

## KONFOKAL MİKRO-RAMAN SPEKTROMETRESİ KULLANARAK YEŞİL RENKLİ KRİZOPRASI, YEŞİL BOYANMIŞ KUVARSTAN AYIRT ETMEDE GEMOLOJİKSEL BİR METOD

**Murat Hatipoğlu<sup>1</sup>, Hakkı Babalık<sup>2</sup>, Ufuk Ören<sup>2</sup>, M. Sezai Kırıkoğlu<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, İMYO, Kuyumculuk ve Takı Tasarımı Programı,  
35380, Buca, İzmir

<sup>2</sup> Adnan Menderes Üniversitesi, KMİMYO, Kuyumculuk ve Takı Tasarımı Programı,  
09730, Karacasu, Aydın

<sup>3</sup> İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü,  
34469 Maslak, İstanbul  
(murat.hatipoglu@deu.edu.tr)

### ÖZ

Bu çalışma, aynı yatak içerisinde oluşmuş yeşil krizopras ve yeşil boyalı kuvars süstaşlarını birbirinden ayırtmak için gemolojiksel bir inceleme metodunu göstermeyi amaçlamaktadır.

Süstaşı kalitesindeki koyu yeşil krizoprasın ticari boyuttaki miktarları, Biga-Çanakkale bölgesindeki bir metamorfik kuşağın sınırı boyunca silisleşmiş serpantinitlelerdeki ayrılmış bir kabukla örtülmüş çatlak dolguları olarak bulunmaktadır. Bununla beraber, yeşil boyanmış opak kuvars malzemeleri de aynı yatakta mevcuttur, ancak bu malzemeler sıradandır ve gemolojiksel önem bakımından krizoprasa göre düşük taleptedir. Bu yüzden, bu iki benzer malzemeyi tahripsiz olarak bir diğerinden ayırtmak gereklidir. İlâveten, bu yataktaki tüm krizopras ham taşları aynı zamanda alfa-kuvars ve moganit kapanımlarına da sahiptir. Buna göre, saçımsal (görünür bölge) konfokal mikro-Raman spektroskopisi (DCµRS), aynı yatak içerisindeki hem krizopras malzemesi içerisinde kuvars kapanımlarını hem de yeşil boyanmış kuvars malzemesinin kendisini, kalsedonik-kuvars silis fazını [lifsi kuvars (kalsedon)] kristalin-kuvars silis fazından (ince taneli alfa-kuvars) kolayca ayırt etmemize bizlere imkan sağlamaktadır.

Biga (Çanakkale) krizopras örnekleri, bu amaca çok uygundur. Bu krizoprasların bileşimsel silis yapıcı fazları çok sayıda tahripli ve tahripsiz analitiksel teknikler kullanılarak tanımlanabilir. Buna göre, polarizan mikroskopik incelemeler ortaya çıkarmaktadır ki, krizopraslar ya tümüyle kriptonkristalin lifsi silis (uzun eksen sönümlü kalsedon ve kısa eksen sönümlü moganit) matrikslerinden, ya da büyük oranda kriptonkristalin lifsi silis (uzun eksen sönümlü kalsedon ve kısa eksen sönümlü moganit) matrislerinden ve merkezde yerleşmiş kaba kristalin silis (alfa kuvars) kapanımından meydana gelmektedirler. Bu mikroskopik silis fazlarının tanımlamaları, kıyaslamalı eşleştirme tekniği kullanarak X-ışını kırınımı verilerine dayalı sub-mikroskopik silis fazları olarak da onaylanmıştır. Bununla beraber, opallin-kuvars silis yapıcı fazlar (opal-CT ve opal-C) bu krizopras örnekleri içerisinde bulunamamıştır. Opallin-kuvars silis temel fazları (opal-CT ve opal-C) yerine kalsedonik-kuvars silis ara fazının (moganit) varlığı yüzünden, denebilir ki Biga krizoprasları göreceli daha yüksek oluşum sıcaklık koşullarında oluşturulmuş ve bu yapısal özellik Biga krizopraslarını

Polonya'nın, Kazakistan'ın, Avustralya'nın, Brezilya'nın ve Tanzanya'nın krizopraslarından ayırt eder.

Minerallerde matriks inceleme metotları (polarizan mikroskobu, X-ışını kırınımı ve X-ışını flüoresans spektroskopileri) tahripkârdır, ve bu nedenle bunlar antik ve/veya güncel süstaşı mineral objelerinin tanımlamasında kullanılamazlar. Buna karşılık, mikro-Raman spektroskopisinin tahripsiz avantajı, bu tür süstaşı malzemeleri için çok kullanışlıdır (özellikle alfa-kuvars fazını kalsedon, opal-CT ve opal-C fazlarından ayırt etmede). İlâveten, bu metot, her tür mikrokristalin kalsedonik kuvars cinslerini (örğ. krizopras, mavi kalsedon, agat vb.), her tür kristalin kuvars cinslerinden (örğ. kaya kristali, sitrin, dumanlı kuvars, ametist vb.) ayırt etmek için bariz bir şekilde kullanılabilir.

Mikro-Raman tayfları ortaya çıkarmaktadır ki, krizoprasın özgün bandları doğrudan kendisini oluşturan silis yapıcı fazlarla ve iz element içerikleriyle ilişkilidir. Buna göre, yaklaşık 498 ve 460  $\text{cm}^{-1}$ 'de pikleşmiş en karakteristik şiddetteki ve en geniş Raman bandları,  $[\text{SiO}_4/\text{M}]$  merkezlerinin  $\nu_2$  çiftli simetrik eğilme moduna atfedilebilir. Buradaki "M", Si yerine geçen Fe, Cr, Mn, As, Ni, Pb, Sb ve Zn, ile aynı zamanda K ve Na gibi bazı katyonik yer değiştirmeleri içerir. 206  $\text{cm}^{-1}$ 'de pikleşmiş Raman bandı, tekli translasyonel (dönme yönü zıttına yer değiştirme) sallantı moduna yorulabilir. En son belirgin 139 ve 126  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Raman bandları da, çiftli translasyonel sallantı modlarına atfedilebilir. İlâveten, 1577, 1430, 1303, 1160, 1082, 549, 394, 352 ve 259  $\text{cm}^{-1}$ 'de pikleşmiş daha zayıf Raman bandları da mevcuttur.

**Anahtar Kelimeler:** Krizopras, yeşil boyanmış kuvars, konfokal mikro-Raman spektrometresi, (DC $\mu$ RS), Biga-Çanakkale bölgesi

## **A GEMMOLOGICAL METHOD IN ORDER TO DISTINGUISH GREEN COLORED CHRYSOPRASE FROM GREEN STAINED QUARTZ, USING CONFOCAL MICRO-RAMAN SPECTROMETRE**

**Murat Hatipoğlu<sup>1</sup>, Hakkı Babalık<sup>2</sup>, Ufuk Ören<sup>2</sup>, M. Sezai Kırıkoğlu<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, İMYO, Kuyumculuk ve Takı Tasarımı Programı,  
35380, Buca, İzmir, Turkey

<sup>2</sup> Adnan Menderes Üniversitesi, KMİMYO, Kuyumculuk ve Takı Tasarımı Programı,  
09730, Karacasu, Aydın, Turkey

<sup>3</sup> İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü,  
34469 Maslak, İstanbul, Turkey  
(murat.hatipoglu@deu.edu.tr)

### **ABSTRACT**

*This study aims to present a gemmological investigation method to distinguish from the each other the green chrysoprase and green stained quartz gems, which occur in the same deposit.*

*The commercial quantities of gem-quality dark green chrysoprase are found as the fracture fillings covered with a weathering crust in the silicified serpentinites throughout the border of a metamorphic zone in the Biga–Çanakkale region of Turkey. However, the green-stained opaque quartz materials are also present in the same deposit, but these materials are common and in low-demand according to chrysoprase in terms of gemmological importance. Thus, it is necessary to distinguish these two similar materials from each other non-destructively. In addition, all chrysoprase roughs in this deposit also have alpha-quartz and moganite inclusions. Accordingly, dispersive (visible) confocal micro-Raman spectroscopy (DCµRS) allows us to distinguish clearly the chalcedonic-quartz silica phase [fibrous quartz (chalcedony)] from the crystalline-quartz silica phase (fine-grained alpha-quartz) in the case of both quartz inclusions in the chrysoprase material and itself of the green-stained quartz material in the same deposit.*

*The Biga (Çanakkale) chrysoprases are very suitable sample for this purpose. The constitutive silica building phases of these chrysoprases can be defined using several destructive and non-destructive analytical techniques. Accordingly, polarizing microscopic examination reveals that the chrysoprases consist of either fully cryptocrystalline fibrous silica (length-fast chalcedony and length-slow moganite) matrixes or mainly fully cryptocrystalline fibrous silica (length-fast chalcedony and length-slow moganite) matrixes and centrally located inclusion of coarse crystalline (alpha quartz) silica. The identifications of these microscopic silica phases were also confirmed as sub-microscopic silica phases depending on X-ray powder diffraction data using the comparative matching technique. However, opalline-quartz (opal-CT and opal-C) silica building phases are not able to exist in these chrysoprase samples. Because of the existing of the chalcedonic-quartz silica interval phase (moganite) instead of the opalline-quartz silica base phases (opal-CT and opal-C), it can be stated that the Biga chrysoprases occur in relatively higher formation temperature conditions, and*

*this structural feature distinguishes the Biga chrysoprase from the other chrysoprases from Poland, Kazakhstan, Australia, Brazil, and Tanzania.*

*The matrix investigation methods (polarizing microscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence spectroscopies) in the minerals are destructive, and thus, they are not used for identifying ancient and/or actual gem-mineral objects. Conversely, the non-destructive advantage of the micro-Raman spectroscopy is very usable for these kinds of gem materials, especially in distinguishing the alpha-quartz phase from the chalcedony, opal-CT, and opal-C phases. In addition, this method can be reliably used to distinguish all kinds of microcrystalline chalcedonic-quartz varieties (i.e. chrysoprase, blue chalcedony, agate etc.) from all kinds of crystalline quartz varieties (i.e. rock crystal, citrine, smoky quartz, amethyst etc.).*

*Micro-Raman spectra reveal that individual bands of chrysoprase are directly related to its silica building phases and trace element implications. Accordingly, the most characteristic intensive and the widest Raman bands peaked at about 498 and 460  $\text{cm}^{-1}$  can be inferred to  $\nu_2$  doubly symmetric bending mode of  $[\text{SiO}_4/\text{M}]$  centres. The "M" in here includes the some cationic substitutions of Si by Fe, Cr, Mn, As, Ni, Pb, Sb, and Zn, and K and Na as well. The second characteristic Raman band peaked at about 206  $\text{cm}^{-1}$  can be inferred to single translational libration mode. The last readable Raman bands peaked at about 139 and 126  $\text{cm}^{-1}$  can be inferred to doubly translational libration modes as well. In addition, the weaker Raman bands peaked at about 1577, 1430, 1303, 1160, 1082, 549, 394, 352, and 259  $\text{cm}^{-1}$  are also present.*

**Keywords:** *Chrysoprase, green stained quartz, dispersive confocal micro-Raman spectroscopy (DC $\mu$ RS), Biga-Çanakkale region*