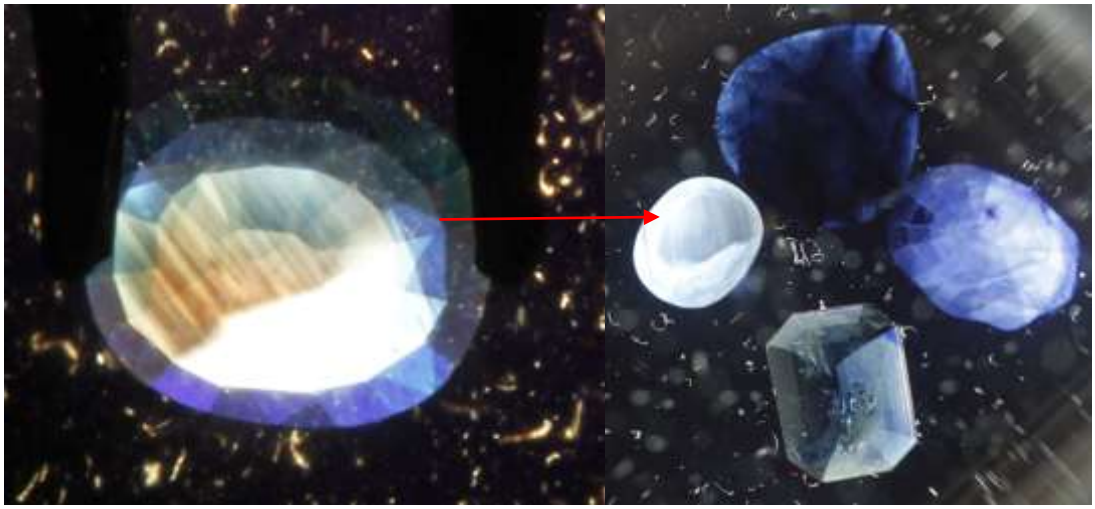


Şekil 2.31 125 nolu örneğin metilen iyodit sıvısı içinde çekilen görüntüsü.



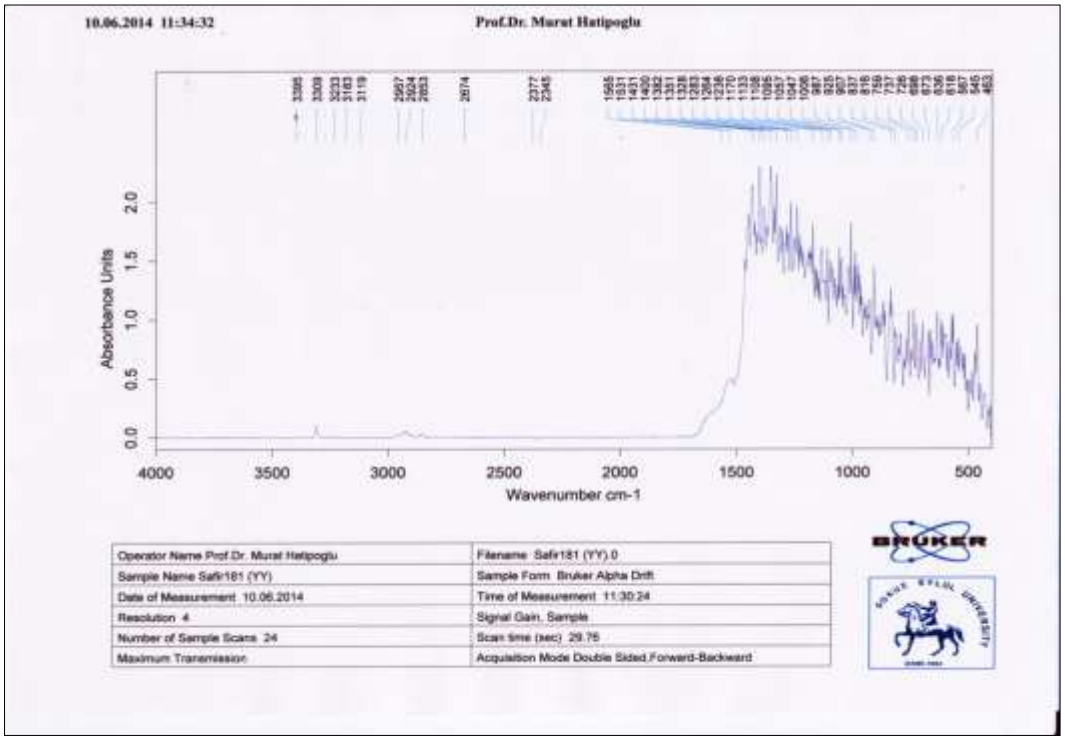
Şekil 2.32 125 nolu örneğe ait kızılötesi spektrumu.

Metilen iyodit sıvısı içinde gözlemlenen damla kesim safirin kemer sınırlarında oluşan koyu renk sınırı taşın difüzyon muamelesi gördüğünün bir kanıtı (Şekil 2.31). 2941 ve 2871 cm^{-1} pikleri difüzyon ile ilgili emilimleri gösteriyor (Şekil 2.32).



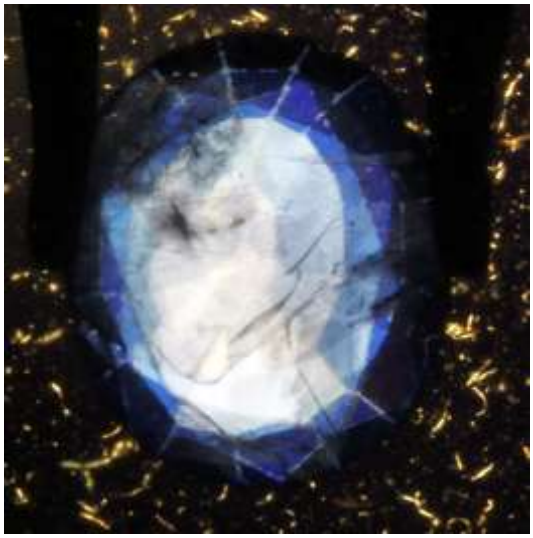
Şekil 2.33 181 nolu örnek, aynı taşa ait farklı kırılma indislerine sahip sıvılara batırılmış safir resmi.

Şekil 2.33, farklı immersiyon sıvıları içinde 181 nolu taşın iki farklı görüntüsünde soldaki resim farklı renk yoğunluklarından dolayı muamele kuşkusu verirken sağdaki resimde küçük beyaz parlak taş renk emdirme işlemi olmadığını gösteriyor (Şekil 2.33).



Şekil 2.34 181 nolu örneğin kızılötesi spektrumu.

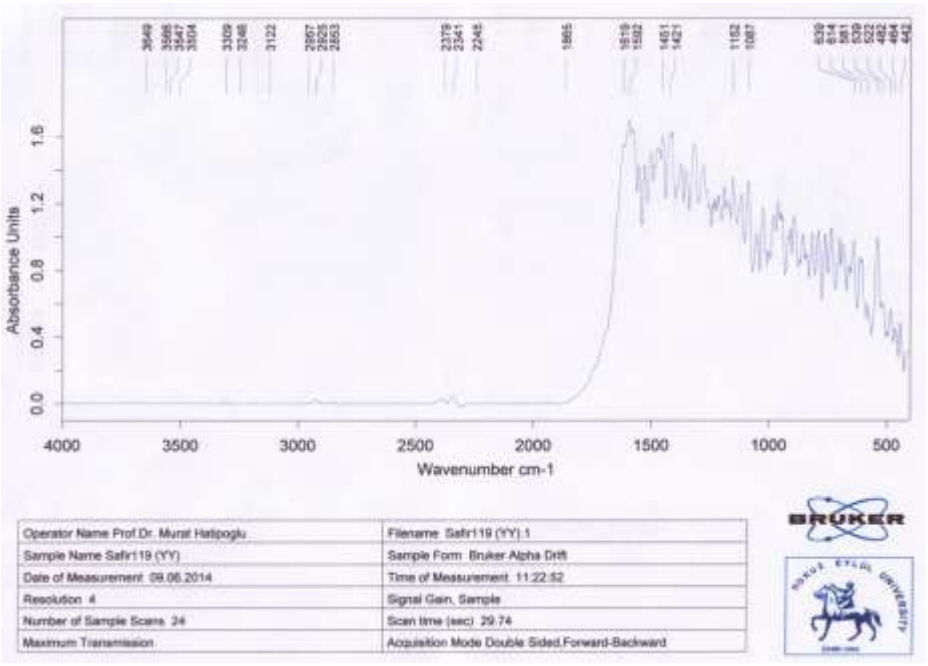
Bunun yanında spektrumda (Şekil 2.34) 3309, 2957, 2924 ve 2853cm^{-1} pikleri difüzyon muamelesi gördüğünü gösteriyor (Emmeth, 2003).



Şekil 2.35 119 nolu örnek metilen iyodit içinde resimlenmiştir.

Taş çevresinde oluşan koyu mavi hare ve fasetler üzerindeki renksiz bölgeler taşın difüzyon muamelesi gördüğünü gösteriyor (Şekil 2.35). Ayrıca bu taşa ait kızılötesi spektrum verileri de 2957, 2925 ve 2853 cm^{-1} pikleri ile birlikte 2379, 2341cm^{-1} ve

2445cm^{-1} piklerinin kobalt ile ilişkili bir difüzyon muamelesi yapıldığını ve ardından rengi ağartmak için Be difüzyonu uygulandığını görüyoruz (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 119 nolu örneğe ait kızılötesi spektrumu.

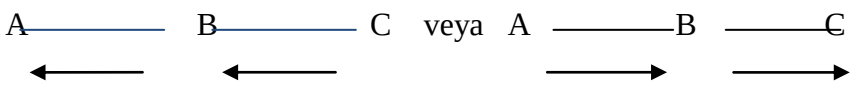
BÖLÜM ÜÇ
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Kızılötesi Spektrum

Kızılötesi spektrum tanımlamadan önce elektromanyetik spektrumu tanımlamada fayda var. Elektromanyetik spektrumu, dalga ve partiküllerin enerjisi olarak tanımlayabiliriz. Biz bu enerji partiküllerinden bahsederken foton kelimesini, bu enerjiden dalga olarak bahsettiğimizde de frekans ve dalga boyu terimlerini kullanıyoruz. Frekans saniyede belirtilen noktaya giden dalga sayısını, dalga boyu ise bir dalganın başlangıç noktasından ikinci dalganın başlangıç noktasına olan mesafeyi tanımlar. Dalga boyu ve frekans birbiriyle ters orantılıdır. Frekans arttıkça dalga boyu kısalır. Kızılötesi (IR: Infrared) spektroskopisinden bahsederken farklı bir ölçü birimi kullanılır dalga sayısı (wavenumber) . Dalga sayısı bir santimetredeki dalgaların sayısı olarak ifade edilir ve birimi cm^{-1} dir.

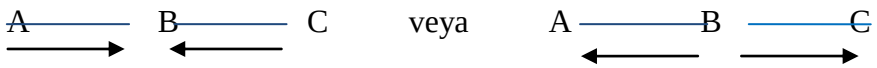
Spektroskopi maddenin elektromanyetik radyasyonla olan etkileşimini inceler. Tüm maddeler moleküllerden oluşurlar ve bu moleküllerin atomları birbirine bağlarla bağlanırlar ve bu moleküllerin atomları titreşirler (vibration) ve çevresinde hareket ederler. Bu bağlar titreşim ve bükülme hareketi yaparlar. İki top düşünün bir yaya bağlı bu diatomik molekülü ifade eder. İki topun birbirinin ardı sıra aynı yöne ve zıt yönlere hareketi gerilim titreşimi (stretching vibration) olarak tanımlanır. Gerilim simetrik veya asimetrik olabilir (Şekil 3.1- 3.2). Bir molekül üç veya daha fazla atoma sahip ise atomlar bükülme gerilimi (bending vibration) yaparlar ve bu titreşimsel biçim de atomlar arasında bir açı bulunur (Şekil 3.3).

Simetrik Gerilim: Moleküller aynı yöne doğru hareket ederler (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Simetrik gerilim hareketi.

Asimetrik Gerilim: Bağ uzunluğunun artması veya azalması şeklinde hareket etmesi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Asimetrik gerilim.



Şekil 3.3 Bükülme titreşimi.

Bir molekül kendine has frekans ile uyarıldığında titreşimsel uyarım alanına (excited vibrational state) çıkar. Sırasıyla eğer bir bağ excited state' e yükseldi ise, enerji almadan önceki alanı (ground state) ile excited state arasındaki enerji farkı uyaran enerjinin frekansı ile aynı olmalıdır. Frekansların belirlenmesi bize moleküler bağları tanımlar. Tüm bu frekanslar elektromanyatik bölgenin kızılötesi bölgesinde bulunurlar. Bu bölge görünür bölgeden daha düşük dalga boyuna sahiptir. Bu makine Infrared (IR) Spektrometre olarak adlandırılır. Cihazdan bileşimi bilinmeyen örneğe gönderilen kızılötesi radyasyon bir detektör emilen enerjiye denk gelen dalga sayısında pik oluşturur. Kızıl ötesi spektroskopisi çoğunlukla 4000 cm^{-1} ile 400cm^{-1} enerji aralığını kullanır ve iki bölgeye ayrılır, fonksiyonel grup bölgesi ve fingerprint bölgesi. Fingerprint bölgesi her bir molekül için ayrıdır. İki farklı molekül aynı fonksiyonel grup bölgesini kullanabilir fakat fingerprint bölgeleri farklıdır. Fingerprint bölgesi 1450 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığındaki bölgedir ve çok karmaşıktır. Birçok öğrenci ve bilim insanı için zorlayıcıdır. Bunlara ilaveten 'streching vibration' fonksiyonel grup bölgesinde bulunur. 'Bending vibration' çoğunlukla fingerprints bölgesinde bulunur. Daha iyi anlayabilmek için, iki atom düşünün bir yay ile bağlanmış, güçlü bağlar yayın sıkı olmasını gerektirir ve gerdirmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Örneğin üçlü bağlar ikili bağlardan daha güçlüdür. Hafif atomlar titreşim için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyarlar. Atomun kütlesi arttıkça gerilim enerjisi de artar.

3.2 İnorganik Bileşikler

En yaygın inorganik iyonların IR (kızılötesi) bandları aşağıdaki gibidir.

CO_3^{2-} 1450-1410, 880-800 cm^{-1}

SO_4^{2-} 1130-1080, 680-610 cm^{-1}

NO_3^- 1410-1340, 860-800 cm^{-1}

PO_4^{3-} 1100-950, cm^{-1}

SiO_4^{2-} 1100-900 cm^{-1}

NH_4^+ 3335-3030, 1485-1390 cm^{-1}

MnO_4^- 920-890, 850-840 cm^{-1}

Diatomik inorganik moleküllerin karakteristik IR band özellikleri, M(metal), X (halojens), H (hidrojen), N (nitrojen), O (oksijen),

M-H stretching 2250-1700 cm^{-1}

M-H bending 800-600 cm^{-1}

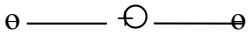
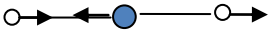
M-X stretching 750-100 cm^{-1}

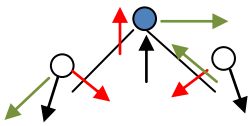
M=O stretching 1010-850 cm^{-1}

M=N stretching 1020-875 cm^{-1}

Triatomik inorganik moleküllerin karakteristik IR band özellikleri (cm^{-1}),

Lineer Moleküller		OCO	HCN	NCS^-	ClCN	$MgCl_2$
	ν_1	1388, 1286	3311	2053	714, 784	327
	ν_{2a}	667	712	483, 471	380	249

Lineer Moleküller		OCO	HCN	NCS^-	ClCN	$MgCl_2$
	ν_{2b}	2349	2049	748	2219	842
	ν_3					

Bent molekülleri (cm^{-1})	H_2O	O_3	$SnCl_2$
	3675	1135	354
	1595	716	120
	3756	1089	334

Bunlara ilaveten Al_2O_3 sitesinde bulunan bazı metal iyonlarının IR band özellikleri

Ti^{3+} Al_2O_3	18450-20300 cm^{-1}
V^{3} Al_2O_3	17150-24930 cm^{-1}
Cr^{3+} Al_2O_3	18450-25200 cm^{-1}
Mn^{4+} Al_2O_3	21300 cm^{-1}
Mn^{3+} Al_2O_3	18750-20060 cm^{-1}
Sarı safir	18700-22220, 25600-26700 cm^{-1}
Co^{3+} Al_2O_3	15740-23170, 15380-22800 cm^{-1}
Co^{2+} Al_2O_3	9100-21400, 22800-7700, 16000-17200 cm^{-1}
Ni^{3+} Al_2O_3	16800-20000, 16300-20000 cm^{-1}
Ni^{2+} Al_2O_3	18000-25000, 16200-22700 cm^{-1}

Doğal mavi ve yeşilimsi mavi safirler 25608 cm^{-1} ve 22220 cm^{-1} bandında keskin pik ve ayrıca 17800 cm^{-1} ve 14200 cm^{-1} de geniş band gösterirler. Sentetik titanyum katkılı safirler 18450 cm^{-1} ve 20300 cm^{-1} ve ayrıca zayıf bir band 1250 cm^{-1} de gösterirler. $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ iyonları 2170 cm-1 de, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ iyon çifti 1430 cm-1 ve ayrıca 1111 cm-1 ve 870 cm-1 de pik gösterirler. Sentetik Fe – Ti katkılı Al_2O_3 safirler 17400 cm^{-1} ve 14400 cm^{-1} ve 12500 cm^{-1} ile 20300 cm^{-1} ‘e yakın önemli bir yükselti gösterirler (Burns, 1993).

Cam dolgu safirler H_2O ve Si-OH titreşimi ile temel olarak ilişkilidirler. Eğer safirler 750^0C ve üstü sıcaklıklarda fırınlanmadı ise. Safirler mavi rengin oluşması için 1600^0C civarında ısıtılırlar. 1800^0C civarında TiO_2 ve/veya Fe_2O_3 mavi renk üretir (Nassau, 1981).

3.3 Safirlerde Difüzyon

Difüzyon, taşın yüzenin hemen altına kimyasalların ısı iyileştirme tekniği ile nüfus etmesi işlemidir. Mavi safirlerde renk Fe^{2+} - O - Ti^{4+} yük transferi sonucunda $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ dönüşmesiyle Fe^{3+} emilimi oluşmakta ve renklenme söz konusu olmaktadır (Burns, 1993). Difüzyon muamelesinde Ti ve Fe renk ajanları taşın yüzeyine bulaştırılıp, taşın erime noktasının hemen altında bir (1800^0C) ısıda ısıtılarak renk ajanlarının taş yüzeyinin hemen altında renk katmanı oluşturması sağlanır. Bu renk ajanlarının taşın daha derinlerine nüfus etmesi zamanın uzatılması ve yüksek ısının korunması ile artırılabilmektedir. Muamele görmemiş safirler 3160 cm^{-1} de güçlü emilim gösterirler.

BÖLÜM DÖRT
SONUÇLAR

Bu çalışmada amacımız muamele görmüş safirleri en kolay gemolojik yöntemlerle tanımlamaktı. Polariskop ve immersiyonoskop yardımı ile elde ettiğimiz veriler difüzyon muamelesi görmüş safirlerin kemer bölgesi ve faset birleşim noktalarında oluşan renk yoğunlukları nedeniyle çok kolay bir şekilde tanımlanabildiğini belirledik. Ancak en son geliştirilen berilyum difüzyonu tekniklerini basit gemolojik yöntemler ile tespit edilmesinin neredeyse imkansız olduğu görüldü. Bu sebeple FT-IR spektroskopi cihazı kullanılarak numunelerin spektrumları çekildi ve saf korundum mineralinin görünür bölgede emilim göstermemesi Al_2O_3 kafes yapıda hidrojen ile ilgili emilimler ve oksijen bağları araştırıldı. Oksijen atomu normal olarak morötesi bölgede emilim gösterir ancak metal iyon yük transferi sonrasında görünür bölge mavi sınırına yakın alanda emilim gösterir. Demir gibi metal iyonları yük transferinden sonra Fe^{2+} - O - Ti^{4+} okside olup safirde renklerin daha belirgin olmasına güçlenmesine sebep olurlar. Bununla birlikte safir kristal kafesinde doğal kapanım olarak bulunan rutil ve spinel yüksek ısı muamelesinden sonra demir ve titanyum atomları arasında yük transferine sebep olarak safirde mavi renk oluşumuna da neden olurlar (Fritsch, 1987). Sonuç olarak 3309cm^{-1} piki ve buna eşlik eden 2952cm^{-1}, 2923cm^{-1}, 2850cm^{-1} emilimleri kobalt ile renklendirilmiş kurşunlu cam dolgu işlemini gösterirken, 2597cm^{-1} ve 2256cm^{-1} pikleri cam dolgu işlemine işaret eder (Ahmedijan, 2007). Bazen sadece 3209cm^{-1} emilimi berilyum difüzyonu ile ilgili olduğu halde bazı mavi safirlerde 3112cm^{-1}, 3057cm^{-1}, 2628cm^{-1} geniş band emilimleri ve bunlara eşlik eden 3209cm^{-1} dar bandı berilyum difüzyonunun belirleyici özelliğidir (Emmett, 2003). Bu çalışmadan elde ettiğimiz veriler de göstermiştir ki O-H emilimleri sadece doğal safirlerin değil ısı muamelesi görmüş doğal safirlerde ve hatta berilyum difüzyonu görmüş safirlerde de gözlemlenebilir. Yani O-H emilimi gösteren bir safir için berilyum difüzyonu görmemiştir diyemeyiz. Bu verilerin teyidi için immersiyon testlerinin yapılması ve taş yüzeyinin hemen altında meydana gelen renk yoğunluklarına bakılmalıdır. Titanyum difüzyonunda yüzey çatlaklarında gözlemlenen koyu renk yoğunlukları berilyum difüzyonunda gözlemlenmez.

KAYNAKLAR

Ahmedjan, A. (2007). *Treatment in blue sapphire ''super diffussion tanusorn'' filling treatment with cobalt-coloured lead-glass*. Goaj-Zenhokyo Researche Laboratuary, Japan. 15 Nisan 2014, http://www.goaj-zenhokyo.easystockhosting.com

Burns, G. R. (1993). *Mineralogical application of crystal field theory*. Cambridge: Cambridge University Press.

Cartier, L. E. (2009). Ruby and sapphire from Marosely, Madagascar. *The Journal of Gemmology*, *31*(5-8), 171-179.

DuToit, G., Thanachakophad, J. ve Scarratt, K. (2009). *Beryllium treated blue sapphires.* Gemological Institute of America, Bangkok.

Emmeth, J. L., Scarrett, K., McClure, S. F., Moses, T., Douthit, T. R., Huges, R. ve diğer., (2003). Beryllium diffusion of ruby and sapphire. Gemological Institute of America. *Gems & Gemology*, *2*, 84-135.

Ferguson, J. ve Fielding, P. E. (1971). The origin of the colour of yellow, gren and blue sapphire. *Chemical Physics Letters*, *10* (3), 262-265.

Fritsch, E. ve Rossman, G. R. (1987). An update on color in gems. Colors involving multiple atoms and color centers. Gemological Institute of America. *Gems & Gemology*, *2*, 3-13.

Kane, R. E., Kammerling, R. C., Koivula, J. I., Shigley, J. E. ve Fritch, E. (1990). The identification of blue diffusion-treated sapphire. Gemological Institute of America. *Gems & Gemology*, *26 (2)*, 115-133.

Krzemnicki, M. S. (2013). *Treatment of corundum characteristics, detection and declaration*, 1-19. Swiss Gemmological Institute SSEF, Switzerland.

Laboratory Manual Harmonisation Committee, (2012). *Corundum, 9*, 1-3.

Leelawatanasuk, T., Atitchat, W., Visut, P., Wattanakul, P., Ounorn, P., Manorotkul, W. ve diğer., (2013). *Cobalt–doped glass-filled sapphires*, 1-12. Gems & Jewelery Institute of Thailand.

McClure, S. F., Kane, E. R. ve Sturmann, N. (2010). Gemstone enhancement and it's detection in the 2000s. Gemological Institute of America. *Gems & Gemology*, *46* (3), 218-240.

Nassau, K. (1981). Heat treatment ruby and sapphire: Thecnical aspect. Gemological Institute of America. *Gems & Gemology*, 121-131.

Nassau, K. (1978). The origins of color in minerals. *American Mineralogist, 63*, 219-229.

Sero, R. (2012). *FTIR spectrum of glass-filled rubies*. Gemological Center, Moscow State University, Moscow, Russia.

Shar, R., ve Weldon, R. (2009). Ruby and sapphire production and distribution; a quarter centruy of changes. Gemological Institute of America. *Gems & Gemology*, *45* (4), 226-259.