



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARKEOLOJİK SERAMİKLERİN ICP-MS VE ESR İLE İNCELENMESİ VE ESR YAŞ TAYİNİ İÇİN EN UYGUN ÖRNEK HAZIRLAMA METODUNUN BELİRLENMESİ

Gamze BAKKAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak- 2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARKEOLOJİK SERAMİKLERİN ICP-MS VE ESR İLE İNCELENMESİ VE ESR YAŞ TAYİNİ İÇİN EN UYGUN ÖRNEK HAZIRLAMA METODUNUN BELİRLENMESİ

Gamze BAKKAL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2014, 94 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN

Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN

Bu çalışmada Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örnekleri Elektron Spin Rezonans (ESR) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) tekniği ile incelenmiştir. Bu örneklerin ESR yaş tayini için kuvars ayıklamaya en uygun örnek hazırlama metodu belirlenmiştir. Doğal ışınlama ile oluşmuş Al, Ti-Li, Ti-H ve Ge paramanyetik merkezleri ESR tekniği ile tespit edilmiş ve bu merkezlerin ESR parametreleri hesaplanmıştır. Her bir paramanyetik merkez için bulunan değerler literatürle uyumludur. Örneklerin yapısında bulunan Al ve Ti merkezleri için eş süreli ısıtma deneyleri yapılmıştır. Bu örneklerin ESR yaş tayini için uygun paramanyetik merkezi belirlemek üzere Al ve Ti merkezleri için eklemeli doz metodu kullanılarak doz-cevap eğrileri çizdirilmiş ve eşdeğer doz değerleri hesaplanmıştır. Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerinin ESR yaş tayini için Al merkezinin kullanılması gerektiği anlaşılmıştır. Ayrıca ICP-MS tekniği ile Kumyer Mevkii örneklerinin elementel analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Al merkezi, Arkeolojik Seramik, Elektron Spin Rezonans (ESR), ESR Yaş Tayini, Ge merkezi, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS), Kuvars, Ti merkezi

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF ARCHAEOLOGICAL CERAMICS BY ICP-MS AND ESR AND DETERMINATION OF THE BEST SAMPLE PREPARATION METHOD FOR ESR DATING

Gamze BAKKAL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN PHYSICS

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2014, 94 Pages

Jury
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN

Assoc. Prof. Dr. Ercan TÜRKKAN

In this study Kumyer Mevkii archaeological ceramics were investigated by Electron Spin Resonance (ESR) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry technique. The appropriate sample preparation method of quartz extraction was determined for ESR dating of these samples. The paramagnetic centers Al, Ti-Li, Ti-H and Ge formed by natural radiation were detected by ESR technique and ESR parameters of these centers were calculated. The determined ESR parameters of each center were found in good agreement with literature values. The isochronal annealing experiments were done for Al and Ti centers of the sample. To determine the appropriate paramagnetic center for ESR dating of these samples the dose-response curves were formed for Al and Ti centers by using additive dose method and equivalent dose of these centers were calculated. It is understood that Al center should be used for ESR dating of Kumyer Mevkii archaeological ceramics. Furthermore elemental analysis of Kumyer Mevkii samples were done by using ICP-MS technique.

Keywords: Al center, Archaeological Ceramics, Electron Spin Resonance (ESR), ESR Dating, Ge center, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Quartz, Ti center

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, arkeolojik seramik örneklerinin ESR ve ICP-MS ile incelenmesi konusunda ülkemizde Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü ve Fizik bölümlerinin ortak işbirliği ile yürütülmüş olan ilk çalışmadır. Ayrıca "Kumyer Mevkii Arkeolojik Seramik Eserlerin LA-ICP-MS ve ESR ile Yaş Tayini ve Arkeolojik Değerlendirilmesi" başlıklı ve 212T216 numaralı TUBİTAK projesiyle desteklenmiştir

Çalışmalarımda her konuda gösterdiği hoşgörü ve bilimsel destek için tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a, tüm çalışmaları birlikte yürüttüğümüz, eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, örnek edindiğim değerli hocam Doç. Dr. Ülkü SAYIN'a, her zaman bilgi, destek ve güler yüzünü eksik etmeyen sayın Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN'e, ESR Yaş Tayini ile ilgili bilgi ve tecrübelerini samimiyetle paylaşan sayın Prof. Dr. Birol ENGİN'e, çalışmaları ortak yürüttüğümüz ve arkeolojik konularda desteğini gördüğüm sayın Arş. Gör. İlker IŞIK'a, bana her konuda yardım eden sevgili arkadaşım Emine ERGÜN'e ve manevi desteği için Elmas EROL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, akademik çalışmalarımı canı gönülden destekleyen ve eğitimimin her aşamasında her konuda maddi ve manevi yanımda olan canım annem Hatice BAKKAL ve babam Nazif BAKKAL'a ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Gamze BAKKAL

KONYA- 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**

TABLOLAR DİZİNİ ..... **xii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xiii**

1. GİRİŞ **1**

2. ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) **3**

2.1. Elektron Spinleri ve Kusurlar 3
2.2. ESR'nin Temel Prensipleri 4
2.3. g Faktörü 6
2.4. Aşırı İnce Yapı Yarılması 9
2.5. ESR Spektrometresi 13

3. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectorometry) **15**

3.1. ICP-MS Tanımı ve Tarihçesi 15
3.2. ICP-MS' nin Çalışma Mekanizması 17

4. ESR YAŞ TAYİNİ **19**

4.1. ESR Yaş Tayini Tarihçesi 19
4.2. ESR Yaş Tayini Prensibi 20
4.3. Eklemeli Doz Metodu ile Sinyal Şiddetinin Kalibrasyonu 20

5. KUVARS MİNERALİ VE YAPISINDA BULUNAN BAZI PARAMANYETİK MERKEZLER **22**

5.1. Kuvars Minerali 22
5.2. Kendine Özgü (Gerçek) Kusurlar 24
5.2.1. E' merkezi 24
5.2.2. Peroxy merkezi 25
5.3. Safsızlık Kaynaklı Kusurlar 26
5.3.1. Al merkezi 27
5.3.2. Ge merkezi 28
5.3.3. Ti merkezi 30

6. ARKEOLOJİK SERAMİKLERİN ESR YAŞ TAYİNİ İÇİN EN UYGUN ÖRNEK HAZIRLAMA METODUNUN BELİRLENMESİ **32**

6.1. Metod1 (Mikrodalgada Asitle Yakma) 32
6.2. Metot2 (Bartoll ve Ikeya 1997) 33
6.3. Metot3 (Bensimon ve ark. 2000) 33
6.4. Metot4 (Cano ve ark. 2009) 34

7. ESR ANALİZİ 36

7.1. Radikal Tayini 36
7.2. Eş Süreli Isıtma Deneyi 50
7.3. Kumyer1 Örneği ED Hesabı ve ESR Yaş Tayini için Uygun Merkezin Tespiti 55

8. ÖRNEKLERİN ICP-MS ANALİZİ 61

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 68

KAYNAKLAR 72

ÖZGEÇMİŞ 79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Y.K. Zavoisky' nin yaptığı ilk ESR spektrometresi **3**
Şekil 2.2 (a) Radyasyon ve manyetik olmayan çiftlenmiş elektronlar **(b)** İyonizasyon **(c)** manyetik alan içinde çiftlenimsiz elektron..... **4**
Şekil 2.3. Dış manyetik alanda **(a)** elektron spini **(b)** Zeeman yarılması..... **5**
Şekil 2.4. İki farklı çevreye sahip elektron spini için enerji seviyeleri **6**
Şekil 2.5. Standart olarak kullanılan $MgO(Mn)$ molekülünün ESR spektrumu..... **7**
Şekil 2.6. Toz örneklerde farklı simetrilere sahip paramanyetik merkezler için ESR spektrumları **9**
Şekil 2.7. Aşırı ince yapı etkileşmesi diyagramı **10**
Şekil 2.8. I=1/2 ve I=1 için aşırı ince yapı etkileşmesi ve ESR spektrumları **11**
Şekil 2.9. Toz örneklerde I=1/2 çekirdek spini için aşırı ince yapı yarılması **12**
Şekil 2.10. ESR spektrometresinin blok diyagramı..... **13**
Şekil 2.11. Selçuk Ünv. İLTEK de bulunan JEOL JESFa-300 ESR spektrometresi **14**
Şekil 3.1. ICP-MS cihazı **16**
Şekil 3.2. ICP-MS sistem bileşenleri **18**
Şekil 4.1. Doz ekleme yöntemi ile elde edilen lineer ve üstel bağımlı büyüme eğrileri **21**
Şekil 5.1. SiO_4 molekül yapısı **22**
Şekil 5.2. Kuvarsın kristal yapısı..... **23**
Şekil 5.3. Kuvars kristali **23**
Şekil 5.4. E' merkezi..... **24**
Şekil 5.5. E' merkezinin ESR spektrumu..... **25**
Şekil 5.6. E' ve peroksi merkezi oluşum mekanizması **26**
Şekil 5.7. Peroksi merkezi ESR spektrumu..... **26**
Şekil 5.8. Al merkezi **27**
Şekil 5.9. Al merkezinin ESR spektrumu..... **28**
Şekil 5.10. Ge merkezi **29**
Şekil 5.11. Ge-Li merkezinin ESR spektrumu **29**
Şekil 5.12. Ti merkezi..... **30**
Şekil 5.13. Asogoe ve ark. kuvars örneklerinde gözledikleri Al ve Ti merkezlerinin ESR parametreleri..... **30**
Şekil 5.14. Kuvarsın yapısında bulunan paramanyetik merkezlerin mikrodalga gücüne bağımlılığı..... **31**

Şekil 6.1. (a) Toz halindeki doğal örneğin (**b)** Metot1 uygulanmış örneğin ESR spektrumu **33**
Şekil 6.2. (a) Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot2 uygulanmış örneğin ESR spektrumu..... **33**
Şekil 6.3. (a) Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot3 uygulanmış örneğin ESR spektrumu..... **34**
Şekil 6.4. Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot4 uygulanmış örneğin ESR spektrumu **34**
Şekil 7.1. Işınlanmamış-doğal Kumyer1 örneğinin 123K sıcaklığında ESR spektrumları **37**
Şekil 7.2. Işınlanmamış-doğal Kumyer1 örneği ESR spektrumları (kimyasal işlemden önce ve sonra) **38**
Şekil 7.3. Frantz isodinamik manyetik ayırma cihazı **39**
Şekil 7.4. Örneklerin mikroskop altındaki görüntüleri..... **40**
Şekil 7.5. Doğal Kumyer1 örneğinin manyetik ayırma öncesi ve sonrası ESR spektrumları **40**
Şekil 7.6. TAEK ÇNAEM' de yer alan ^{60}Co standart ölçüm laboratuarı..... **41**
Şekil 7.7. Farklı dozlarda ışınlanmış kuvars örnekleri **41**
Şekil 7.8. Doğal ve 280Gy ışınlanmış kuvars örneklerinin 81K sıcaklığında ESR spektrumları **42**
Şekil 7.9. Kumyer1 arkeolojik seramik örneğindeki $[AlO_4]^o$ merkezinin ESR parametreleri **43**
Şekil 7.10. Kumyer1 arkeolojik seramik örneğindeki Ti merkezlerinin ESR parametreleri **44**
Şekil 7.11. $[AlO_4]^o$ paramanyetik merkezinin sıcaklığa bağlılığı **45**
Şekil 7.12. $[TiO_4/H^+]^o$ ve $[TiO4/Li^+]^o$ paramanyetik merkezlerinin sıcaklığa bağlılığı. **46**
Şekil 7.13. Kumyer1 seramiği kuvars örneği güç çalışması..... **47**
Şekil 7.14. Bilinmeyen radikalin ESR sinyal şiddetinin güce bağlı değişimi **48**
Şekil 7.15. $[GeO_4/Li^+]^o$ merkezinin 140K de kaydedilmiş ESR spektrumu ve ESR parametreleri **49**
Şekil 7.16. 200Gy ışınlanmış kimyasal işlemden geçmiş ancak fiziksel işlemden geçmemiş Kumyer1 kuvars örneğinin oda sıcaklığında ESR spektrumu..... **49**
Şekil 7.17. Kumyer1 100Gy ışınlanmış kuvars örneğinin tavlama çalışması yapılmadan önceki 81K sıcaklığında Al merkezine ait ESR spektrum **51**

Şekil 7.18. Al merkezi için eş süreli ısıtma deneyi **51**
Şekil 7.19. 100Gy ışınlanmış ve 360^{o}C sıcaklığında 15 dakika tavlanmış Kumyer1 kuvars örneğinin ESR spektrumu **52**
Şekil 7.20. Kumyer1 100Gy ışınlanmış kuvars örneğinin tavlama çalışması yapılmadan önceki 81K sıcaklığında Ti merkezine ait ESR spektrumu **52**
Şekil 7.21. Ti merkezleri için eş süreli ısıtma deneyi..... **53**
Şekil 7.22. Al merkezi ESR sinyal şiddetinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi..... **54**
Şekil 7.23. Ti merkezi ESR sinyal şiddetinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi **54**
Şekil 7.24. Al merkezi için önceki çalışmalarda alınan ESR pik şiddeti **56**
Şekil 7.25. Kumyer1 örneğinde Al merkezi için kullandığımız ESR pik şiddeti..... **56**
Şekil 7.26. Al merkezi için doz-cevap eğrisi..... **57**
Şekil 7.27. Ti merkezi için ESR pik şiddeti ölçümü **58**
Şekil 7.28. 10Gy ışınlanmış Kumyer1 örneği Ti-Li merkezi sinyal şiddeti **59**
Şekil 7.29. Ti-Li merkezi için doz-cevap eğrisi **59**
Şekil 8.1. Kimyasal adımlardan sonra çözünmüş seramik örnekleri..... **62**
Şekil 8.2. Örneklerin mikrodalga fırında yakılmak için kaplara konulması **62**
Şekil 8.3. Mirodalga fırın ve örneklerin fırına yerleşimi..... **62**
Şekil 8.4. Hazırlanan standartların sisteme verilmesi..... **63**
Şekil 8.5. Kalibrasyon doğrusu çizimi..... **64**

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı elementlerin aşırı ince yapı sabitleri **11**
Tablo 2.2. Mikrodalga frekans bantları ve özellikleri **13**
Tablo 3.1. ICP-MS Analiz Tekniği **17**
Tablo 7.1. Sıfır alan yarılmasına bağlı olarak hematitin etkin g faktörleri **36**
Tablo 7.2. Kumyer1 örneğinde bulunan paramanyetik merkezlerin ESR parametreleri **50**
Tablo 7.3. Eş süreli tavlama çalışması sonrası Al ve Ti-Li merkezlerinin ESR sinyal şiddetleri..... **53**
Tablo 7.4. Al merkezi için ışınlama dozuna bağlı sinyal şiddetleri **57**
Tablo 7.5. Ti-Li merkezi için ışınlama dozuna bağlı sinyal şiddetleri **60**
Tablo 8.1. Kumyer Mevkii'ne ait örneklerin ICP-MS analiz sonuçları (liste1) **65**
Tablo 8.2. Kumyer Mevkii'ne ait örneklerin ICP-MS analiz sonuçları (liste2) **66**
Tablo 8.3. Kumyer Mevkii'ne ait örneklerin ICP-MS analiz sonuçları (liste3) **67**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_s	:	İzotropik aşırı ince yapı yarılma sabiti (s karakteri)
A_p	:	Anizotropik aşırı ince yapı yarılma sabiti (p karakteri)
$A_{//}$	:	Aşırı ince yapı sabitinin paralel bileşeni
$A_{\perp}$	:	Aşırı ince yapı sabitinin dik bileşeni
a_o	:	Aşırı ince yapı yarılmalarının izotropik değeri
B_0	:	Rezonans alanı
$\vec{B}$	:	Manyetik alan
D	:	Radyasyon doz hızı
D_E	:	Eşdeğer doz
D_S	:	Yapay ışınlamanın satürasyon dozu
D'	:	Yapay ışınlama doz hızı
E	:	Enerji
g	:	Spektroskopik yarılma çarpanı
$g_{//}$	:	Spektroskopik yarılma çarpanının paralel bileşeni
$g_{\perp}$	:	Spektroskopik yarılma çarpanının dik bileşeni
Gy	:	Gray
$\hbar$	:	Planck sabiti
$\vec{I}$	:	Çekirdek spin açısal momentumu
I(Q)	:	Doza bağlı ESR sinyal şiddeti
I_S	:	Satürasyon (doyum) durumunda ESR sinyal şiddeti
$\vec{L}$	:	Atomun yörünge açısal momentumu
M_s	:	Spin manyetik kuantum sayısı
Q	:	Radyasyon doz hızı
R	:	Korelasyon katsayısı
r	:	Çekirdeğe göre elektronun konumu
$\vec{S}$	:	Spin açısal momentumu
s	:	Spin kuantum sayısı
β	:	Bohr manyetonu
t'	:	Işınlama zamanı

$\vec{\mu}_e$	:	Elektron manyetik momenti
υ	:	Mikrodalga frekansı
λ	:	Spin-orbit etkileşme sabiti
$\phi(0)$	:	Çekirdek üzerinde elektronun dalga fonksiyonu
T	:	Yaş

Kısaltmalar

DPPH	:	Diphenyl-picryl-hydrazyl
EPR	:	Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	:	Elektron Spin Rezonans
ICP-MS	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
ICP	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma
LA-ICP-MS	:	Lazer Ablasyon-İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
PH	:	Pik Yüksekliği

1. GİRİŞ

Elektron Spin Rezonans (ESR) yöntemi çeşitli yapılar içinde ortaya çıkan paramanyetik merkezleri doğrudan incelememizi sağlayan spektroskopik bir tekniktir. Bu paramanyetik merkezler doğal olarak olabildiği gibi ısıl etkileşme, kimyasal tepkime, mekanik etki ve ışınlama gibi farklı nedenlerden dolayı oluşabilir. ESR spektroskopi tekniği maddenin yapısındaki çiftlenimsiz elektronların sahip olduğu dejenere enerji seviyelerini sabit bir manyetik alanla yarar ve elektronların manyetik alana paralel veya antiparalel yönelmesini sağlar. İki farklı enerji seviyesinde bulunan elektronlar sabit manyetik alan etrafında dönü (presesyon) hareketi yapar. Daha sonra sistem değişken bir manyetik alanla (*mikrodalga*) uyarılır ve mikrodalganın frekansı enerji seviyeleri arasındaki farka karşılık geldiğinde rezonans gerçekleşerek bu seviyeler arasında geçiş meydana gelir. ESR tekniği bu geçiş sırasında soğurulan enerjiyi inceleyerek sistemin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. ESR; paramanyetik merkezlerin doğrudan tespitinde kullanılan tek ve çok önemli bir tekniktir (Weil ve ark. 1994; Poole 1967; Atherton 1973).

Arkeolojik ve jeolojik maddeler yapısında veya çevresinde bulunan uranyum (^{235}U), toryum (^{232}Th) ve potasyum (^{40}K) gibi radyoaktif çekirdeklerin ve onların ürün çekirdeklerinin oluşturduğu doğal radyasyon nedeniyle zaman içinde ışınlamaya maruz kalırlar. Bu doğal ışınlama maddede atomik ve elektronik kusurlar oluşturur. Ayrıca serbest çiftlenimsiz elektronlar üretir ki bu elektronlardan bazıları madde içindeki kusurların yanı sıra maddeye giren safsızlıklar tarafından tuzaklanabilir. Bu kusurlar oldukça kararlıdır ve zamanla birikir.

ESR yaş tayini metodu bir maddenin içinde ya da çevresinde bulunan radyoaktif elementlerin yaydığı ışınların etkisiyle oluşan paramanyetik kusurların zamanla birikimine dayanmaktadır. ESR sinyalinin şiddeti, çiftlenimsiz elektron yoğunluğuyla bir diğer deyişle kusurların yoğunluğuyla orantılıdır. ESR yaş tayini metodunda kusur oluşumu laboratuarda yapay ışınlama ile devam ettirilir ve geçmişte örneğin soğurduğu toplam doz (eşdeğer doz) miktarı bulunur. Örneğin bulunduğu bölgede yıllık radyasyon doz oranı biliniyorsa ESR sinyal şiddeti yardımıyla belirlenen eşdeğer doz, incelenen örneğin tarihlendirilmesinde kullanılabilir. Yani ESR sinyal şiddeti örneğin yaşıyla doğrudan ilişkilidir (Ikeya 1993; Grün 1989).

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS); katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin miktarını hızlı, hassas ve doğru biçimde ölçülmesine olanak

sağlayan bir analiz tekniğidir. ICP-MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı örneklerde 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde (nanogram-pikogram/litre) hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. ICP-MS ile tek bir örnek içindeki 35 kadar elementin analizi üç dakika kadar kısa bir sürede ölçülebilir. ICP-MS, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı analitik bir tekniktir. İyonlar kütle spektrometrede kütle/yük oranına göre ayrılırlar ve detektör tarafından ölçülürler (www.selcuk.edu.tr).

Bu tez çalışmasında arkeolojik seramik örnekleri (çanak-çömlek) ESR ve ICP-MS yöntemiyle incelenmiştir. Örneklerin alındığı Kumyer Mevkii; Muğla ili, Yatağan ilçesi, Yeşilbağcılar Beldesi yakınlarındaki Türkiye Kömür İşletmeleri çalışma sahası içerisinde yer alan Tunç Çağı'na ait olduğu düşünülen (M.Ö.3000-1200) bir Nekropol (mezar) alanıdır. Burada 2009 yılı süresince yapılan kazı çalışmaları sonucunda çok sayıda Pytos mezar bulunmuş, mezarlardan pişmiş toprak eserler çıkarılmıştır. Kumyer Mevkii seramikleri *Kumyer1*, *Kumyer2*, *Kumyer3* ve *Kumyer4* olarak toprak örneği ise *Kumyer Mevkii toprak örneği* olarak etiketlenmiştir. Tüm örneklerin elementel analizi ICP-MS tekniğiyle yapılmış, atomlar ppm düzeyinde belirlenmiştir. Kumyer1 örneği ESR tekniği ile incelenmiş, yapısında bulunan paramanyetik merkezler tespit edilmiş ve bu merkezlerin ESR yaş tayinine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca bu bölgedeki seramik örnekleri için ESR yaş tayinine en uygun örnek hazırlama metodu belirlenmiştir.

Bu tez çalışması içinde yer alan "Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerinde ESR yaş tayini için en uygun örnek hazırlama metodunun belirlenmesi" kısmı 2013 yılında Isparta/Eğirdir de gerçekleştirilen "Lumidoz7" sempozyumunda, "Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerin ICP-MS ile analizi" kısmı ise 2013 yılında Selçuk Üniversitesi Konya'da gerçekleştirilen "ESR Spektroskopi Tekniğinin Çeşitli Uygulama Alanları" çalıştayında sunulmuştur.

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü ile ortak bilimsel işbirliği altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca "Kumyer Mevkii Arkeolojik Seramik Eserlerin LA-ICP-MS ve ESR ile Yaş Tayini ve Arkeolojik Değerlendirilmesi" başlıklı ve 212T216 numaralı TUBİTAK projesiyle desteklenmiştir.

2. ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)

ESR; manyetik alan içindeki çiftlenimsiz elektron spinlerine sahip sistemler tarafından mikrodalga gücünün rezonans soğurumunu inceleyen fiziksel bir metottur. İlk olarak 1944 yılında Rus fizikçi Zavoisky keşfetmiş ve tuzlardaki geçiş metal iyonlarını incelemiştir. Zavoisky, Şekil 2.1 de gösterilen kendisinin yaptığı ESR spektrometresiyle $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzunda 133 MHz frekansı ve 4.76 mT manyetik alanında rezonans gözlemleyerek spektroskopik yarılma çarpanını (g), yaklaşık 2 değerinde ölçmüştür (Zavoisky 1945). 1946 yılında Purcell ve ark. (Purcell ve ark. 1946) ve Bloch ve ark. (Bloch ve ark. 1946a, 1946b) çekirdek spinleri tarafından radyo dalgası soğurumunu keşfetmiş ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) adıyla bilinen benzer bir metot geliştirmişlerdir. II. Dünya savaşından sonra 1950' lerde ESR, mikrodalga ve katıhal elektroniğindeki ilerlemeleri kullanarak gelişmiş ve paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak için kullanılmıştır (Bleaney ve Stevens 1953, Weissman ve ark. 1953, Berthet 1956, Bagguley ve Owen 1957). ESR, elektromanyetik radyasyonun organik, inorganik ve biyolojik yapılar üzerinde oluşturduğu radikal özelliklerini ve konsantrasyonunu tespit etmek için çok önemlidir.



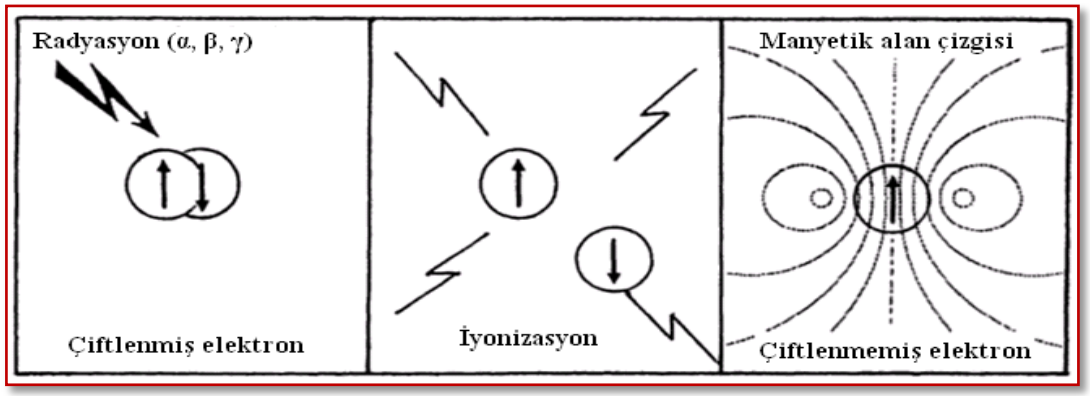
Şekil 2.1. Y.K. Zavoisky' nin yaptığı ilk ESR spektrometresi

2.1. Elektron Spinleri ve Kusurlar

Klasik olarak elektron, negatif yüklü dönen bir küre gibi düşünülebilir. Böylece elektron spini küçük bir magnete eşdeğer tanımlanabilir. Küçük elektron spin

magnetleri Şekil 2.2(a) da gösterildiği gibi atom ve moleküllerde manyetik nötr çiftler oluştururlar. Çoğu maddede elektron spin çiftlenimlerinin nötrleştirici etkisi nedeniyle net manyetik moment sıfırdır. Triplet durumdaki atomlar ve moleküller, geçiş metal iyonları ve nadir toprak iyonları gibi paralel spinlere sahip bazı özel atom ve iyonlar istisnadır.

Doğal ve yapay radyasyon, Şekil 2.2(b) de gösterildiği gibi çiftlenmiş elektronu koparark atomlar ve molekülleri iyonize eder. İyonlaşmış elektron diğer bazı atomlar tarafından tuzaklandığı zaman, elektron fazlalığı ve elektron eksikliği olan atomları oluşturur ki bunların her ikisi de çiftlenimsiz elektrona sahiptir ve sırasıyla "*tuzaklanmış elektron merkezi*" ve "*tuzaklanmış hol merkezi*" olarak adlandırılırlar ve artık çiftlenimsiz elektron nedeniyle net bir manyetik momente sahip olurlar. Çiftlenimsiz elektron Şekil 2.2(c) de gösterildiği gibi küçük bir magnet olarak tanımlanabilir. Çiftlenimsiz spinler, manyetik alan yönüne paralel dizilme ve mıknatıslanma eğilimi gösterirler. Bu yüzden, "elektron paramanyetizması" terimi maddedeki çiftlenimsiz elektronlardan kaynaklanan manyetik özellikler için kullanılır. Çiftlenimsiz elektronlar dış manyetik alan altında "*Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)*" veya "*Elektron Spin Rezonans (ESR)*" olarak adlandırılan mikrodalga soğurma spektroskopisi ile tespit edilebilir.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 2.2 (a) Radyasyon ve manyetik olmayan çiftlenmiş elektronlar **(b)** İyonizasyon **(c)** manyetik alan içinde çiftlenimsiz elektron

2.2. ESR'nin Temel Prensipleri

Spin yönelimleri rastgele olan elektronlar durgun bir dış manyetik alan içine yerleştirildiklerinde, ya dış manyetik alan yönünde ya da zıt yönde yönelirler. Bu iki durumun enerjisi farklıdır ve sırasıyla "spin yukarı" ve "spin aşağı" durumları olarak

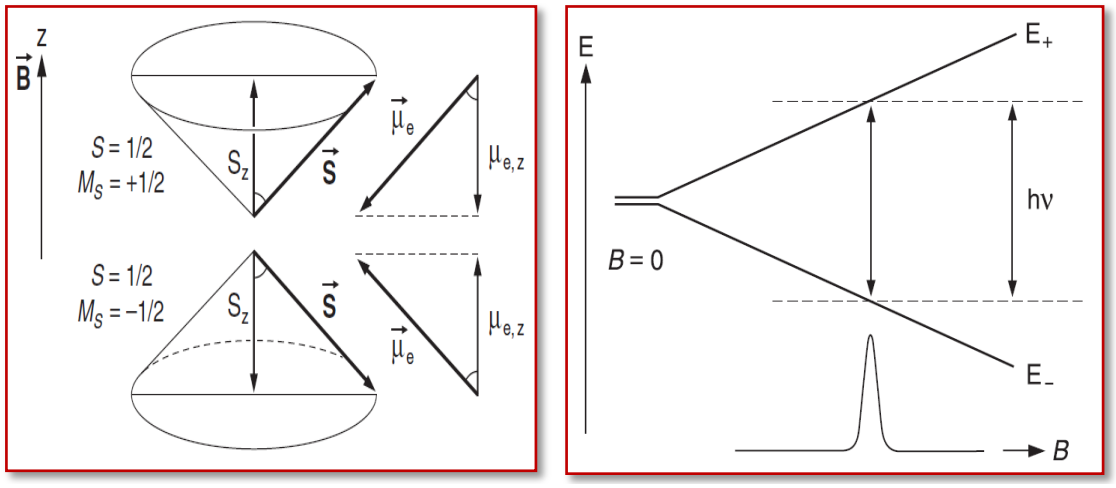
adlandırılır. Çiftlenimsiz elektronun manyetik özellikleri aşağıdaki parametrelerle ifade edilir.

- spin açısal momentumu ve büyüklüğü, $\vec{S} : \left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ ($\hbar$: Planck sabiti)
- spin kuantum sayısı, $s : s = 1/2$ (elektron için)
- spin manyetik kuantum sayısı, $M_s : M_s = +1/2 \; ve \; M_s = -1/2$
- Bohr manyetonu, β : elektron spini için küçük bir magnetin temel birimi
- elektron manyetik momenti: $\vec{\mu}_e : \vec{\mu}_e = -g\beta\vec{S}$
- spektroskopik yarılma çarpanı, $g : g = 2.0023$ (serbest elektron için)

B dış manyetik alanı altında farklı spin durumlarına karşılık gelen enerjideki yarılmaya "Zeeman etkisi" denir. Bu enerji elektronun manyetik momentine ($g\beta M_s$) ve manyetik alana ($\vec{B}$) bağlıdır. Zeeman enerjisi, $E_z = \vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$;

$$E_z = g\beta B M_s \qquad (2.1)$$

Burada manyetik alan birimi (B); Tesla (T; 1T=10^4 gauss) veya mT (1mT=10 gauss) olarak tanımlanır. Elektronun enerji seviyeleri Şekil 2.3 de verildiği gibi $s = 1/2$ için $M_s = 1/2$ ve $M_s = -1/2$ değerlerine karşılık gelecek biçimde yarılır.



(a) **(b)**

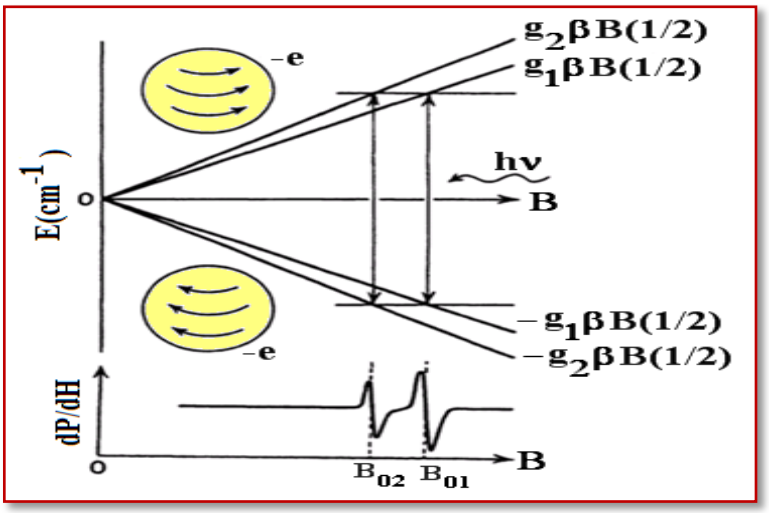
Şekil 2.3. Dış manyetik alanda **(a)** elektron spini **(b)** Zeeman yarılması

Elektron spinlerinin yönelimi, iki seviye arasındaki enerji farkı ($\Delta E_Z = g\beta H$) elektromanyetik dalganın ($h\upsilon$) enerjisine eşit olduğu zaman soğurulan mikrodalga gücü tarafından değiştirilir. Bu duruma $g\beta B_o = h\upsilon$ Rezonans koşulu denir.

2.3. g Faktörü

Spektroskopik yarılma faktörü, çok önemli bir parametredir çünkü farklı çevrelerdeki çiftlenmemiş elektronlar faklı g faktörlerine sahiptir. Bu durum farklı manyetik alan değerlerinde farklı merkezlere ait ESR sinyallerinin ortaya çıkmasına neden olur. Spektroskopik yarılma faktörü paramanyetik merkezin parmak izi gibidir, paramanyetik merkezin enerji seviyeleri, moleküller arasındaki etkileşme, yerel simetri, moleküler dağılım ve komşu atomların yeri ve yapısı gibi çok önemli bilgiler içerir.

Farklı çevrelerde bulunan iki elektron spini farklı g $(g_1 \, ve \, g_2)$ faktörlerine sahiptir ve enerji diyagramı Şekil 2.4 de verilmiştir. Her bir elektron spini için Zeeman enerjisi farklıdır ve mikrodalga frekansı ESR spektrometrelerinde sabit alındığı için rezonans, B_{01} ve B_{02} olarak verilen iki farklı manyetik alan değerinde gözlenir.



Şekil 2.4. İki farklı çevreye sahip elektron spini için enerji seviyeleri

Paramanyetik merkezin g faktörü Denklem 2.2 de verildiği gibi rezonans şartı kullanılarak bulunur.

$$g = (h/\beta)(v/B) = 71.455x(v/B) \qquad (2.2)$$

Bu ifadede mikrodalga frekansı v; GHz ve manyetik alan B; mT birimindedir. Bilinmeyen sinyalin g faktörü bilinen bir standart örnek kullanılarak bulunur. Eğer standart örneğe ait sinyalin rezonansı g_1 değeriyle B_{01} manyetik alanında ve bilinmeyen sinyalin rezonansı g_2 değeriyle B_{02} manyetik alanında gözleniyorsa rezonans şartı kullanılarak bilinmeyen sinyalin g_2 değeri hesaplanabilir.

$$g_1 B_{01} = g_2 B_{02} = (h\nu/\beta) \quad (2.3)$$

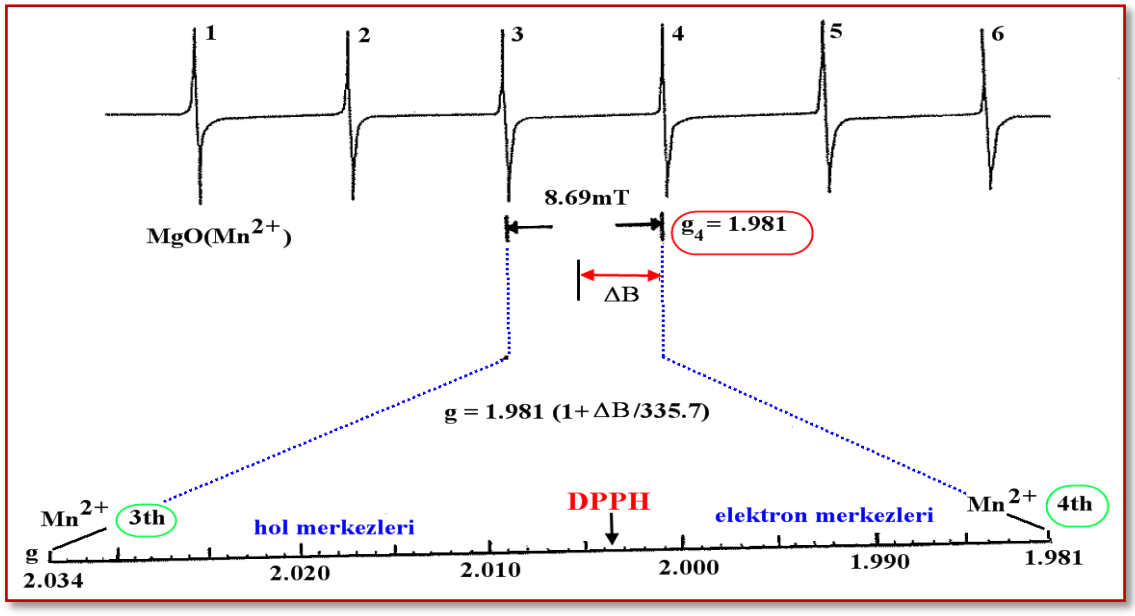
$$g_2 = g_1\, B_{01}/B_{02} = g_1\, [B_{01}/(B_{01} - \Delta B)] \quad (2.4)$$

$$g_2 = g_1/(1 - \Delta B/B_{01}) \quad (2.5)$$

Burada $\Delta B = B_{01} - B_{02}$ olarak alınmıştır. Genellikle, rezonans alanı (B_0); $\nu = 9.4$ GHz için 340 mT civarında gözlemlenir. Çoğunlukla *Diphenyl-picryl-hydrazyl* (DPPH) molekülü standart örnek olarak kullanılır çünkü $g = 2.0036$ değerine sahip kararlı bir radikaldir. Bazı çalışmalarda ise *peroxyamine disulfonate* ($g = 2.00537$), *tetracyanoxy methane* ($g = 2.0026$) ve *tanol* ($g = 2.0055$) molekülleri standart örnek olarak kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında kullandığımız JEOL marka ESR spektrometrelerinde ise standart örnek olarak $MgO(Mn)$ molekülü kullanılmaktadır. MgO' daki Mn^{2+} iyonunun ESR spektrumu Şekil 2.5 de verilmiştir. Çekirdek spini $5/2$ olan Mn^{2+}'nin 6 tane aşırı ince yapı çizgisi vardır ve bunlardan üçüncü ve dördüncü pikin g değerleri sırasıyla $g = 2.034$ ve $g = 1.981$ olarak verilmektedir. X-band frekansında üçüncü ve dördüncü pik arasındaki ayrılma 8.69 mT olarak ölçülmüştür ve ΔB değeri sinyallerin bağıl pozisyonundan belirlenebilir. Böylece, dördüncü pikten ΔB kadar ayrılmış pikin g değeri Denklem 2.5 kullanılarak Denklem 2.6 da verildiği gibi bulunabilir.

$$g = 1.981\, B_0/(B_0 - \Delta B) \cong 1.981(1 + \Delta B/B_0) \quad (2.6)$$



Şekil 2.5. Standart olarak kullanılan $MgO(Mn)$ molekülünün ESR spektrumu

Denklem 2.6 kullanılarak Mn^{2+}' nın üçüncü ve dördüncü piki arasında gözlenen ESR sinyalinin g değeri 0.0002 doğrulukla bulunabilir. g faktörleri genellikle 2.0 civarındadır ve sıklıkla $0.0002{\sim}0.0005$ hata payı oranında dördüncü ondalık basamağa kadar belirlenebilir. Relativistik düzeltmelere bağlı olarak serbest elektronun $g_e = 2.0023$ (klasik olarak bulunan 2.0000 yerine) değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektron fazlalığı olan radikal (*elektron merkezi*) g_e' den daha küçük ($g < g_e$) g faktörüne sahiptir. Elektron eksikliği olan radikal (*hol merkezi*) g_e' den daha büyük ($g > g_e$) g değerine sahiptir ve hol merkezine ait sinyal serbest elektrondan daha küçük manyetik alan değerinde gözlenir.

g faktörünün serbest elektron değerinden kayması atomik orbitaldeki elektronun spin-orbit etkileşmesi (λLS) ve elektronun diğer orbitallerde bulunma olasılığı ile ilgilidir. Burada λ spin-orbit etkileşme sabiti ve $\vec{L}$ ilgili atomun yörünge açısal momentumudur.

Manyetik alanın yönelimi değiştiği zaman kristal malzemelerdeki elektron veya hol merkezleri için g faktörleri değişiklik gösterir. Anizotropik sistemlerde g tensörel bir niceliktir. Bu tensörün esas eksen bileşenlerini g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} ile gösterirsek;

$$g_{izo} = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3 \tag{2.7}$$

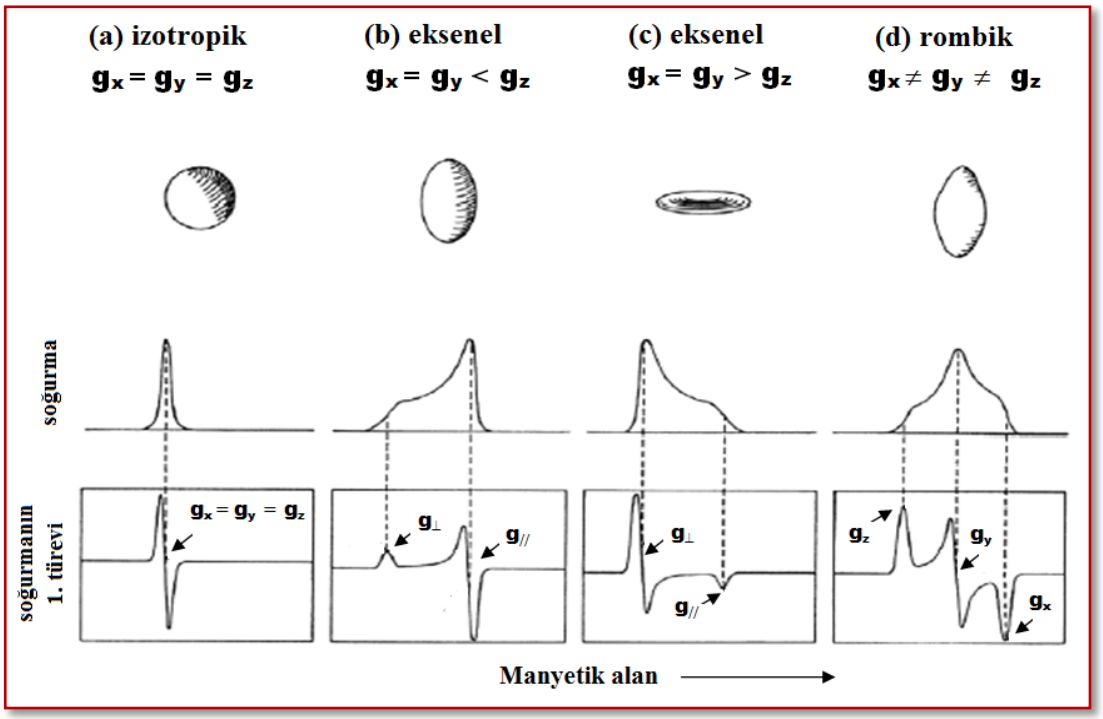
$$g_{anizo(x)} = g_{xx} - g_{izo} \tag{2.8}$$

$$g_{anizo(y)} = g_{yy} - g_{izo} \tag{2.9}$$

$$g_{anizo(z)} = g_{zz} - g_{izo} \tag{2.10}$$

g tensörü; izotropik, g_{izo}, ve aniotropik, g_{anizo}, olarak iki bileşene ayrılır. Ortorombik simetri durumu için g faktörü g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} bileşenlerinden oluşur. Bu simetride izotropik g değeri Denklem 2.7 deki $g_{izo} = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3$ kullanılarak hesaplanır. Eksenel simetri durumu için, g faktörü $g_{//}$ ve $g_{\perp}$ ile tanımlanarak, $g_{//} = g_{zz}$ ve $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ alınır. Eksenel simetri durumunda izotropik g değeri $g_{izo} = (g_{//} + 2g_{\perp})/3$ ifadesiyle hesaplanır. Kübik simetri durumunda ise tüm yönelimlerde aynı g değeri ölçülür ve izotropik g değeri $g_{izo} = g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ biçimindedir.

Yalnızca Zeeman yarılması olduğu zaman izotropik (kübik), eksenel ve rombik simetri durumunda toz örneklerden elde edilen ESR spektrumları Şekil 2.6 da verilmiştir.



Şekil 2.6. Toz örneklerde farklı simetrilere sahip paramanyetik merkezler için ESR spektrumları

2.4. Aşırı İnce Yapı Yarılması

Çekirdek spini sıfırdan farklı olan çekirdek, elektronun bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturur. Elektron spin manyetik momenti ile çekirdeğin oluşturduğu bu manyetik alanın etkileşmesine aşırı ince yapı etkileşmesi denir.

Aşırı ince yapı etkileşmesi; Fermi kontakt etkileşmesi (izotropik) ve dipol-dipol etkileşmesi olarak iki kısımda incelenir. Eğer elektron s dışı p, d, f.. gibi orbitallerde bulunuyorsa etkileşme anizotropik yani manyetik alanla olan yönelime bağlıdır ve dipol-dipol etkileşmesi olarak bilinir. Eğer elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı sıfırdan farklı ise; s atomik orbitalinde veya s tipi (küresel simetrik) bir molekül orbitalinde bulunuyorsa etkileşme izotropik yani manyetik alanla olan yönelimden bağımsızdır ve Fermi kontakt etkileşmesi adını alır. Genel olarak bir yapıda gözlenen aşırı ince yapı etkileşmesi hem izotropik hem de anizotropik kısımları içerir.

Aşırı ince yapı sabiti Denklem 2.11 de verildiği gibidir (Ikeya 1993).

$$A = A_s + A_p(3cos^2\theta - 1) \qquad (2.11)$$

Burada A_s ve A_p sırasıyla izotropik ve anizotropik aşırı ince yapı yarılma sabitleridir. θ ise p orbital ekseni ile manyetik alan yönelimi arasındaki açıdır. Sırasıyla $\theta = 0^o$ ve $\theta = 90^o$ için $A_{//} = A_s + 2A_p$ ve $A_\perp = A_s - A_p$ olarak verilir.

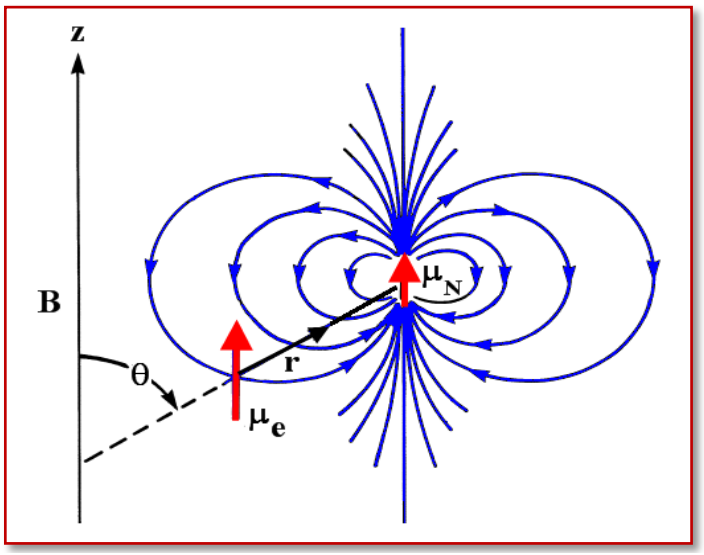
Fiziksel olarak, A_s değeri elektron bulutunun $\mu_N = g_N \beta_N I$ manyetik momentine sahip bir çekirdek üzerinde bulunma olasılığı ile ilişkilidir. Bu ifadede g_N ve β_N sırasıyla çekirdeğin g faktörü ve Bohr magnetonu ve I; çekirdek spin kuantum sayısıdır. İzotropik A_s; Fermi kontakt etkileşimi ve A_p ise elektron spini ve çekirdek spini arasındaki dipol-dipol etkileşmesidir. Bu aşırı ince yapı sabitleri;

$$A_s = (2\pi/3) g_N \beta_N |\phi(0)|^2 \tag{2.12}$$

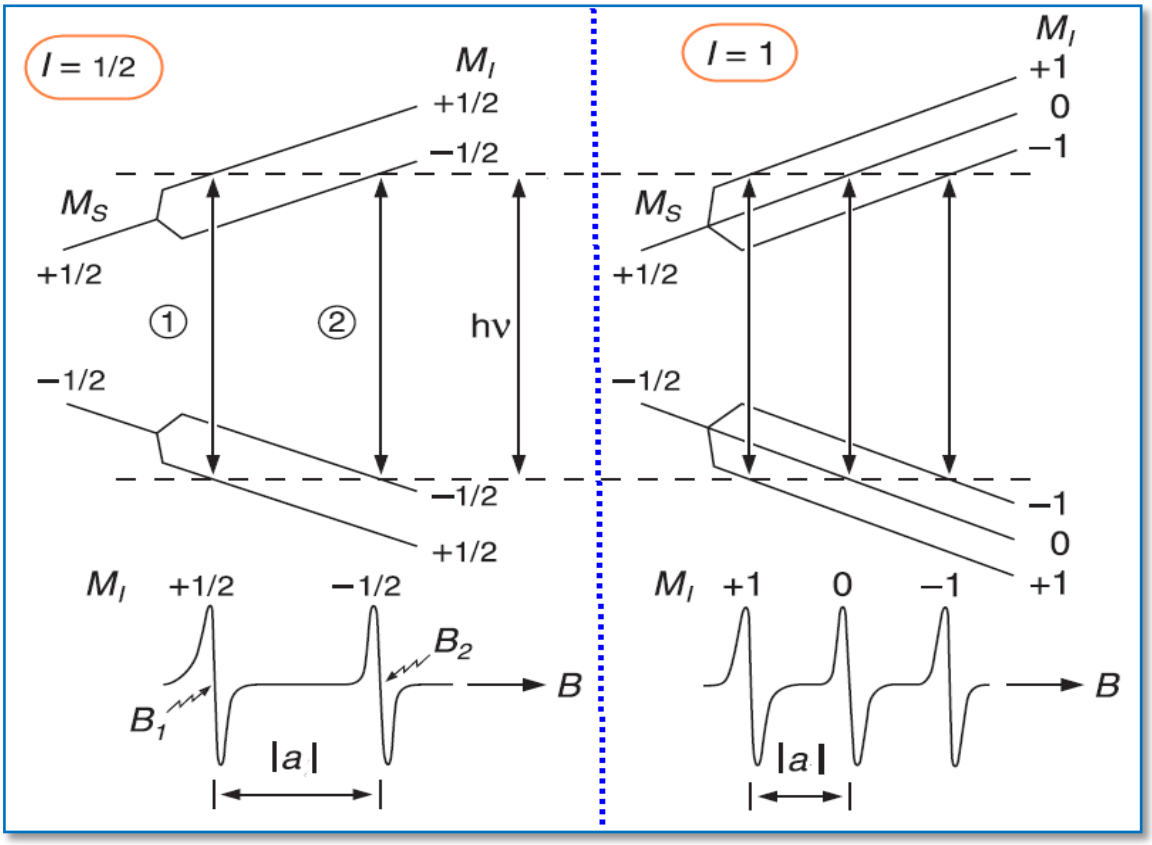
$$A_p = (2/5) g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle \langle 3cos^2\theta - 1 \rangle \tag{2.13}$$

olarak verilir. Burada $\phi(0)$ çekirdek üzerinde elektronun dalga fonksiyonu ve r çekirdeğe göre elektronun konumudur.

Şekil 2.7 de aşırı ince yapı etkileşmesinin diyagramı ve Şekil 2.8 de $I = 1/2$ ve $I = 1$ çekirdek spinlerine sahip çekirdekler için aşırı ince yapı etkileşmesi nedeniyle enerji seviyelerinde gözlenen yarılmalar ve bu seviyeler arasındaki geçişlere karşı gelen ESR spektrumları verilmiştir. Tablo 2.1 de ise bazı elementlerin doğada bulunma yüzdeleri, çekirdek spinleri ve izotropik-anizotropik aşırı ince yapı sabitleri verilmiştir. Bu tabloda A_s ve A_p ile verilen aşırı ince yapı değerleri sırasıyla elektronun tümüyle s orbitalinde ve tümüyle p orbitalinde olduğu duruma karşılık gelmektedir.



Şekil 2.7. Aşırı ince yapı etkileşmesi diyagramı

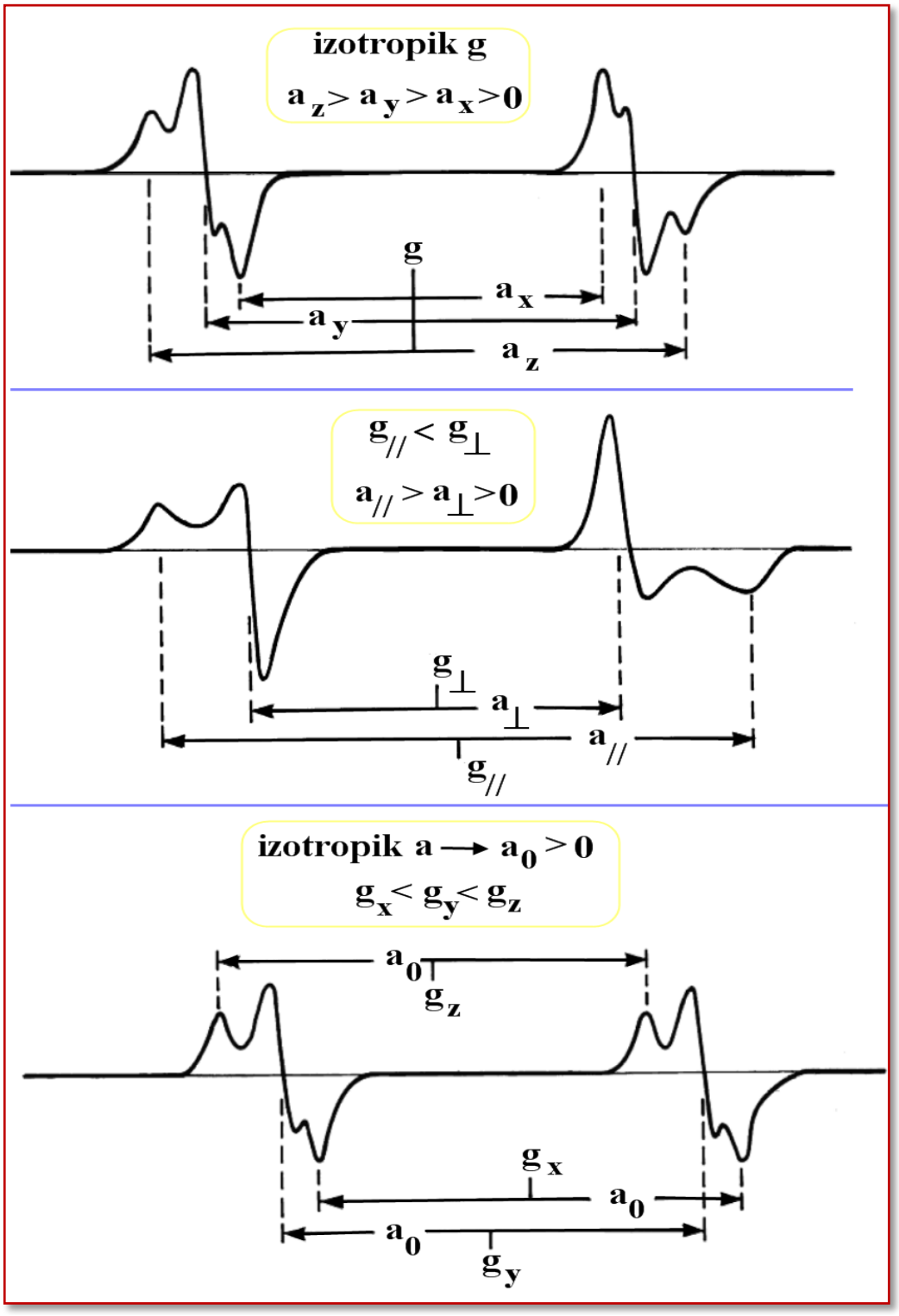


Şekil 2.8. $I = 1/2$ ve $I = 1$ için aşırı ince yapı etkileşmesi ve ESR spektrumları

Tablo 2.1. Bazı elementlerin aşırı ince yapı sabitleri

Çekirdek	Bulunma (%)	Spin I ($\hbar$)	A_s (mT)	A_p (mT)
^{10}B	19.9	3	24.0	1.27
^{11}B	80.1	3/2	72.0	3.79
^{13}C	1.10	1/2	111.0	6.48
^{14}N	99.634	1	55.0	3.41
^{15}N	0.366	1/2	77.1	4.79
^{17}O	0.038	5/2	160.0	10.26
^{19}F	100	1/2	1720.0	108.1
^{29}Si	4.67	1/2	121.8	3.08
^{31}P	100	1/2	363.0	20.48
^{33}S	0.75	3/2	97.0	5.63
^{35}Cl	75.77	3/2	166.5	10.02
^{37}Cl	24.23	3/2	138.5	8.34

Aşırı ince yapı yarılmasına sahip toz örneklerde radikalin sahip olduğu simetriye bağlı olarak a ve g nin farklı büyüklükleri nedeniyle ESR spektrum deseni farklı şekillerde karşımıza çıkacaktır. Şekil 2.9 da çekirdek spin kuantum sayısı $I = 1/2$ olan durum için farklı şekillerdeki ESR spektrum desenleri verilmiştir.



Şekil 2.9. Toz örneklerde $I = 1/2$ çekirdek spini için aşırı ince yapı yarılması

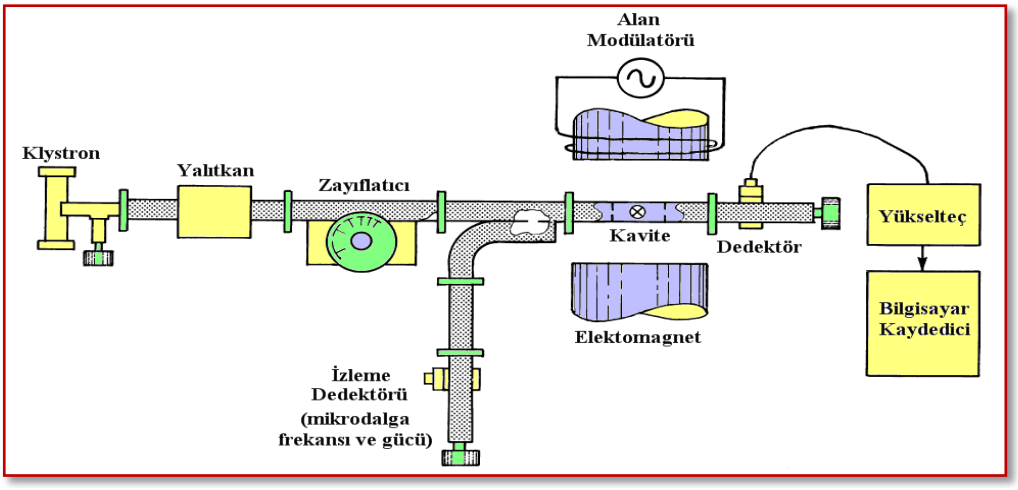
2.5. ESR Spektrometresi

ESR spektrometresi $h\upsilon = g\beta B$ rezonans koşulunu sağlayacak biçimdedir. ESR spektrometrelerinde teknik nedenlerden dolayı rezonans koşulunu sağlayabilmek için mikrodalga frekansı sabit tutularak manyetik alan taraması yapılır. $g = 2.0$ değerine sahip elektron spinleri için υ mikrodalga frekans band aralıkları $H_0 = 300{\sim}1000\,mT$ için Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2. Mikrodalga frekans bantları ve özellikleri

Bant	Dalga boyu (cm)	υ (GHz)	B_0(mT)
L bandı	20.0	1.5	53.5
S bandı	9.4	3.2	114
X bandı	3.2	9.5	339
K bandı	1.2	25	892
Q bandı	0.86	35	1250

ESR spektrometresinin blok diyagramı Şekil 2.10 da verilmiştir. Elektromanyetik dalga kaynağı (*Gunn diyotu*) ve algılayıcı; mikrodalga köprüsü adı verilen kutu içindedir. İncelenecek örnek mikrodalga kavitesine paramanyetik olmayan kuvars veya payreks tüplerle ya da uzun bir teflon çubuğa yapıştırılmak suretiyle yerleştirilir. Kavitenin merkezinde manyetik alan en büyük elektrik alan ise sıfır değerini alır. Bir de kasa vardır, kasada; spektrum üzerinde işlemler yapılır, elektronik kontrolü sağlayan parçalar ve bilgisayar vardır. Bilgisayar, verilerin analizi için de kullanılır.



Şekil 2.10. ESR spektrometresinin blok diyagramı

ESR ölçümleri için kullandığımız JEOL JES-FA300 ESR spektrometresinin özellikleri aşağıdaki gibidir ve Şekil 2.11 de verilmektedir.

- *Frekans:* 8.75-9.65 GHz (X-band)
- *Duyarlılık:* 7×10^{9} spin / 0.1 mT
- *Çözünürlük:* 2.35 $x10^{-6}$ T veya daha iyi
- *Mod:* TE_{011} silindirik
- *Q*(kalite çarpanı)*:* 18.000 veya üzeri
- *Manyetik alan modülasyon genliği:* 0.0002-2 mT (100 kHz)
- 0.0002-1 mT (50 kHz)
- 0.0002-0.2 mT (25 kHz)
- *Manyetik alan tarama genişliği:* 0 – (± 500 mT)
- *Manyetik alan tarama zamanı:* 0.1 s – 12 saat
- Manyetik alan değişim *aralığı:* -10 – 1400 mT

Kapalı devre su soğutma sistemi ile çalışan bu spektrometre sıvı azot sıcaklığında ölçüm yapılmasına olanak sağlayan sıcaklık kontrol ünitesine sahiptir.



Şekil 2.11. Selçuk Ünv. İLTEK de bulunan JEOL JESFa-300 ESR spektrometresi

3. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectorometry)

3.1. ICP-MS Tanımı ve Tarihçesi

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) ilk kez 1960 yılında Reed tarafından geliştirilmiştir (Reed 1961). Spektrokimyasal analiz için ise ilk kez Greenfield ve ark. tarafından kullanılmıştır (Greenfield ve ark. 1964). Lazer Ablasyon-İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (LA-ICP-MS), birçok element için yüksek duyarlılık, seçicilik, doğruluk ve kesinliğiyle önemli tekniklerden biri olarak 1980'lerin başından beri gelişmektedir. Lazer ablasyon ilk kez 1985 yılında Alan Gray tarafından indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile kullanılmıştır (Gray 1985).

ICP-MS arkeolojik nesnelerin; eski kurşun kozmetik renklendiricileri (Ghazi 1994), bronz ya da bakır döküm eşyaları (Angelini ve ark. 1993) gibi kurşun izotop çalışmaları için kullanılmıştır. LA-ICP-MS modern bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Rashad ve ark. 2009). Özellikle; jeoloji ve mineraloji (Becker ve ark. 2000), çevre ve biyolojik araştırma (Simonetti ve ark. 2005; Jefffries ve ark. 1998), malzeme araştırmaları (Ghazi ve ark. 1996) ve yalıtkan maddelerdeki uzun ömürlü radyo-nüklitlerin belirlenmesinde (Zahran ve ark. 2003) kullanılmaktadır.

ICP-MS tekniğinin temel ilkesi, atomik kütleye dayanan elementel analizdir. İncelecek element farklı atom kütlelerine sahip atomlara veya izotoplara sahip olsa dahi, elementin izotop bileşimleri belirlenebilir ve kolayca çalışılabilir (Coplen ve ark. 2002; Bohlke ve ark. 2005). ICP-MS, analitik avantajlarına ek olarak;

- Herhangi bir örnek tane boyuna gerek olmaması
- Örnek verimliliğinin artması
- Spektral gürültünün azalması

gibi avantajlar sunar (Mokgalaka ve ark. 2010). Günümüzde ICP-MS tekniği; dakikalar içinde gerçek multi-element tayini yapabilme kapasitesine sahip en güçlü multi-element analitik tekniği olarak kabul edilmektedir. Yaklaşık 30 yıl önce ilk ICP-MS kütle spektrumları yayınlandığından bu yana, satılan ticari ICP-MS cihaz sayısı dünya çapında 5000'in üzerindedir (Houk ve ark. 1980; Gray 1993).

Küçük tespit limitleri ve multi-element kabiliyeti ile ICP-MS; çevre, tıp, biyoloji, endüstri ve arkeolojide geniş bir uygulama yelpazesine sahip cazip bir seçenek haline gelmiştir. Şekil 3.1 de ICP-MS cihazı verilmiştir.



Şekil 3.1. ICP-MS cihazı

Analitik bir cihaz olarak ICP-MS iki üniteden oluşmaktadır: **1)** İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP), **2)** Kütle spektrometresi (MS) dir. Numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra MS' e gönderilir ve burada *kütle/yük* (m/Z_e) oranlarına göre ayrılıp ölçülür.

Bir ICP-MS cihazında esas olarak şu bölümler bulunmaktadır:

- Örnek gönderici sistem
- ICP
- Aktarıcı koniler (interface cones)
- İyon lens sistemi
- Kütle seçici (mass filter)
- Dedektör (electron multiplier tube)
- Vakum sistemi

ICP-MS tekniği; **1)** numunedeki elementlerin elektromanyetik indüksiyonla yüksek sıcaklığa ulaştırılan argon plazması tarafından iyonize edilmesi, **2)** bu iyonize elementlerin kütle spektrometresi tarafından ayrıştırılması (m/Z_e), **3)** bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir. Örnekteki tüm elementlerin derişimleri 1-2dk arasında değişen oldukça kısa bir sürede ölçülür.

Sıvı örnekler; "Çözelti ICP-MS" ile katı örnekler ise; çözeltiye alınarak "Çözelti ICP-MS" ya da doğrudan "Lazer Aşındırma ICP-MS" teknikleri ile ölçülebilirler. Tablo 3.1 de örnek türüne göre kullanılan yöntemler verilmiştir.

Tablo 3.1. ICP-MS Analiz Tekniği

Örnek Türü	Çözeltiye Alma İşlemi	ICP-MS Analiz Tekniği
Sıvı (Organik-İnorganik)	Gerekmez	Çözelti ICP-MS
Sıvı (Organik-İnorganik)	Mikro Dalga Fırını	Çözelti ICP-MS
Katı (Organik-İnorganik)	Öğütme > Sıcak Tabla	Çözelti ICP-MS
Katı (Organik-İnorganik)	Öğütme > Eritiş/Füzyon	Çözelti ICP-MS
Katı (Organik-İnorganik)	**Öğütme > Mikro Dalga Fırını**	**Çözelti ICP-MS**
Katı (Organik-İnorganik)	Gerekmez	Lazer Aşındırma ICP-MS

3.2. ICP-MS' nin Çalışma Mekanizması

Cihazın ICP bölümü, kuvarstan yapılmış standart bir hamlaç içermektedir. Hamlaç içinden geçen yüksek saflıkta argon gazı hamlacı çevreleyen dört sarımlık bakır bir bobin tarafından üretilen radyo frekansı ile elektromanyetik olarak indüklenmekte ve bu yolla argon gazı plazması oluşturulmaktadır. Ölçümü yapılacak örnek sıvıya ya da katı aerosol biçimindeki hamlaç içine püskürtülmektedir.

Yüksek sıcaklık altındaki örnekte önce (varsa) sıvı bileşen buharlaşmakta, katı partiküller eriyerek elementler bileşenlerine ayrışarak atomize edilmekte ve elementler atomların dış yörüngelerinden bir ya da iki elektron kaybederek iyonize olmaktadırlar. Cihazın hamlaçtan sonraki bölümü örnekleyici ve sıyırıcı koni bileşenlerini içermektedir. Örnekleyici ve sıyırıcı koniler merkezlerinden örnek geçişine izin veren 1mm çaplı birer delik içermektedir.

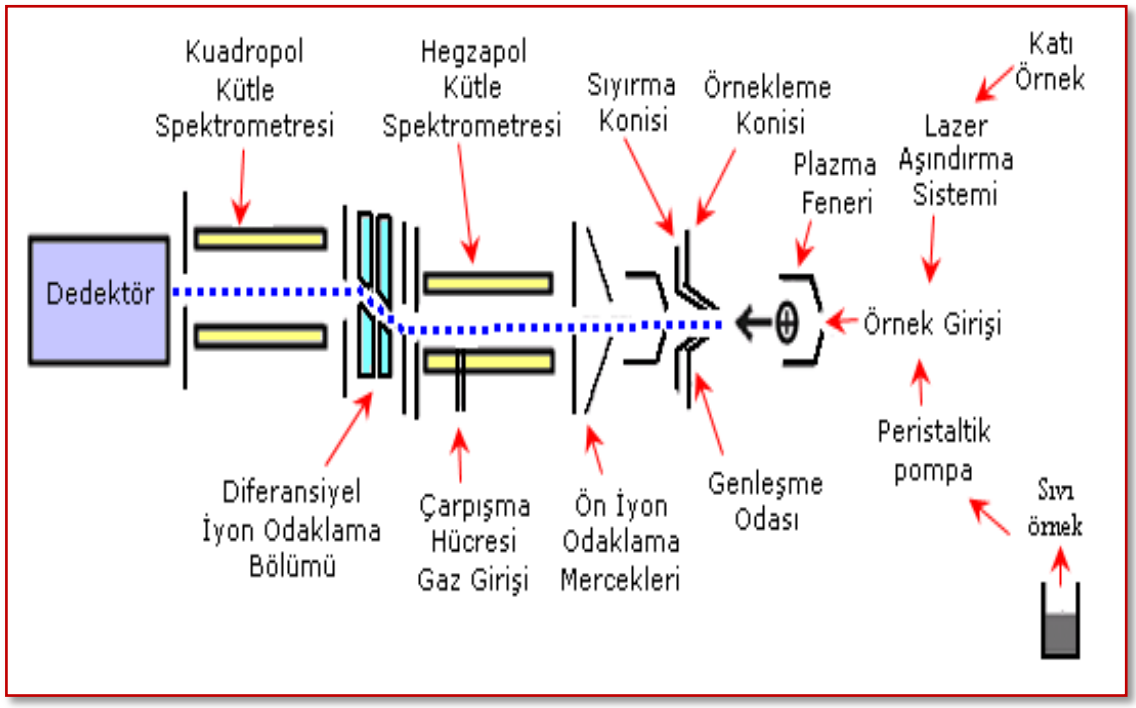
Sıyırıcının görevi, yalnızca ölçümde gerekli miktarda örneği ölçüm odasına almak, kalan bölümü vakum sistemi yoluyla ortamdan uzaklaştırmaktır. Ölçüm odasında sıyırıcı tarafından iyon mercekleri optikleri, diğer ucunda ise dedektör

bulunmaktadır. Bu iki bileşen arasında ise dört kutuplu (kuadropol) kütle saptırıcı yer almaktadır. Ölçüm odasına giren örnekler vakum altında dedektöre doğru sürüklenir.

İyon merceklerinin görevi, üretilen iyonize durumdaki elementleri kütle saptırıcısı merkezine yönlendirmektedir. Kütle saptırıcısı birbirine paralel olarak yerleştirilmiş, yatay konumlu dört adet çubuktan oluşmaktadır. Çubuklara uygulanan gerilim iyonize elementin kütle ayırıcı merkez hattı boyunca dedektöre yönlenmesini sağlamaktadır (Anbar, 2006).

Kuadropol kütle spektrometresinden alınan spektrumlar nitel ve nicel analizlerde kullanılmaktadır. Miktar tayini analizi için, iyon sayımının bir iç standart için iyon sayımına oranı ile derişim yoğunluk arasında çizilen bir kalibrasyon eğrisi aracılığıyla yapılmaktadır. Şekil 3.2 de ICP-MS sistem bileşenleri verilmiştir.

ICP-MS cihazı ile analizi yapılabilen elementler; Se, Fe, B, Ca, Mn, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Sb, Na, Co, Mg, Y, Hg, Al, Sn, Au, Ag, As, Ba, Bi, Cs, Ga, Hf, Mo, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr, La, P, Tl, K, Li, Be, Ge, Br, Ru, Rh, Pd, In, Te, I, Re, Os, Ir, Pt, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Th olarak sıralanabilir.



Şekil 3.2. ICP-MS sistem bileşenleri

4. ESR YAŞ TAYİNİ

4.1. ESR Yaş Tayini Tarihçesi

Radyasyon dozu, radyasyonla uyarılmış örgü kusurları veya paramanyetik merkezlerin ESR sinyal şiddetinden belirlenebilir. Doğal radyasyonla oluşturulmuş benzer paramanyetik merkezler arkeolojik ve jeolojik materyallerde zaman içinde birikir. Bu materyallerin radyasyon dozimetrisi kronoloji biliminde yaşı belirlemek için kullanılır (Ikeya 1993; Whitehead ve ark. 2002; Grün 2001; Ikeya 1985). ESR yaş tayini ve dozimetri, sinyal şiddetinin nicel ölçümü ile ilgilidir.

Radikalleri belirleyerek ESR ile yaş tayini ilk kez kömür örnekleri için (Ubersfeld ve ark. 1954) daha sonra yaşlı jeolojik materyaller için (Zeller ve ark. 1967; McMorris 1969) denenmiş ancak anlamlı bir yaş elde edilememiştir. ESR yaş tayininin ilk başarılı uygulaması, Japonya Akiyoshi Mağarasından sarkıt örnekler için gerçekleştirilmiştir (Ikeya 1975). Bu öncü çalışmanın ardından, bu alandaki çalışmalar hızlı bir gelişme sürecine girmiş kemiklere (Ikeya ve Miki 1980), kabuklar ve mercanlara (Ikeya ve Ohmura 1983), planktonik deniz hayvanlarına (Sato 1982) başarıyla uygulanmıştır. ESR tekniğini kullanarak ilk arkeolojik çalışmalar Mc Morris tarafından yapılmıştır (Mc Morris 1969, 1970). Arkeolojik diş minesinde yapılan ESR tarihlendirme çalışmaları sayesinde insanın biyolojik ve kültürel gelişimi hakkında bilgiler elde edilmiştir (Grün ve Stringer 1991; Rhodes ve Grün 1991; Rink 1997; Jonas 1997; Ikeya 1975, Wencka 2005). Arkeolojik seramikleri tarihlemek için rutin olarak kullanılan yöntem önceleri yalnızca Termoluminesans (TL) tarihleme yöntemidir (Aitken 1985). Fakat Maurer ve arkadaşları seramiklerin ESR ile tarihlenmesinin mümkün olduğunu göstermiştir (Maurer ve ark. 1981). Daha sonra Bartoll ve Ikeya'nın çalışmasıyla bu durum kesinlik kazanarak yaklaşık 5.000 yıllık arkeolojik seramiklerde ESR tarihleme yöntemiyle büyük bir başarı sağlanmıştır. Bartoll ve Ikeya arkeolojik seramiklerde doğal radyasyonun oluşturduğu Al ve Ti merkezlerini kullanarak ESR tarihleme çalışması yapmışlar ve elde ettikleri sonuçları TL yöntemiyle elde edilen sonuçlarla kıyaslayarak iyi bir uyum tespit etmişlerdir (Bartoll ve Ikeya 1997). Seramik SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 içeren ve bazen biraz karbonat içerebilen kilden oluşmuştur (Kaczynski ve Grabowska-Olszewska 1997). Seramik içerisinden kimyasal yollarla ayırt edilen kuvars içindeki aliminyum hol merkezine $[AlO_4]^o$ bağlı ESR sinyali ESR yaş tayini için çok kullanışlıdır ve birçok ESR grubu tarafından incelenmiştir (Toyoda

ve Falgueres 2003; Toyoda ve ark. 2000; Bartoll ve Ikeya 1997). Bu paramanyetik Al merkezi bir Si^{4+} iyonu yerine bir Al^{3+} iyonunun iyonize radyasyon etkisiyle komşu oksijenden koparılan bir elektron ile birlikte geçmesi olarak tanımlanır (Griffith ve ark. 1955; O'Brien 1955).

4.2. ESR Yaş Tayini Prensibi

İyonize radyasyon materyal içinde radikal ve kusurlar bırakan elektron ve holler üretir. Tuzaklanmış elektron ve hol merkezleri çoğu zaman paramanyetiktir ve ESR sinyali verirler. Radyasyonla indüklenmiş bu merkezlerin sinyal şiddeti spin yoğunluğu ile dolayısıyla radyasyon dozu ile orantılıdır ve çoğunlukla başlangıç aşamasında lineerdir.

Çevredeki veya madde içindeki radyoaktif elementlerden (^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K) veya onların ürün çekirdeklerinden kaynaklanan doğal radyasyon (α, β ve γ-ışınları) maddeyi iyonlaştırarak paramanyetik merkezler oluşturur. Bu merkezler genellikle zamanla birikir ve çok kararlıdır. ESR sinyal şiddeti doğal radyasyonun toplam dozu ile orantılıdır. Maddenin soğurduğu toplam doz (TD); yıllık radyasyon doz oranı (YD) ve maddenin oluşumundan veya spin yoğunluğunu sıfırlayan herhangi bir olaydan (sıfırlayıcı olay) bu yana geçen zamanla (T) çarpımıdır yani toplam doz; $TD[Gy] = YD[Gy]x\mathrm{T}[\frac{\mathrm{mGy}}{\mathrm{yıl}}]$ olarak yazılabilir (Grün 1989; Ikeya 1993; Rink 1997).

4.3. Eklemeli Doz Metodu ile Sinyal Şiddetinin Kalibrasyonu

Nicel ESR analizinde spinlerin sayısı standart örneğin sinyal şiddetiyle kıyaslanarak ya bağıl ya da mutlak olarak ölçülür. Eklemeli doz metodunda sinyal şiddetini kalibre etmek için yapay ışınlama kullanılır. Bu işlem, ESR yaş tayininde spin konsantrasyonundan gelecek duruma götüren bir zaman makinesi gibi çalışır.

Eklenmiş doz olarak bilinen Q(Gy); ^{60}Co ve ^{137}Cs kaynağından D'(kGy/saat) doz hızı ile t'(saat) zamanında ışınlamayı ifade eder. ESR sinyal şiddeti I; Denklem 4.1 de verildiği gibi Q ($Q = D't'$) soğurulmuş yapay ışınlama dozunun fonksiyonu olarak lineer bir şekilde artar.

$$I(Q) = I_0(1 + Q/D_E) \qquad (4.1)$$

Burada I_0 ve $I(Q)$ sırasıyla ışınlamadan önce ve sonra ölçülen ESR sinyal şiddetidir. Eşdeğer doz, D_E, en küçük kare fit yöntemini kullanarak data noktalarının sıfır ordinata lineer ekstrapolasyonu ile belirlenir.

Bazı hallerde büyüme eğrisi basit bir doyum eğrisine fit edilir (Grün ve MacDonald 1989). Genellikle yaşlı örneklerde karşımıza çıkan bu durumu ifade eden eşitlik Denklem 4.2 de verilmiştir.

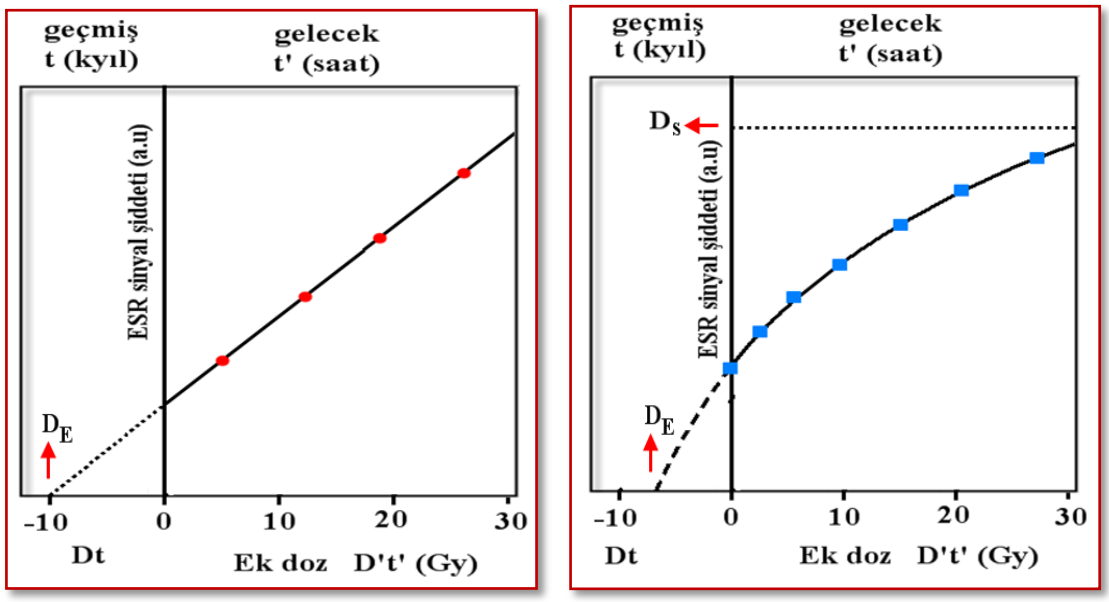
$$I(Q) = I_s(1 - \exp[-(Q + D_E)/D_S]) \qquad 4.2$$

Burada I_S satürasyon (doyum) durumunda ESR sinyal şiddeti ve D_S yapay ışınlamanın satürasyon dozudur. Şekil 4.1 de lineer ve üstel bağımlı durumlar için büyüme eğrileri verilmiştir.

Ölçülen Q radyasyon enerjisi; T(yıl) yaşı ile doğal radyasyon doz hızı D(mGy/yıl) değerlerinin çarpımı olan paleo-doz ile kıyaslanabilir olmalıdır. Eğer doğal radyasyon doz hızı D belirlenirse, ESR yaşı (kyıl) biriminde;

$$T_{ESR}[kyıl] = D_E[Gy]/D[\frac{mGy}{yıl}] \qquad (4.3)$$

olarak tanımlanır (Ikeya 1993).



Şekil 4.1. Doz ekleme yöntemi ile elde edilen lineer ve üstel bağımlı büyüme eğrileri

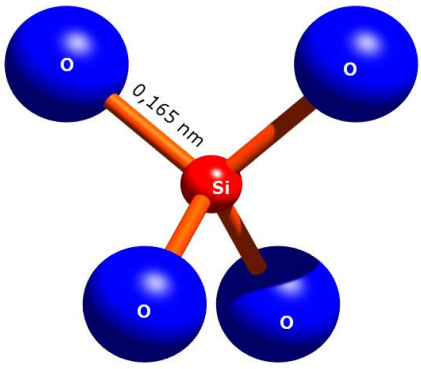
5. KUVARS MİNERALİ VE YAPISINDA BULUNAN BAZI PARAMANYETİK MERKEZLER

5.1. Kuvars Minerali

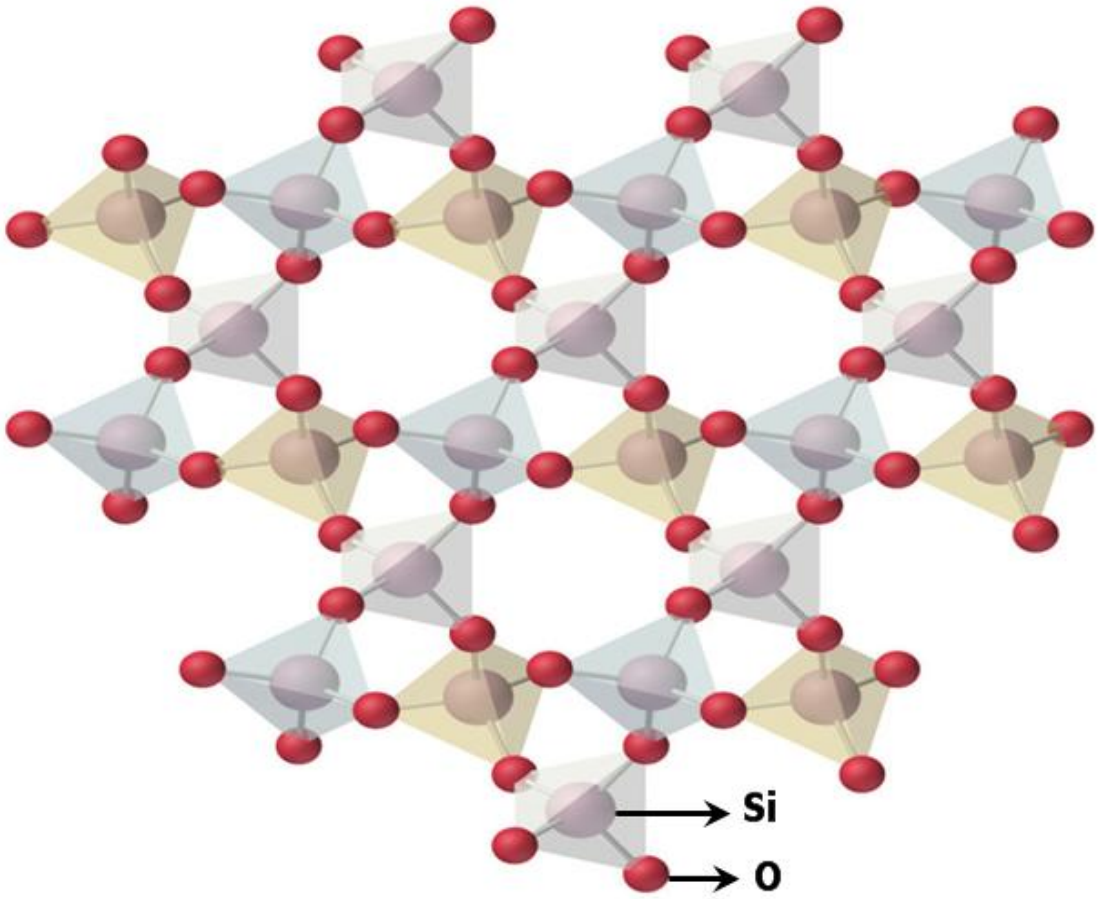
Silikat, tüm minerallerin %30' unu, yerkabuğunda var olan minerallerin %90' ını meydana getirmektedirler. Dolayısıyla, yerkabuğunda en bol bulunan iki element silisyum ve oksijendir. Silisyum dört oksijen atomu ile birleşerek tetrahedral yapıdaki SiO_4 oluşturur. Tetrahedron ya yalıtılmıştır ya da bir veya daha fazla oksijenle birleşerek bir, iki veya üç boyutlu ağı oluşturmuştur. Silikatın tipik bir türü silika (SiO_2) veya kuvarstır (Ikeya 1993).

Kuvars, oldukça saf silisyum dioksit (SiO_2) kristallerine verilen addır. Özgül ağırlığı 2,65 g/cm^3, kuvars mineraline metamorfik volkanik kayaç ve sedimentlerde çok rastlanmaktadır. Kuvars, doğada kristal ya da amorf (biçimsiz) halde bulunabilmektedir. Kuvars tek kristali genel olarak, tabanlarında birer piramit bulunan altı kenarlı ve altı yüzeyli prizmalar biçimindedir. İçindeki yabancı maddelerin cins ve miktarına göre, saydam, renkli, ya da yarı saydam durumdadır. Erime sıcaklığı 1713^{o}C dir. Jeolojik zaman boyunca basınç ve nemden etkilenmeyen kuvars, kimyasal tepkimelere karşı oldukça büyük direnç göstermektedir (Sayar 1960; Busch 1990).

Kuvarsta her bir oksijen atomu kristal formu içinde üç boyutlu ağı oluşturmak için iki Si atomu ile bağlanmıştır. Yani kuvars, Si atomunun sp^3 hibrit orbitaliyle O atomunun p orbitalinin tetrahedral biçimde yapılaşması ile oluşmaktadır. Her bir tetrahedral, dört O atomunu komşularıyla paylaşarak üç boyutta kuvars yapısını kurar. Şekil 5.1 de SiO_4 molekül yapısı, Şekil 5.2 de SiO_4 moleküllerinden oluşan tetrahedral kuvars yapısı ve Şekil 5.3 de ise kuvars kristali verilmiştir.



Şekil 5.1. SiO_4 molekül yapısı



Şekil 5.2. Kuvarsın kristal yapısı



Şekil 5.3. Kuvars kristali

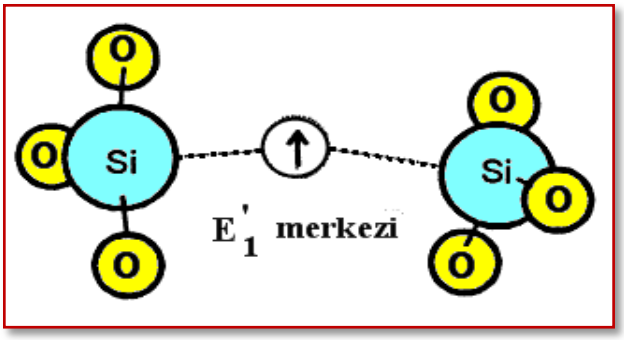
Kuvars minerali doğada α-kuvars ve β-kuvars gibi farklı şekillerde bulunabilir. Trigonal yapıdaki α-kuvars atmosfer basıncında ve 573^{o}C ye kadar sıcaklıklarda kararlıdır. α-kuvars Si-O bağında hiç kırılma içermeyen 570^{o}C ile 870^{o}C arasında kararlı olan hegzagonal yapıdaki β-kuvarsa dönüşür (Deer ve ark. 1966).

Kuvars içinde gerçek (kendine özgü) ve safsızlık kaynaklı kusurlar bulunmaktadır. Kendine özgü kusurlardan bazıları E' merkezi ve peroksi merkezi; safsızlık kaynaklı kusurlardan bazıları ise Al merkezi, Ge merkezi ve Ti merkezidir. Bu paramanyetik merkezlerden E', peroksi ve Ge merkezleri oda sıcaklığında gözlenirken Al ve Ti merkezleri 77K sıcaklığında gözlenmektedir (Weil 1984; Halliburton 1989; Griscom 1990; Grün 1989; Rink 1997; Ikeya 1993). Kuvars minerali kullanılarak yapılan ESR yaş tayini çalışmalarında genellikle daha kararlı olan E', Al ve Ti merkezleri göz önüne alınmaktadır. Yaş tayini çalışmaları için ve örneklerin manyetik yapısını anlamak için kuvars minerali içinde bulunan paramanyetik merkezlerin özelliklerini bilmek önemlidir.

5.2. Kendine Özgü (Gerçek) Kusurlar

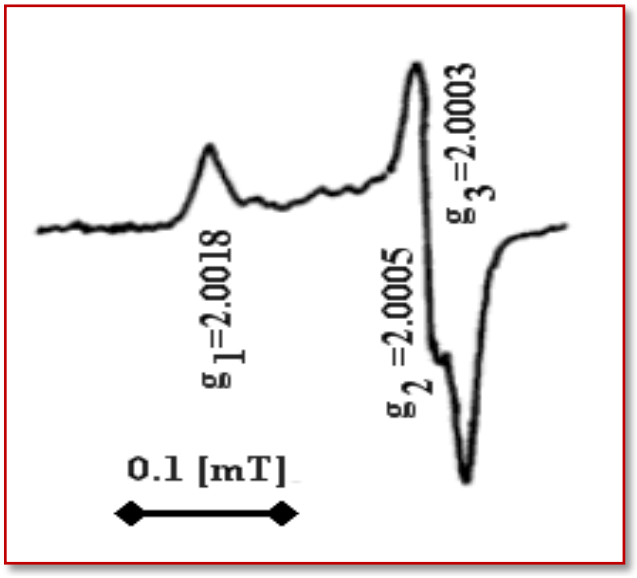
5.2.1. E' merkezi

Kuvars içindeki en basit nokta kusuru oksijen boşluğundaki elektrondur ve E' merkezi olarak adlandırılır. E' merkezi Şekil 5.4 de verildiği gibidir ve ≡Si• veya $[SiO_3]^+$ olarak ifade edilir.



Şekil 5.4. E' merkezi

E' merkezi oda sıcaklığında amorf SiO_2 (am-SiO_2: silika cam) içinde gama ışınlaması ile oluşurken kristal SiO_2 (cr-SiO_2: α-kuvars) içinde oluşmaz. Ancak mekanik deformasyonla oluşturulmuş oksijen boşlukları ve çıkıklar mevcut ise gama ışınlamasıyla cr-SiO_2 içinde de oluşacaktır. Nötronla ışınlanmış cr-SiO_2 ve am-SiO_2 lerde (Weeks 1956) ve doğal kuvarsta (McMorris 1970) tespit edilmiştir. Şekil 5.5 de E' merkezinin ESR spektrumu ve hesaplanan ESR parametreleri verilmiştir (Jani ve ark. 1983).



Şekil 5.5. E' merkezinin ESR spektrumu

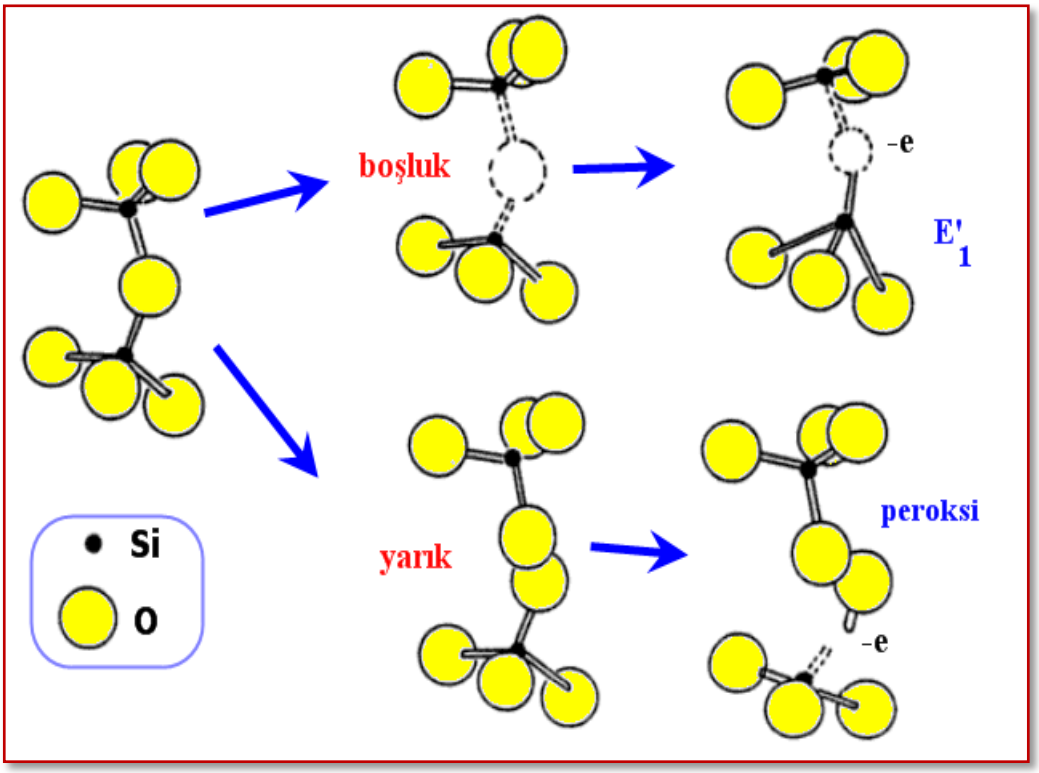
E' merkezinin sinyal şiddeti 200^{o}C nin üzerinde hol tipi Al merkezinin sönmesiyle artar ve yaklaşık 360^{o}C sıcaklığı civarında tavlanır. E' merkezinin gözlenebilmesi için 10^{-4} ile 10^{-2}mW arasındaki mikrodalga gücü değerleri uygundur, radikal 10^{-2}mW da doyuma gider ve sinyal şiddeti azalır (Jani ve ark. 1983; Ikeya 1993; Silsbee 1961; Griscom 1979, 1980; Toyoda 2010)

E' merkezi kararlı bir radikaldir ve ESR sinyal şiddeti milyar yıllara varan (gigaannee: Ga) jeolojik yaşlarla ilişkilendirilebilir. Jeokronolojideki bu ilginç öneri ESR yaş tayininin dünyanın oluşum yaşına kadar uzayan bir zaman aralığını kapsayabileceğini gösterir (Odom ve Rink 1988).

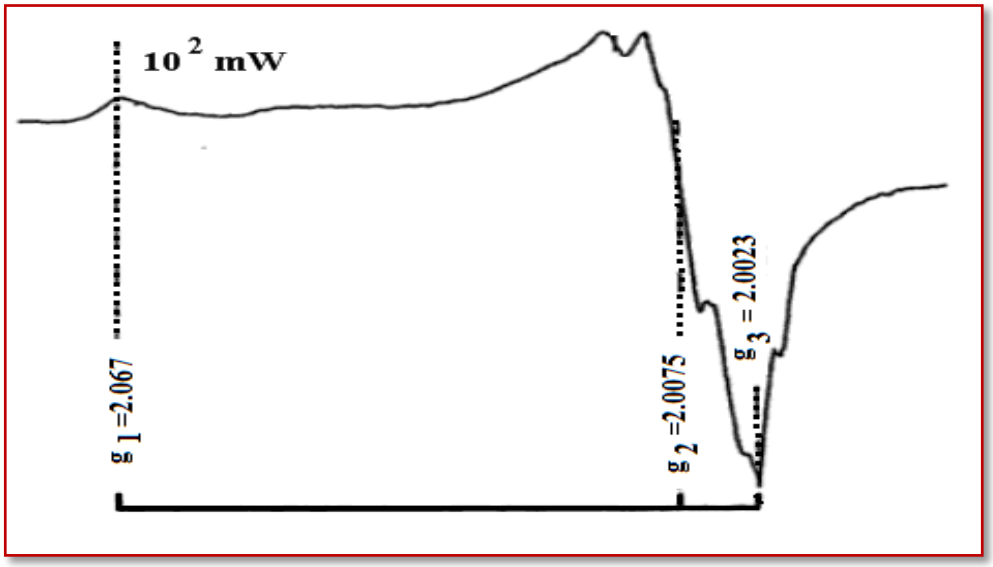
5.2.2. Peroxy merkezi

Yüksek derecede erimiş arıtılmış silika (am-SiO4) içinde ve yüksek miktarda OH- bulunduran silika içinde gama ışınlaması sonrası iki tip oksijen ilişkili tuzaklanmış hol merkezi tanımlanmıştır. Bunlar sırasıyla "kuru OHC" ve "ıslak OHC" olarak ifade edilir (Stapelbroek ve ark. 1979). "Kuru OHC" gerçekte peroksi radikali (oksijen çatlağı) olarak tanımlanır ve ≡Si-O-O• formundadır (Friebele ve ark. 1979; Garrison ve ark. 1981) "Islak OHC" ise bağ yapmamış oksijen hol merkezidir (NBOHC: **n**on-**b**onding **o**xygen **h**ole **c**enter) ve ≡Si-O• formundadır (Stapelbroek ve ark. 1979).

Şekil 5.6 da peroksi radikalinin oluşum mekanizması Şekil 5.7 de ise 100mW mikrodalga gücünde ve oda sıcaklığında kaydedilmiş ESR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.6. E' ve peroksi merkezi oluşum mekanizması



Şekil 5.7. Peroksi merkezi ESR spektrumu

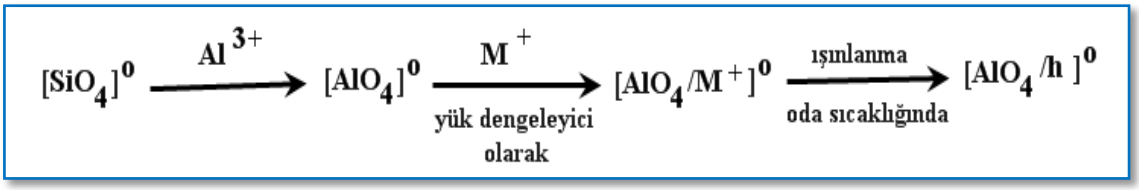
5.3. Safsızlık Kaynaklı Kusurlar

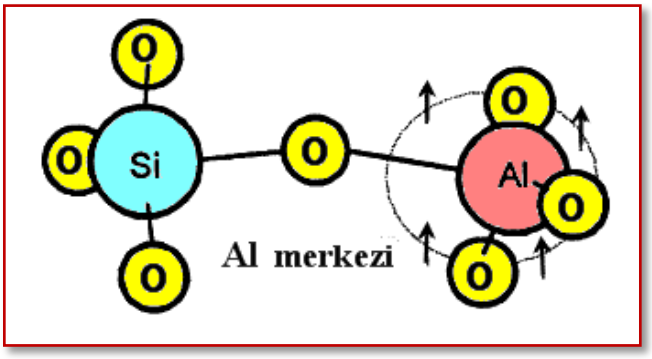
Doğal cr-SiO_2 tozunun ESR spektrumu safsızlık kaynaklı sinyaller içerir. Safsızlıklar tarafından tuzaklanan elektronlar (veya holler) Si atomu yerine geçen tetravalent iyonları (Ge^{4+} ve Ti^{4+}) ve çatlaklarla ilgili monovalent katyonları M^+ (H^+, Li^+, Na^+) gibi safsızlıklarla ilişkili ESR sinyalleri verirler.

5.3.1. Al merkezi

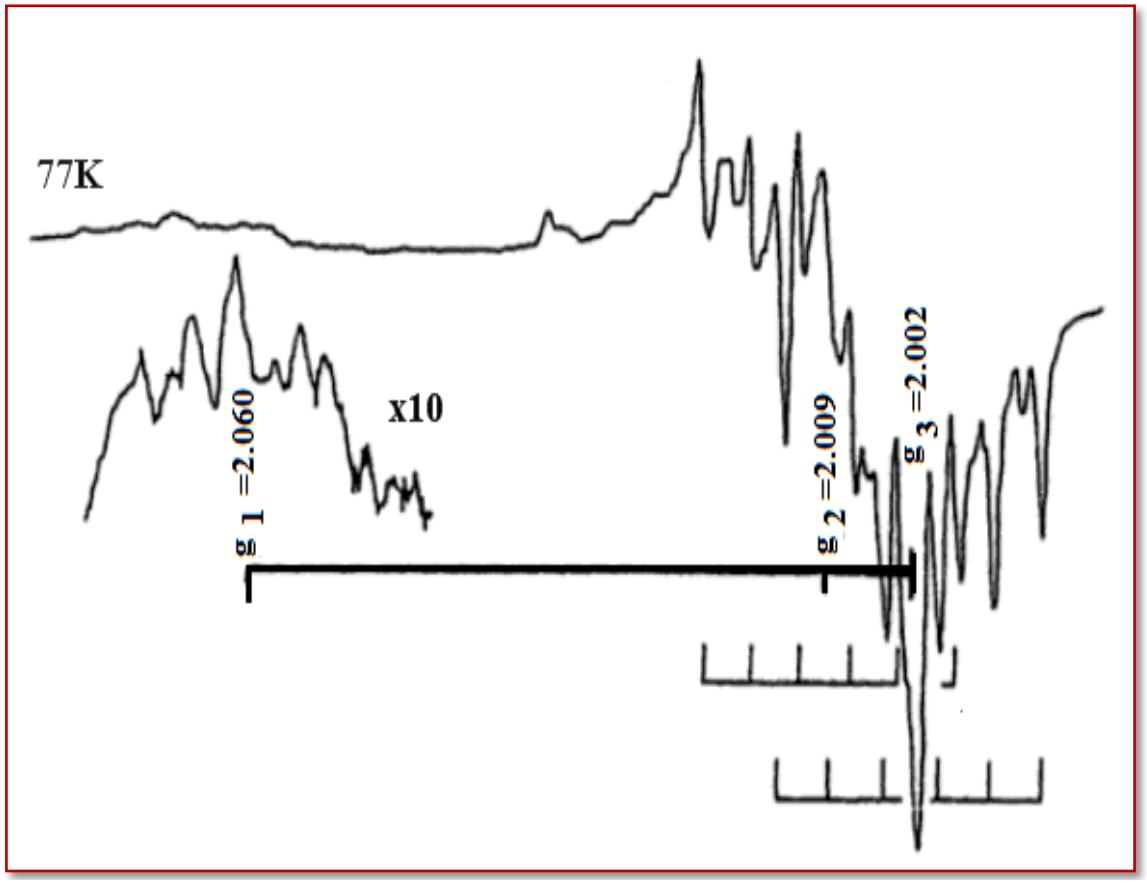
Al paramanyetik merkezi ilk kez Griffith ve ark. tarafından gözlenmiştir. (Griffith ve ark. 1954). Trivalent aliminyum iyonu Al^{3+}, SiO_2 örgüsünün iyonik kristal örgüsü içinde kolayca Si^{4+} atomunun yerini alır. Bir iyonik kristaldeki iyonik yük nötrlük prensibi çatlakta yük dengeleyici bir monovalent katyonu gerektirir. Bu durumda çatlak bölgedeki Li^+, Na^+, H^+ gibi M^+ monovalent katyonu yük dengeleyici olarak Al^{3+} ile ilişkilendirilir ve $[AlO_4/M^+]^o$ merkezini meydana getirir. Eğer yük denkliği kurulmuş $[AlO_4/M^+]^o$ merkezi iyonize radyasyonla oluşturulan bir hol tuzaklarsa M^+ katyonu $[AlO_4/h]^o$ merkezine yol açacak şekilde uzaklaşır. Burada h, Si atomunun yerini alan aliminyuma bitişik oksijene ait bağ yapmayan 2p orbitalinde tuzaklanan holdür (O'Brien 1955; Hitt ve Martin 1983; Schnadt ve Schneider 1970; Weil 1984; Schnadt ve Rauber 1971; McMorris 1971)

Şekil 5.8 de Al merkezinin molekül yapısı ve Şekil 5.9. da Al merkezinin 77K sıcaklığında kaydedilmiş ESR spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki aşırı ince yapı çizgileri ^{27}Al atomunun I=5/2 olan çekirdek spini ve kuadropol yarılmalar nedeniyle ortaya çıkmıştır. Aliminyum hol merkezinin oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir.





Şekil 5.8. Al merkezi

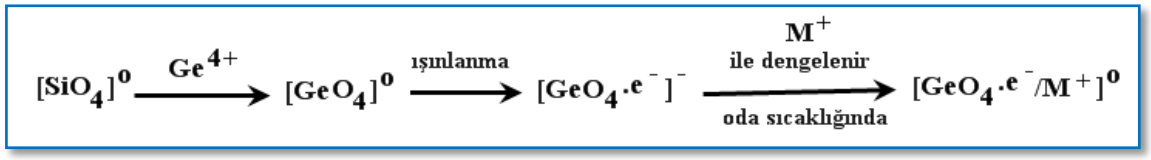


Şekil 5.9. Al merkezinin ESR spektrumu

Al merkezi oldukça kararlı bir merkezdir, yaklaşık 100mW mikrodalga gücü değerinde doyuma ulaşmaktadır ve optiksel olarak ağartılması zordur. Doğal kuvarsta Al merkezinin yalnızca %10 u optiksel olarak ağartılır (Ikeya 1993; Yokoyama ve ark. 1985a, 1985b). Kuvars yüksek sıcaklıkta oluşmuşsa Al miktarı fazla olacaktır (Bershov ve ark. 1975).

5.3.2. Ge merkezi

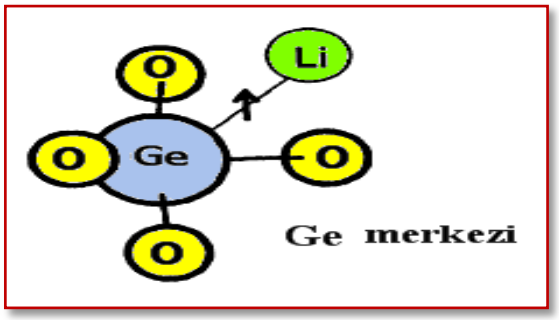
İzoelektronik Ge^{4+} iyonu SiO_2 örgüsünde Si^{4+} yerine yerleşir fakat elektron ilgisinin dikkate değer bir biçimde büyük olması durumu SiO_2 örgüsünde $[GeO_4.e^-]^-$ formunu oluşturmak üzere iyonize ışınlamayla oluşan elektronun tuzaklanması sonucunu doğurur. Merkezin toplam yükü -1 dir, böylece SiO_2 yapısındaki Si^{4+} sitesinde yer alan Ge^{3+}, negatif etkin bir yüke sahiptir ve oda sıcaklığında kararlı $[GeO_4/M^+]^o$ merkezini oluşturmak için H^+, Li^+ ve Na^+ gibi çatlağa ait monovalent bir katyonu çeker (Anderson ve ark. 1974; Weil ve Anderson 1961; Weil 1984; Mackey 1963; McMorris 1971) Ge merkezinin oluşum aşamaları aşağıdaki gibidir.



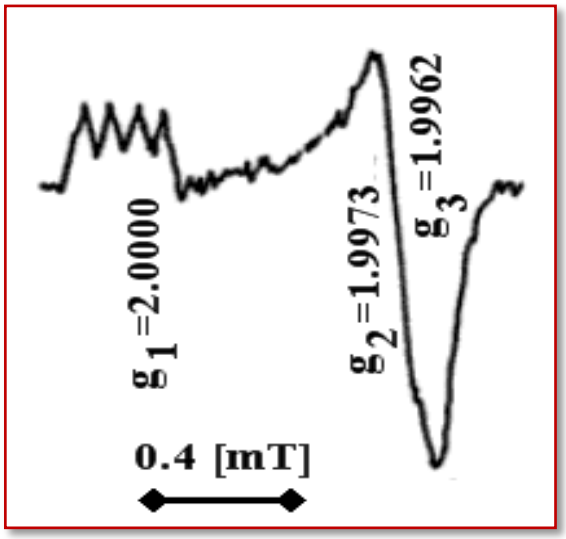
A ve C olarak olarak etiketlenen iki farklı Ge merkezi anizotropik g faktörleriyle belirlenmiş ve her iki merkezdeki Li^+ iyonlarının tetrahedronun zıt taraflarında bulunduğu anlaşılmıştır (Weil 1971).

Ge merkezinin ESR sinyalleri E' merkezinin yüksek alan bölgesinde ortaya çıkar. Bu merkez 100mW değerinden büyük mikrodalga gücü değerinde doyuma gider ve güneş ışığı ile çok kolay ağartılır (Tanaka ve ark. 1985). Isıl tavlama çalışmalarında 250-280^{o}C arasında tavlanır ve 290K sıcaklığında yaklaşık 100ka değerinde bir yaşam süresi vardır (Ikeya 1993).

Bir elektron merkezi olan Ge merkezinin yapısı Şekil 5.10 da ve ESR spektrumu Şekil 5.11 de verilmiştir.



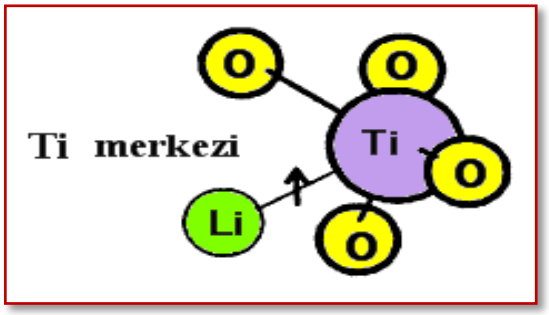
Şekil 5.10. Ge merkezi



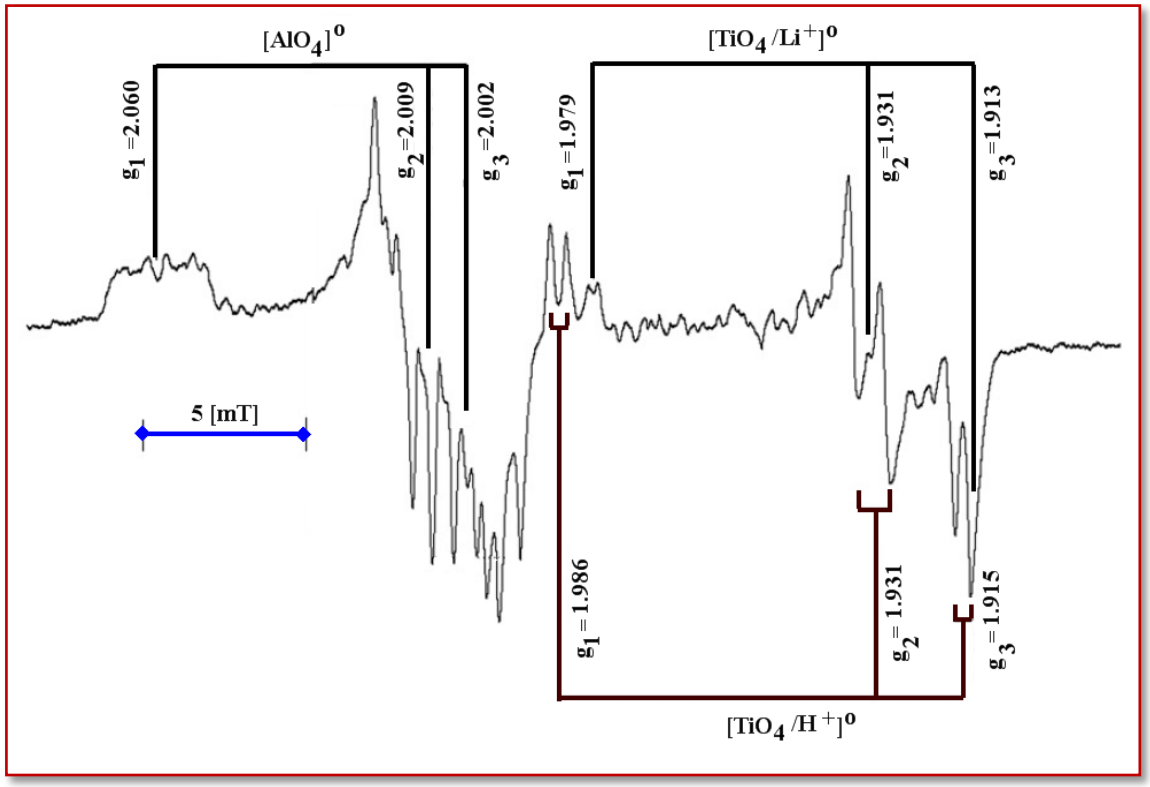
Şekil 5.11. Ge-Li merkezinin ESR spektrumu

5.3.3. Ti merkezi

Oluşum mekanizması ve modeli Ge merkezi ile aynıdır (Weil 1984; Wright ve ark. 1963; Isoya ve Weil 1979) M^+ bir yük dengeleyicidir örneğin H^+ katyonu α-kuvarsta yük dengeleyici görevini üstlenmektedir. Ge merkezinde olduğu gibi A ve B olarak etiketlenen iki tip Ti merkezi vardır ancak B tipi oda sıcaklığında karasızdır. Ti merkezi için ölçüm 77K sıcaklığında olmalıdır. Şekil 5.12 de Ti merkezinin yapısı Şekil 5.13 de ise Asogoe ve arkadaşlarının 2011 yılında yanardağ ile ilgili yaptıkları bir çalışmada kuvarsda bulunan Al ve Ti merkezlerine ait ESR spektrumları ve hesapladıkları ESR parametreleri verilmiştir (Asogoe ve ark. 2011).

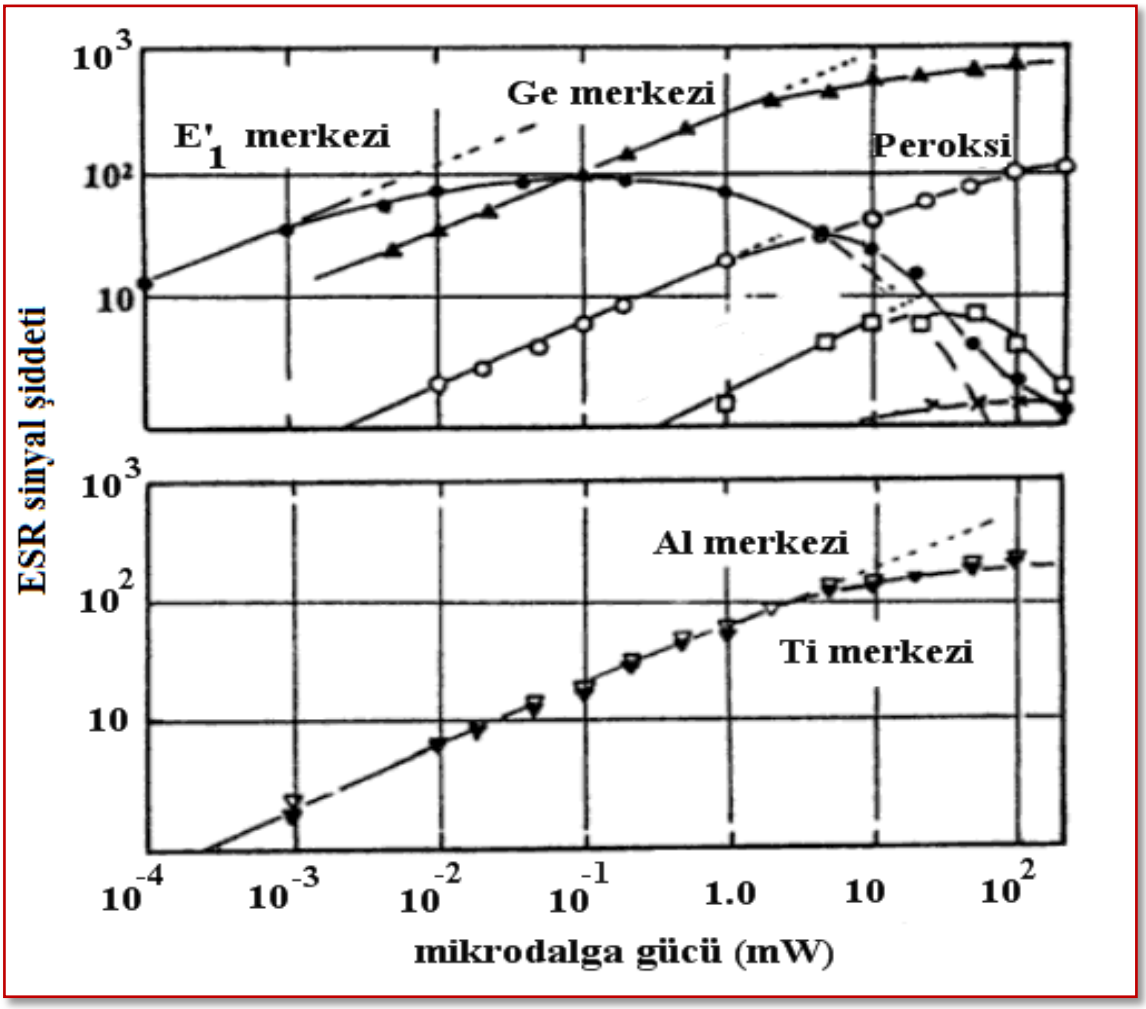


Şekil 5.12. Ti merkezi



Şekil 5.13. Asogoe ve ark. kuvars örneklerinde gözledikleri Al ve Ti merkezlerinin ESR parametreleri

Şekil 5.14 de kuvarsın yapısında bulunan paramanyetik merkezlerin mikrodalga gücüne bağlı doyum eğrileri verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi Al, Ti, Ge ve Peroksi paramanyetik merkezleri 1mW mikrodalga gücü değerinden sonra bile halen gözlenmekte iken E' merkezi doyuma gitmektedir (Ikeya 1993).



Şekil 5.14. Kuvarsın yapısında bulunan paramanyetik merkezlerin mikrodalga gücüne bağımlılığı

6. ARKEOLOJİK SERAMİKLERİN ESR YAŞ TAYİNİ İÇİN EN UYGUN ÖRNEK HAZIRLAMA METODUNUN BELİRLENMESİ

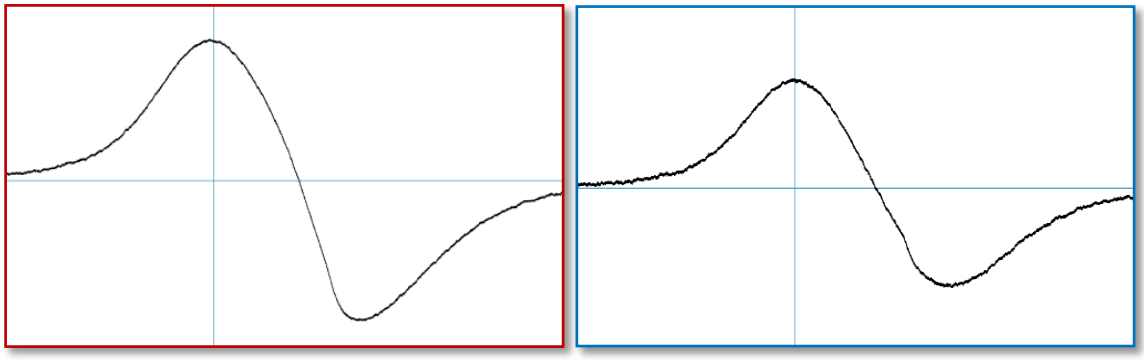
Arkeolojik seramik örnekleri güneş ışığı ve nemden etkilenmeyecek biçimde alınmıştır. Uygun koşullarda laboratuar ortamına taşınan seramik örnekleri yüzeyindeki kirlilikten kurtulmak için saf su ile birkaç kez yıkanmış ve etüvde 50^{o}C de kurutulmuştur. Ardından α-ışınları etkisinden kurtulmak için yaklaşık 1mm kalınlığındaki yüzeyi kazınmıştır (Aitken 1985). Örnekler dikkatli bir biçimde kırılarak iri parçalara ayrılmış ve mekanik etkiyle radikal oluşturmayacak şekilde yumuşak vurma adımlarıyla agat havanda öğütülmüştür. Öğütülen örnekler sırasıyla $1000\ \mu m$, $500\ \mu m$, $250\ \mu m$, $125\ \mu m$ lik eleklerden geçirilmiş ve tüm örnekler ESR ölçümleri için uygun olan $250\ \mu m > örnek > 125\ \mu m$ tane boyuna getirilmiştir. Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örnekleri için ESR yaş tayinine en uygun örnek hazırlama yöntemini (*kuvars ayıklama işlemleri*) belirlemek üzere literatür bilgileri takip edilmiş ve fiziksel ve kimyasal adımlardan oluşan farklı metotlarda denenmiştir. Ugulanan bu kimyasal adımlarda toz haline getirilmiş seramik örneği içindeki karbonatları, floritleri, organikleri, feldisparı, demiri ve istenmeyen diğer mineralleri uzaklaştırmak amacıyla çeşitli çözücüler kullanılmıştır.

ESR ölçümleri için Selçuk Üniversitesi İleri Araştırma Teknoloji ve Uygulama Merkezi (İLTEK) ESR laboratuarında bulunan JEOL marka JES-FA300 model X-Band CW ESR spektrometresi kullanılmıştır. Arkeolojik seramik örneklerinin ESR spektrumları oda sıcaklığında, 0-500 mT manyetik alan tarama aralığında, 250mT merkez alanda, 0.12mT modülasyon alan genişliğinde, 30 s tarama zamanında, 1mW mikrodalga gücünde ve yaklaşık 9.24 GHz mikrodalga frekansında kaydedilmiştir.

6.1. Metod1 (Mikrodalgada Asitle Yakma)

Toz haline getirilmiş 1gr örnek üzerine 10ml nitrik asit konmuş ve çeker ocakta ağzı açık şekilde 3-5 dakika bekletilmiştir. Nitrik asit bir miktar maddeyi çözmüştür, daha sonra ağzı kapatılarak mikrodalga fırına yerleştirilmiş ve 15 dakika 60^{o}C'de bekletilmiştir. Bu işlem sonunda kapalı teflon kaptaki basıncın düşmesi için 1 saat kadar beklenmiştir. Kap dibine çöken kısım süzgeç kâğıdından süzülerek alınmış ve saf su ile defalarca yıkanarak süzülmüştür. Etüvde 50^{o}C'de yaklaşık 3 saat kurutulmuş ve 123K sıcaklığında 0-500 mT manyetik alan tarama aralığında ESR spektrumları alınmıştır.

Şekil 6.1a ve Şekil 6.1b de sırasıyla Metod1 uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra kaydedilen ESR spektrumları verilmiştir.

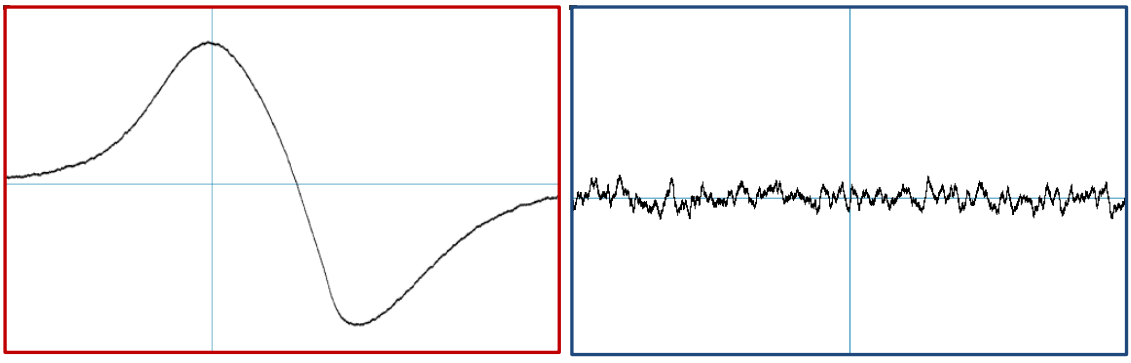


(a) **(b)**

Şekil 6.1. (a) Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot1 uygulanmış örneğin ESR spektrumu

6.2. Metot2 (Bartoll ve Ikeya 1997)

Toz haline getirilmiş örnekten 1gr alınarak %36 lık HCl de bir gece bekletilmiş ve saf su ile defalarca yıkanarak asitten arındırılmıştır. Bu işlemden sonra 40 dk %40 lık HF çözücüsüne maruz bırakılmıştır. Saf su ile iyice yıkanan örnekler 50^{o}C de etüvde kurutulmuştur. Metod1 de kullanılan aynı ESR spektrometre parametrelerinde ESR spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 6.2 de verilmiştir.



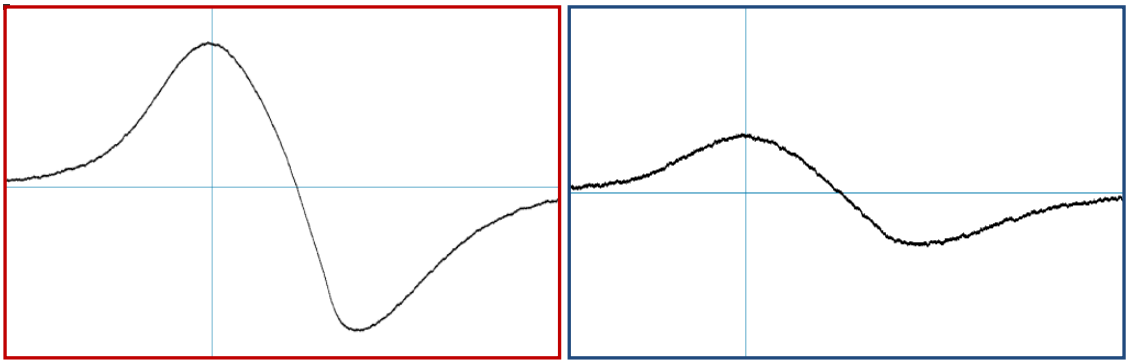
(a) **(b)**

Şekil 6.2. (a) Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot2 uygulanmış örneğin ESR spektrumu

6.3. Metot3 (Bensimon ve ark. 2000)

1gr lık toz örnek 50 ml %15 H_2O_2 çözücüsüne maruz bırakılarak 50^{o}C de manyetik karıştırıcıda 24 saat bekletilmiş ve daha sonra saf su ile iyice yıkanmıştır. Bu işlemden sonra örneklerin üzerine %36 lık HCl ilave edilerek 2 saat bekletilmiş ve saf

su ile yıkanarak 50^{o}C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Metod3 uygulanmış seramik örneklerinin ESR spektrumları Şekil 6.3 de verilmiştir.

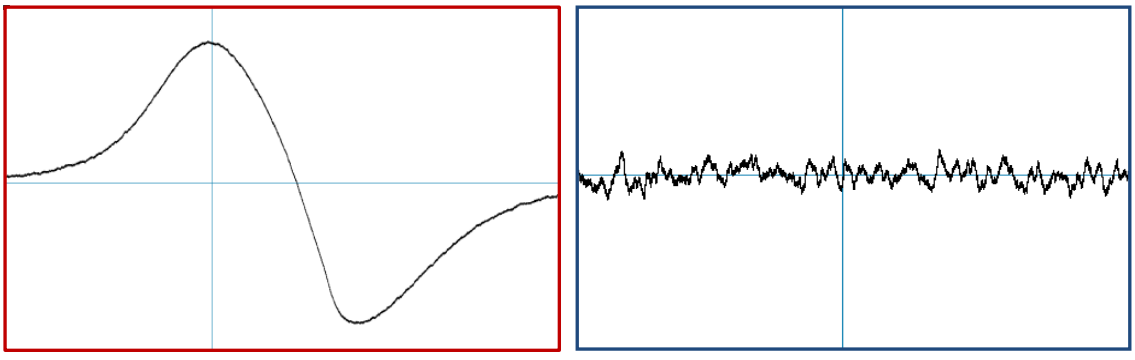


(a) **(b)**

Şekil 6.3. (a) Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot3 uygulanmış örneğin ESR spektrumu

6.4. Metot4 (Cano ve ark. 2009)

1gr lık toz örnek %36 lık HCl çözücüsünde 45 dakika bekletilmiş ve saf su ile iyice yıkanarak asitten arındırılmıştır. Yıkanan örnekler etüvde 50^{o}C sıcaklıkta kurutulduktan sonra %40 lık HF çözücüsünde 20-25 dakika bekletilmiştir. Burada HF'in beklenilen etkisi; kuvars tanelerinin yüzeyinin ince tabakalarını aşındırmak; hem yüzeyi temizlemek hem de α parçacıklarının etkisinden kurtarmaktır (Li 2001). Son olarak saf su ile yıkanan ve 50^{o}C de kurutulan örneklerin ESR spektrumları diğer metotlar için kullanılan ESR spektrometre şartlarında kaydedilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 6.4. Toz halindeki doğal örneğin **(b)** Metot4 uygulanmış örneğin ESR spektrumu

Sonuç olarak; Metot1 ve Metot3 uygulanan örneklere ait ESR spektrumlarında halen $g = 2.2$ bölgesine düşen demir piki gözlenmektedir. Buna karşın Metot2 ve Metot4 uygulanan örneklerin demirden temizlendiği anlaşılmıştır. Daha zayıf

ferromanyetik demir tozlarından da kurtulmak için bir başka seramik örneğine (Kumyer1) Metod2 ye ek olarak manyetik ayırma cihazı kullanılarak manyetik ayırma işlemi uygulanmıştır. Bu seramik örneğinin 81K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları ve bu spektrumların analizleri Bölüm 7' de ayrıntısıyla verilmiştir. ESR spektrumları kaydedilen ayıklanmış kuvars örneğinin yapısında doğal ışınlamayla oluşmuş tarihlendirmede kullanılan Al ve Ti merkezlerine ait ESR pikleri net bir biçimde gözlenmektedir. Böylece bu çalışmada, Kumyer mevkii örneklerinin ESR yaş tayini çalışmaları için en uygun örnek hazırlama yönteminin Metod2 ve Metod4 olduğu tespit edilmiştir.

Tüm arkeolojik seramik örneklerinden kuvarsın başarıyla ayıklanabilmesi için Metod2 ve Metod4' e bazı eklemeler yapılabilir ve seramik örnekleri için kuvars ayıklama işlemleri aşağıda verildiği gibi özetlenebilir (Toyoda ve Falgueres 2003; Toyoda ve ark. 2009; Bensimon ve ark. 2000; Toyoda ve Ikeya 1991; Asagoe ve ark. 2011)

Kimyasal ve Fiziksel Yolla Kuvars Ayırma İşlemleri (Örnek Hazırlama Metodu):

- Sediment örnekleri güneş ışığı ve nemden etkilenmeyecek biçimde alınır.
- Labaratuvar ortamına taşınan sediment örnekleri önce saf su ile yıkanır ve kurutulur.
- Tüm örnekler agat havanda yavaş vurma adımlarıyla öğütüldükten sonra $250\mu m > örnek > 125\mu m$ tane boyuna sahip olacak şekilde eleklerden geçirilir.
- Kuvars dışında istenmeyen diğer mineralleri temizlemek ve eleme sonucu oluşan yüzey kusurlarından kurtulmak için örnekler 36% lık HCl de 1 gece bekletilir. Saf su ile defalarca yıkanır ve 50^oC etüvde kurutulur.
- Örneklerin içindeki manyetik maddeleri temizlemek için "*manyetik ayırma yöntemi*" uygulanır. Önce küçük bir mıknatıs yardımıyla etüvde kurutulan örnekler içerisindeki manyetik maddeler temizlenir. Ardından daha güçlü bir mıknatısa sahip olan manyetik seperatör yardımıyla daha zayıf manyetik maddeler temizlenir.
- Manyetik maddelerden arındırılan örneklerin içindeki feldispat ve kuvarsı ayırabilmek için "*ağır sıvı ile ayrıştırma yöntemi*" kullanılmalıdır. Feldispatdan arındırılan örnekler defalarca saf suda yıkanır, durulanır ve etüvde 50^oC de kurutulur.
- Kurutulan örnekler 40% HF çözücüsünde 40dk veya 20% HF çözücüsünde 2 saat bekletilir. Tekrar saf su ile defalarca yıkanır ve durulanır. 50^oC etüvde kurutulur.
- Örnekler 1 gece 6N HCl de bekletilir ve saf su ile yıkanarak 50^oC etüvde kurutulur.
- Örnekler yeniden elekten geçirilir ve bütün örneklerin tane boyutunun $250\mu m > örnek > 125\mu m$ olması istenir.

7. ESR ANALİZİ

7.1. Radikal Tayini

Bu tez çalışmasında incelenen Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinin ESR spektrumları Japonya Okayama Üniversitesinde bulunan JEOL JESPx-2300 ve Selçuk Üniversitesinde bulunan JEOL JESFa-300 ESR spektrometreleriyle kaydedilmiştir. Bu spektrometrelerin mikrodalga frekansı X-band bölgesinde ve modülasyon frekansı 100kHz' dir. JEOL JESPx-2300 spektrometresinde sıvı helyum sıcaklık kontrol ünitesinde sıvı azot kullanılmaktadır ve 81K sıcaklığında ölçüm yapabilmek mümkündür. JEOL JESFa-300 ESR spektrometresinde ise sıvı azot sıcaklık kontrol ünitesi mevcuttur ve 123K sıcaklığına kadar inebilmek mümkündür.

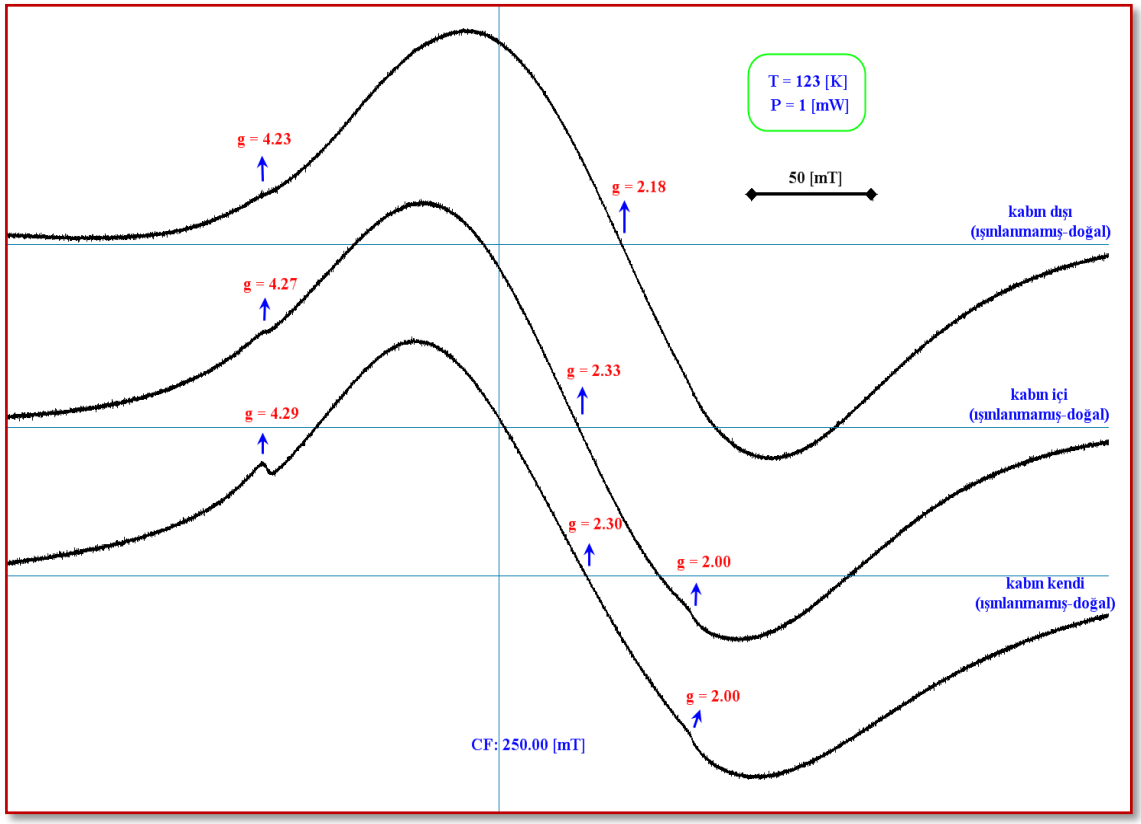
Çanak-çömlek veya günümüzdeki adıyla seramik, topraktan yapıldığı için yapısında bol miktarda demir bulundurmaktadır. Üç değerlikli demir, Fe^{3+}, $3d^5$ şeklinde elektron konfügürasyonuna sahiptir ve paramanyetiktir. Herhangi bir mineralin kristal alanı içinde sıfır alan yarılmasına bağlı olarak Fe^{3+} $(s = 5/2)$ ye ait etkin g faktörleri Tablo 7.1 de verilmiştir. Burada a; aşırı ince yapı sabiti, D ve E sıfır alan yarılma sabitleridir.

Tablo 7.1. Sıfır alan yarılmasına bağlı olarak hematitin etkin g faktörleri

Kristal Alan	g_{etkin}	Spin Hamiltoniyen	Modeller
Eksenel Alan	6.0	DS_z^2	FeO_3^{3-}
Ortorombik Alan	4.3	$E(S_x^2 - S_y^2)$	FeO_2^{2-}
Kübik Alan	2.3	$(a/6)(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$	FeO_4^{5-}

Fe^{4+} değerlikli magnetit (Fe_3O_4) güçlü bir ferrimanyetik mineraldir ve ESR spektrumu 100mT dan düşük alan bölgesinde ($g = 9.0$) şiddetli bir sinyal verir. Hematit (Fe_2O_3) ise magnetitden daha oksidize formdadır ve -100°C derecenin üzerinde zayıf ferromanyetiktir. Hematit, $g = 2.3$ değerinde geniş bir düşük alan sinyali verir ve büyük ortorombik kristal alanından kaynaklanan, $E(S_x^2 - S_y^2)$, $g = 4.3$ değerinde bir başka sinyale daha sahiptir. $g = 6.0$ bölgesindeki sinyal ise eksenel alan yarılmasından kaynaklanır (Slichter 1960; Ikeya 1993; McBride 1990). Isıtma sonucunda oksidasyonun devam etmesiyle magnetit sinyali sönerek hematit sinyal bileşenini artırır.

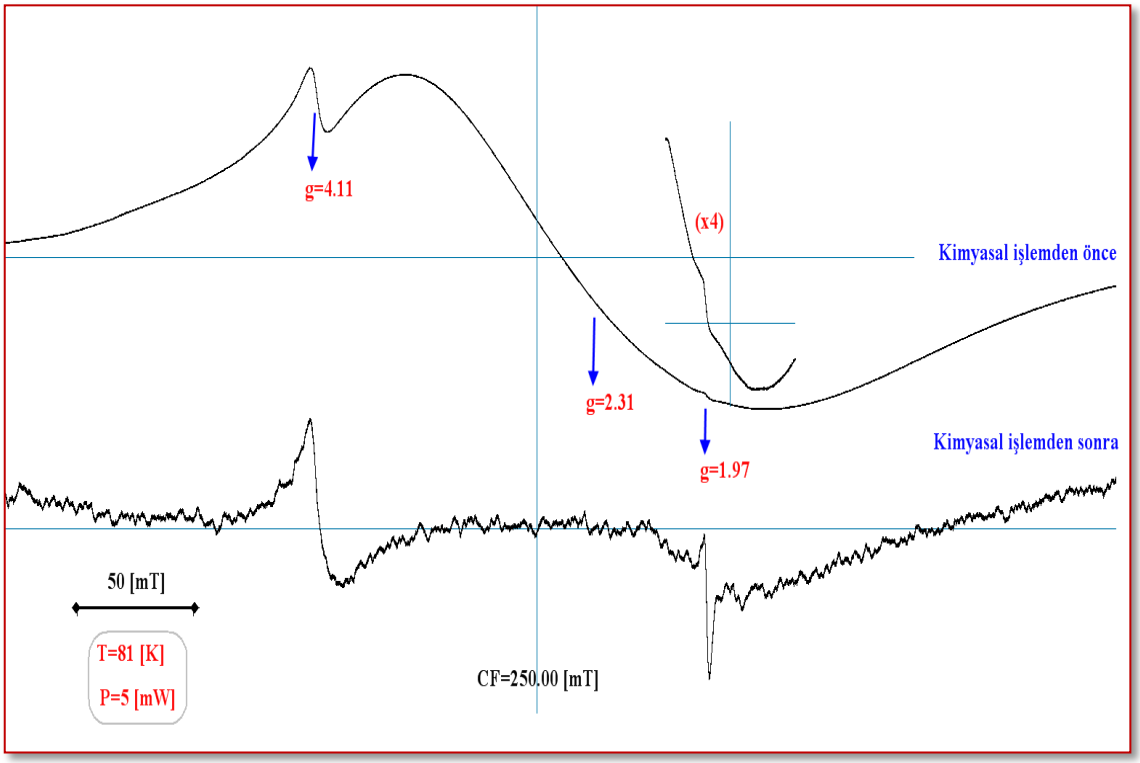
Bu çalışmada öncelikle Kumyer1 seramik örneğinin kazınan iç ve dış yüzeylerinin ve orta bölgenin ESR spektrumları 123K sıcaklığında ve 1mW mikrodalga gücünde kaydedilmiştir. Şekil 7.1 de verilen bu spektrumlar göz önüne alınarak kabın dışının oksidasyon nedeniyle daha şiddetli hematit pikine sahip olduğunu, bu nedenle kabın diğer kısımlarında gözlenen ve muhtemelen inorganik bir radikale ait olan $g = 2.00$ pikinin zarflanma nedeniyle gözlenemediğini söyleyebiliriz. Kabın iç yüzeyinin kazınmasıyla elde ettiğimiz "kabın içi" örneğindeki hematinin ortorombik kristal alanından kaynaklanan $g = 4.27$ piki "kabın kendi" olarak etiketlediğimiz iç ve dış yüzeyi kazınmış örnekten elde edilen spektruma göre daha zayıftır.



Şekil 7.1. Işınlanmamış-doğal Kumyer1 örneğinin 123K sıcaklığında ESR spektrumları

Seramik örneklerinin ESR tekniği ile yaşını belirleyebilmek için örnek içinde bulunan kuvars mineralleri ayıklanıp kullanılmaktadır. Kuvars mineralleri içinde ışınlamaya duyarlı paramanyetik merkezler bulunmaktadır. Bu paramanyetik merkezlerin g değerleri $g = 2.3$ bölgesindeki geniş hematit piki bölgesinde yer alır. Bu durum yapısında bol miktarda demir oksit türevleri bulunduran örneklerin ESR ile tarihlendirilmesini imkansızlaştırır. Bu problemden kurtulmak için örneklerin kimyasal ve fiziksel metotlar kullanılarak demirden temizlenmesi gerekmektedir.

Bu amaçla, "kabın kendi" olarak etiketlediğimiz 125µm tane boyundaki Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinin ESR spektrumları herhangi bir kimyasal ve fiziksel işleme maruz bırakılmamış durumda iken ve kimyasal işlemden sonra JEOL JESPx-2300 ESR spektrometresiyle 81K sıcaklığında ve 5mW mikrodalga gücünde kaydedilmiştir. Şekil 7.2 de verilen ESR spektrumları incelendiğinde öncelikle kimyasal işlemden geçmemiş Kumyer1 (kabın kendi) örneğinin oda sıcaklığında alınan spektrumuna göre (Şekil 7.1) 81K sıcaklığında alınan spektrumunda hematitin ortorombik kristal alanına karşılık gelen $g = 4.11$ piki daha şiddetli gözlenmektedir. Ayrıca aynı örnekte $g = 2.31$ pikinin altına saklanmış inorganik bir paramanyetik merkeze ait $g = 1.97$ piki belirginleşmiştir. Kumyer1 örneği Örnek Hazırlama Metodu kısmında belirtilen bazı kimyasal adımlardan geçirilmiş ve aynı ESR spektrometre parametrelerinde ESR spektrumu alınmıştır. Şekil 7.2 de verilen spektrumlar göz önüne alındığında, kimyasal işlemin hematitin $g = 2.31$ pikine karşılık gelen kısmından kurtulmamızda başarı sağladığını ve bu sayede $g = 1.97$ pikinin daha net gözlenebildiğini söylemek mümkündür. Hematitin $g = 4.11$ pikinin halen gözleniyor olmasının önemi yoktur çünkü ESR yaş tayini çalışmalarında kullanılan paramanyetik merkezler $g = 2$ bölgesindedir (Rink 1997; Grün 1989; Ikeya 1993).



Şekil 7.2. Işınlanmamış-doğal Kumyer1 örneği ESR spektrumları (kimyasal işlemden önce ve sonra)

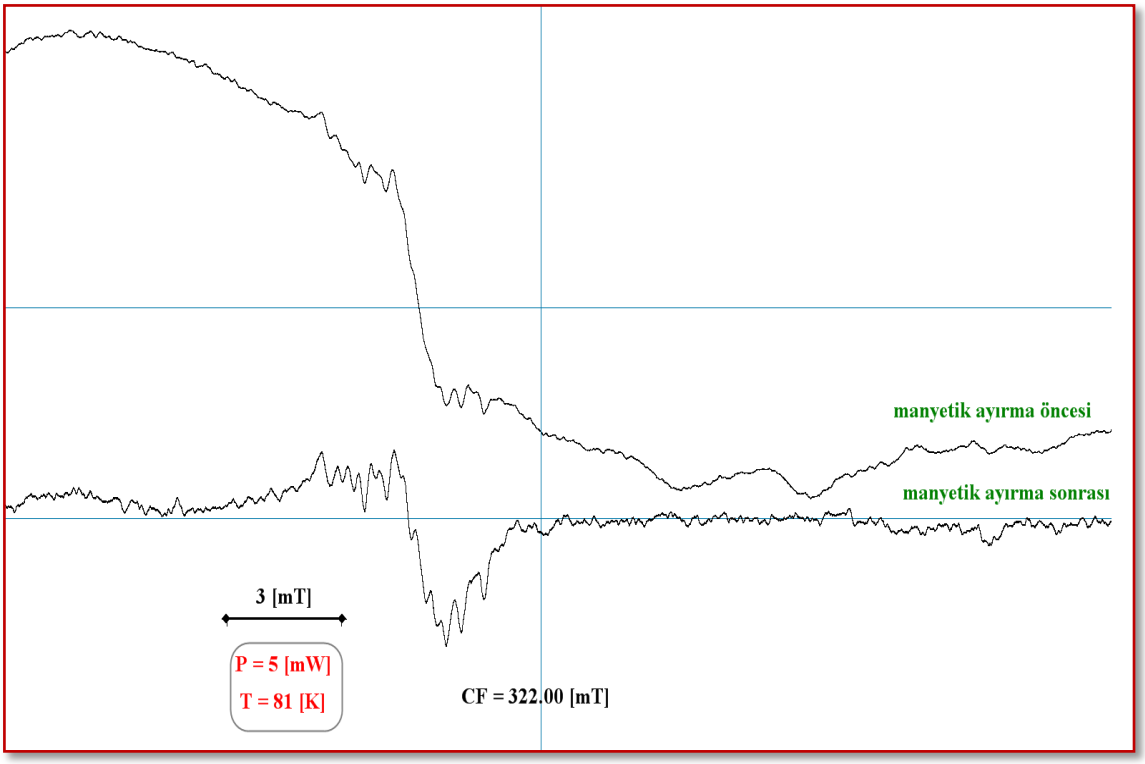
Kumyer1 seramik örneği kimyasal işleme maruz bırakıldıktan sonra kuvars mineralleri elde edilmiştir. Bu seramik örneklerinin ESR yaş tayinine uygunluğunu araştırmak amacıyla kuvars mineralleri içinde ışınlamaya duyarlı ve yaş tayininde kullanılabilecek paramanyetik merkezler aranmalıdır. Bu amaçla kimyasal işlemden geçirilmiş ancak yapay olarak ışınlanmamış doğal örneklerin ESR spektrumları 322mT merkez alanında 3mT tarama genişliğinde 5mW mikrodalga gücünde ve 81K sıcaklığında kaydedilmiştir. Ancak hematitin $g = 2.3$ bölgesindeki ESR piki zayıf şiddette de olsa halen gözlenmektedir. Bu durum bu manyetik alan bölgesindeki Al paramanyetik merkezine ait piklerin net olarak gözlenememesine sebep olmakta ve Al merkezinin ESR pik şiddetlerinin doğru ölçülmesine engel olmaktadır. Bu pikleri oluşturan hematit demir oksit mineralinden kurtulmak için Okayama Üniversitesinde bulunan Şekil 7.3 de gösterilen Frantz marka isodinamik manyetik ayırma cihazı kullanılarak örnekler temizlenmiştir. Örneklerin tamamen temizlendiğini görmek için mikroskop altında incelenmiştir. Manyetik ayırma öncesi ve sonrası örneklerin mikroskop altındaki görüntüleri Şekil 7.4 de, kaydedilen ESR spektrumları ise Şekil 7.5 de verilmiştir.



Şekil 7.3. Frantz isodinamik manyetik ayırma cihazı



Şekil 7.4. Örneklerin mikroskop altındaki görüntüleri

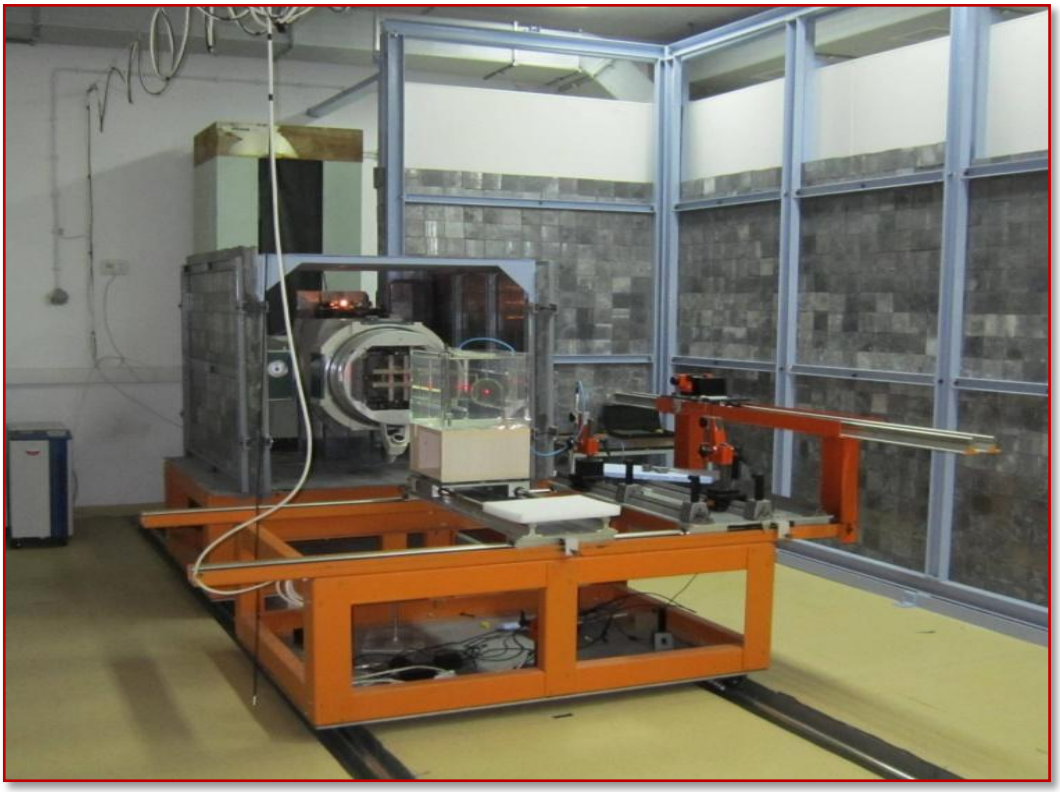


Şekil 7.5. Doğal Kumyer1 örneğinin manyetik ayırma öncesi ve sonrası ESR spektrumları

Manyetik ayırma işlemi sonrasında kaydedilen ESR spektrumunu incelendiğinde Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinden ayıklanan kuvars tanelerinin yapısında kararlı paramanyetik $[AlO_4]^o$, Al merkezi, bulunduğu tespit edilmiştir. Laboratuarda yapay olarak ışınlanmamış ve doğal örnek olarak etiketlediğimiz bu örnekte Al merkezinin gözlenmesi ve bu merkeze ait ESR pik şiddetinin ölçülebilir nitelikte olması bu örneklerin ESR tekniği kullanılarak tarihlendirilebileceğinin önemli bir göstergesidir (Toyoda ve Falgueres 2003; Toyoda ve ark. 2000; Bartoll ve Ikeya 1997; Ulusoy 1995). Ayrıca 81K sıcaklığında doğal Kumyer1 örneği için alınan ESR spektrumunda $[TiO_4/Li^+]^o$, Ti-Li, ve $[TiO_4/H^+]^o$, Ti-H, merkezlerine ait pikler tespit edilmiştir. Ancak

Ti merkezlerinin ESR pik şiddetleri Al merkezinin pik şiddetlerine göre daha zayıftır ve ölçülmesi zordur.

Doğal örnekte gözlenen bu paramanyetik merkezlerin ışınlamaya duyarlılığını tespit edebilmek için her biri yaklaşık 100-200 mg olan 16 paket hazırlanmış ve 0.5Gy, 1Gy, 3Gy, 5Gy, 10Gy, 20Gy, 30Gy, 50Gy, 70Gy, 100Gy (4 paket), 150Gy, 200Gy, 280Gy dozlarda ışınlanmıştır. Işınlama işlemi için Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ÇNAEM)' de bulunan ^{60}Co-γ kaynağı kullanılmıştır.

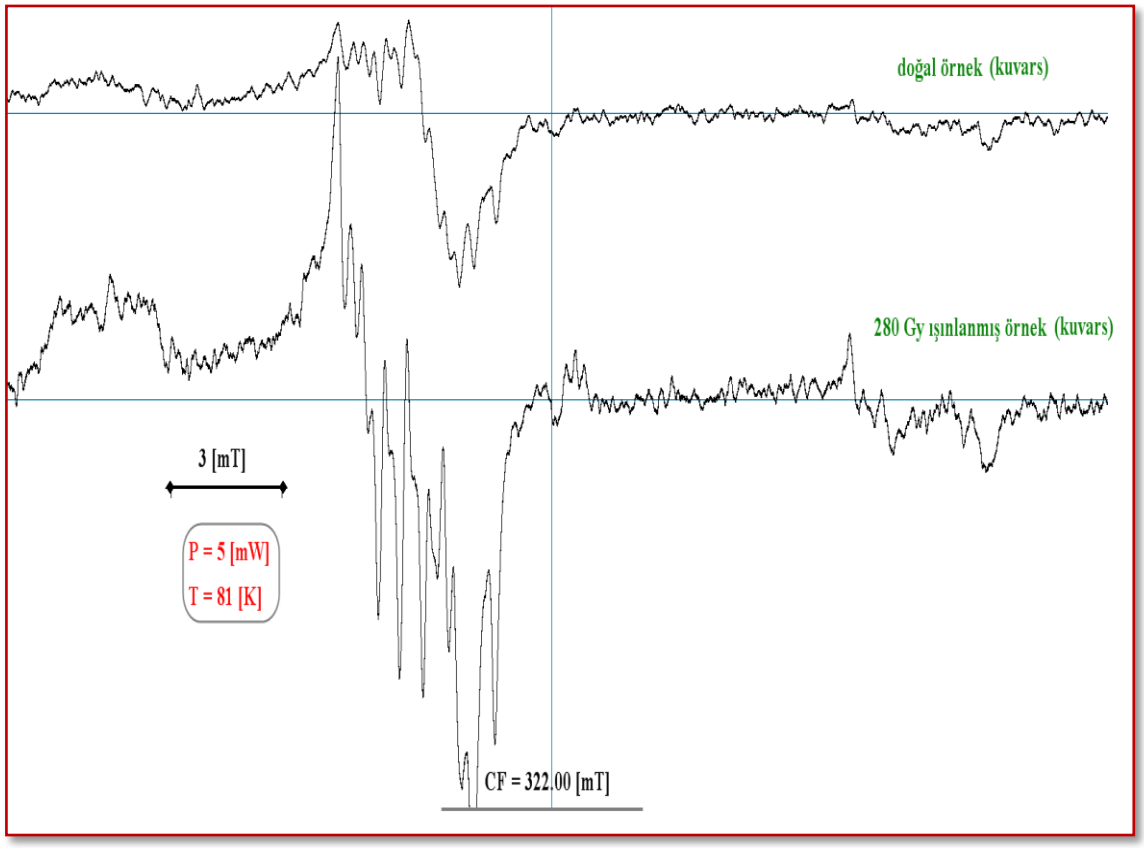


Şekil 7.6. TAEK ÇNAEM' de yer alan ^{60}Co standart ölçüm laboratuarı



Şekil 7.7. Farklı dozlarda ışınlanmış kuvars örnekleri

Yapay ışınlama öncesi ve sonrası kuvars örneklerinin 81K sıcaklığında alınan ESR spektrumları Şekil 7.8 de verilmiştir. Spektrumlardan Al ve Ti merkezinin ışınlamaya duyarlı olduğu ve ESR pik şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum her iki paramanyetik merkezinde bu örneklerin ESR yaş tayini çalışmalarında kullanılabilir olmasının ilk ve önemli bir göstergesidir. Fakat spektrumlardan da görüldüğü üzere Ti merkezlerine ait piklerin ayırt edilmesi ve ESR pik şiddetlerinin ölçülmesi zordur. Buna rağmen her iki merkeze ait piklerin davranışları ESR yaş tayini için uygunluğunu araştırmak üzere farklı ESR spektrometre parametrelerinde incelenmiştir.

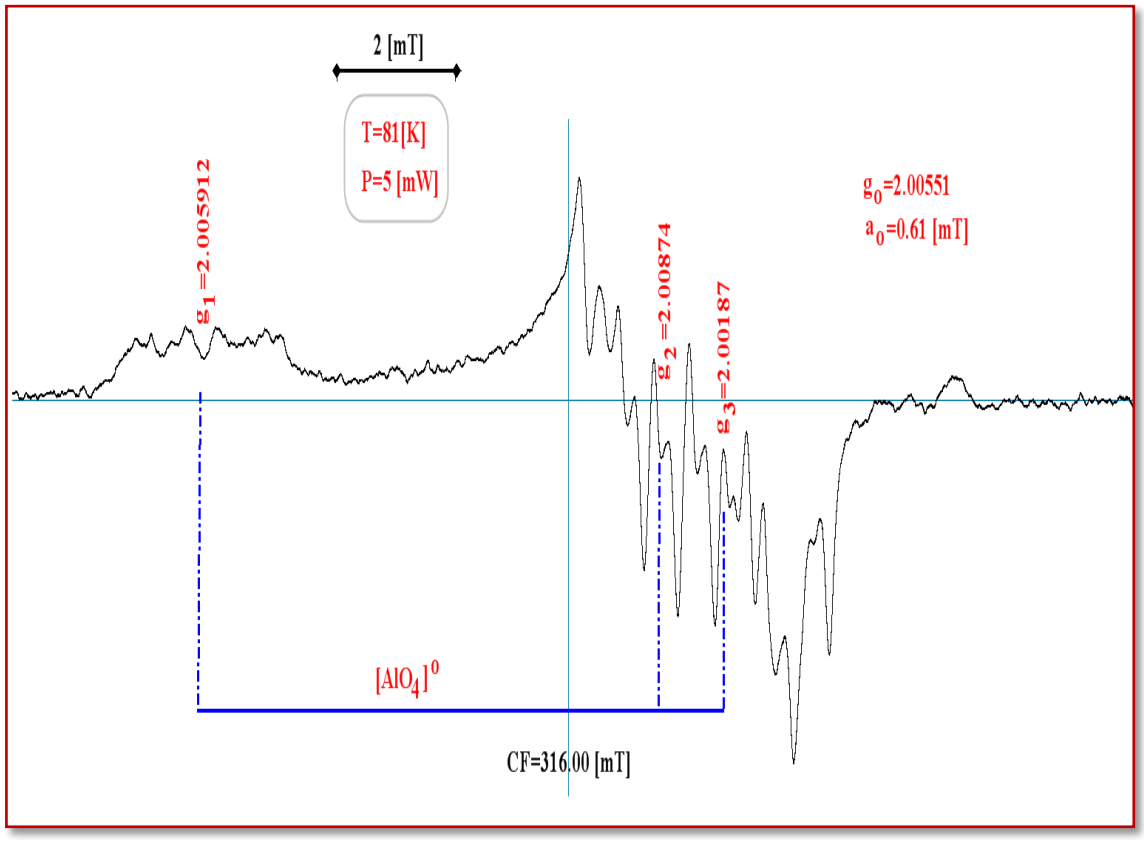


Şekil 7.8. Doğal ve 280Gy ışınlanmış kuvars örneklerinin 81K sıcaklığında ESR spektrumları

Kumyer1 örneğinden ayıklanan kuvars tanelerinde bulunan $[AlO_4]^o$, Al merkezinin ESR parametreleri 280Gy ışınlanmış kuvars tanelerinin 81K sıcaklığında ve 5mW mikrodalga gücünde kaydedilen ESR spektrumunda hesaplanmıştır. 280Gy ışınlanmış örnekteki Al merkezine ait ESR spektrumu ve bu merkezin ESR parametreleri Şekil 7.9 da verilmiştir.

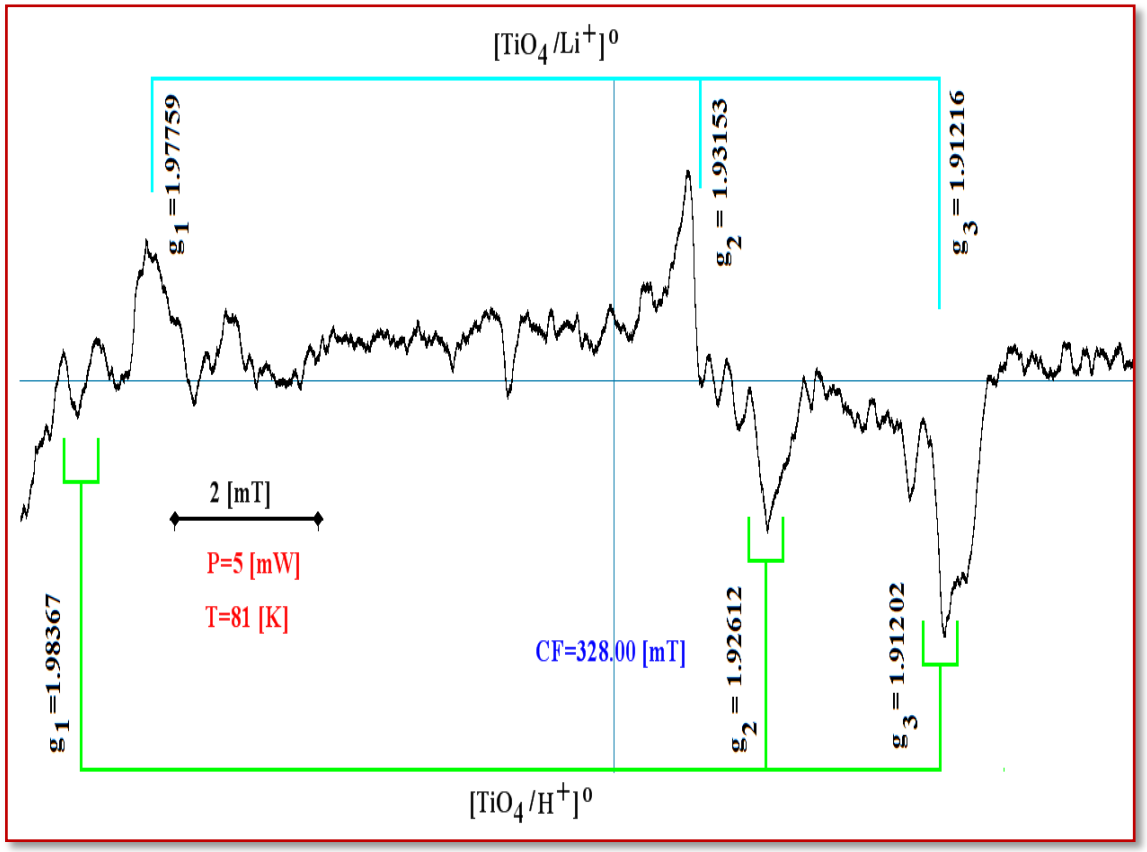
Rombik simetriye sahip olan paramanyetik merkezin spektroskopik yarılma çarpanının izotropik değeri $g_0 = 2.00551$ ve çekirdek spini $5/2$ olan Al atomu

nedeniyle gözlenen aşırı ince yapı yarılmalarının izotropik değeri $a_0 = 0.61mT$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan parametreler literatürle uyum içindedir (Bartoll ve Ikeya 1997; Imai ve Shimokowa 1988; Toyoda ve Falgueres 2003; Toyoda ve ark. 2000; Dobosz ve Krzyminiewski 2007; Toyoda ve Ikeya 1991; Asagoe ve ark. 2011; Shimada 2008; Schnadt ve Rauber 1971)



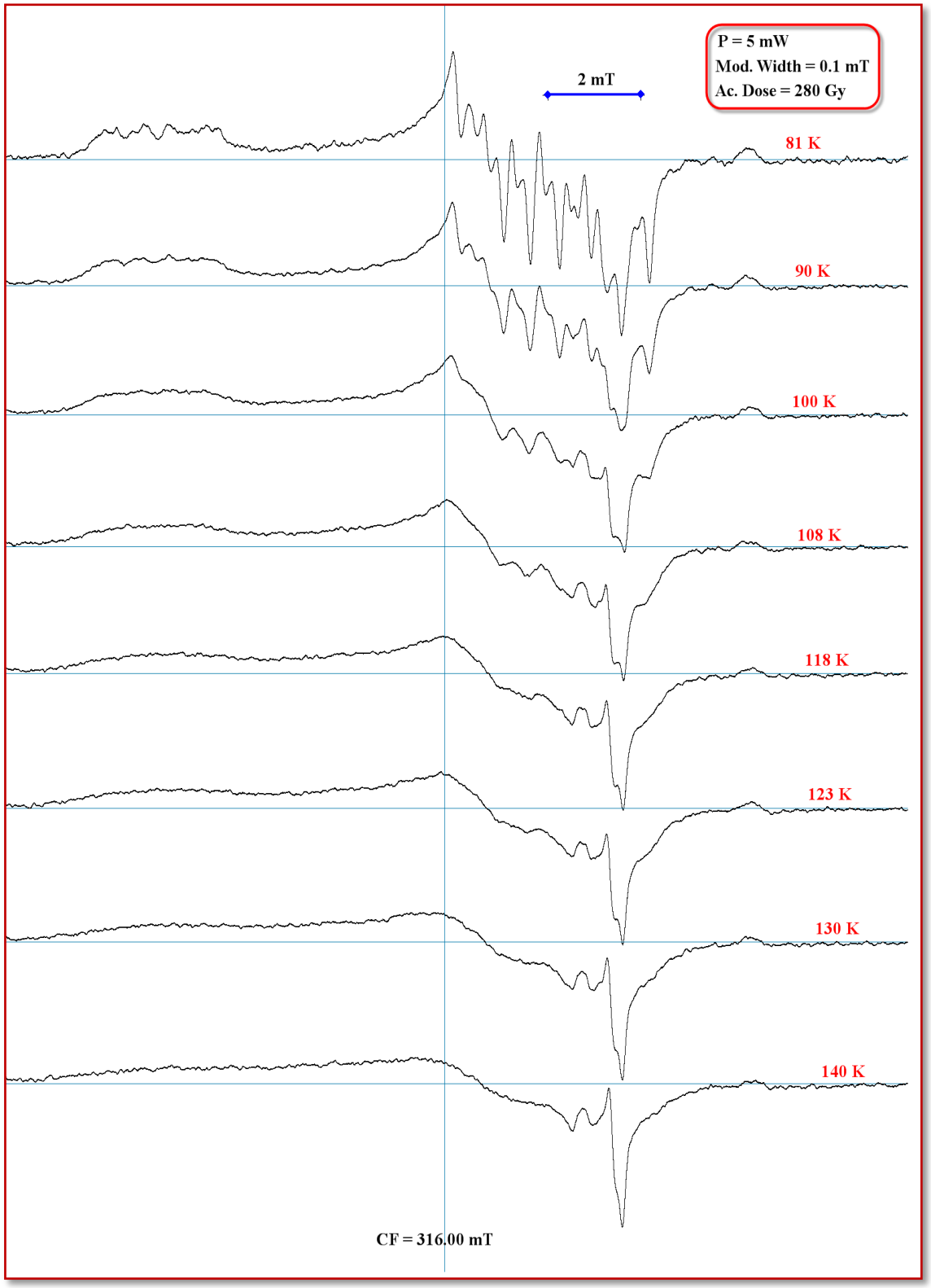
Şekil 7.9. Kumyer1 arkeolojik seramik örneğindeki $[AlO_4]^o$ merkezinin ESR parametreleri

Kumyer1 örneğinde tespit edilen Ti-Li ve Ti-H merkezlerinin ESR parametreleri ise 200Gy ışınlanmış örneğe ait Şekil 7.10 de verilen spektrum kullanılarak hesaplanmış ve literatürdeki değerleriyle uyumlu bulunmuştur (Rinneberg ve Weil 1972; Okada ve ark. 1971, Isoya ve Weil 1979; Yokoyama ve ark. 2004; Toyoda ve ark. 2009; Asagoe ve ark. 2011; Tissoux ve ark. 2008; Shimada 2008; Okada ve ark. 1971)

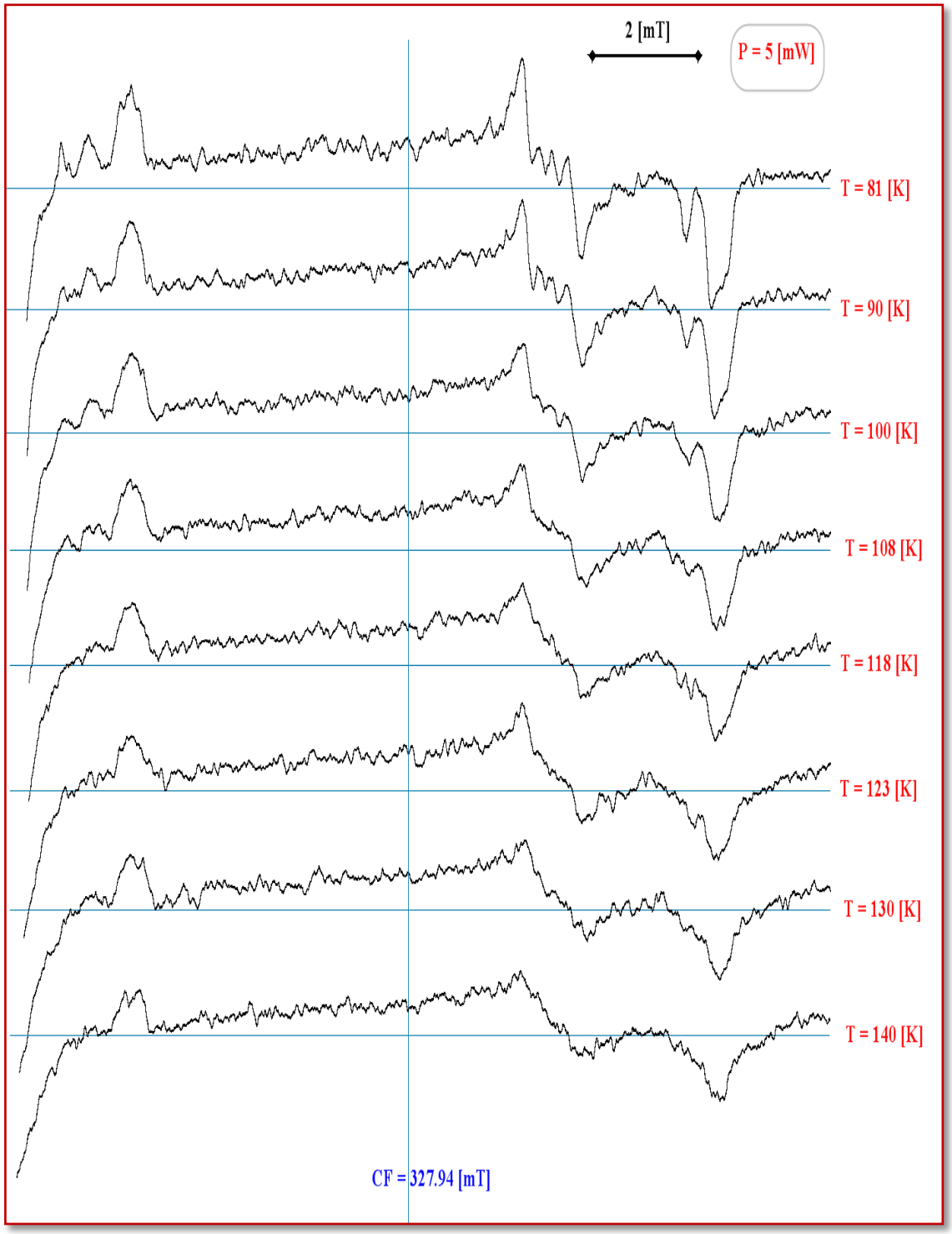


Şekil 7.10. Kumyer1 arkeolojik seramik örneğindeki Ti merkezlerinin ESR parametreleri

Kumyer1 arkeolojik seramik örneği içinde varlığı tespit edilen $[AlO_4]^o$, $[TiO_4/Li^+]^o$ ve $[TiO_4/H^+]^o$ paramanyetik merkezlerinin sıcaklığa bağlılığını belirleyebilmek için kuvars örneklerinin ESR spektumları Al merkezi için 316.00mT ve Ti merkezleri için 327.94mT merkez alanında ve 5mW mikrodalga gücünde kaydedilmiştir. Al merkezi için Şekil 7.11 de ve Ti merkezleri için Şekil 7.12 de verilen bu spektrumlar incelendiğinde Al ve Ti merkezleri için neden 81K ve daha düşük sıcaklıkların uygun olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık artıkça bu paramanyetik merkezlerin tespiti zorlaşmakta hatta 100K sıcaklığından daha yukarı sıcaklıklarda imkansızlaşmaktadır. Al merkezinin aşırı ince yapı pikleri 90K sıcaklığında iç içe girmeye başlamış, şiddetleri doğru ölçülemez hale gelmiştir. Ti-H merkezi 108K sıcaklığında sönmekte, Ti-Li merkezinin ise sinyal şiddetti zayıfladığı için oda sıcaklığına yaklaştıkça gürültüyle karışmaktadır. Bu nedenle Al ve Ti merkezleri kullanılarak yapılan ESR yaş tayini çalışmalarında uygun deney sıcaklığı 77-81K arasındadır.



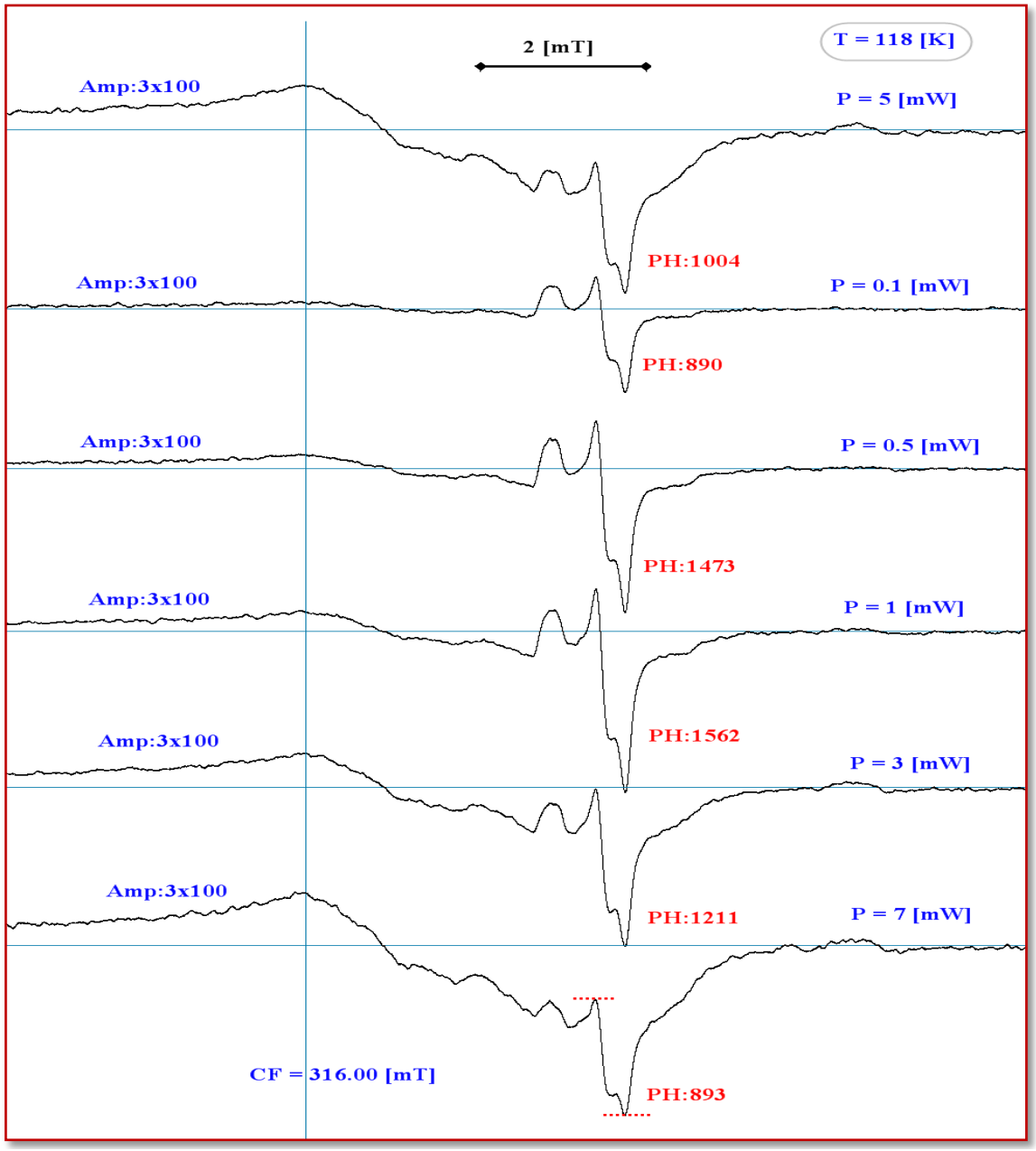
Şekil 7.11. $[AlO_4]^o$ paramanyetik merkezinin sıcaklığa bağlılığı



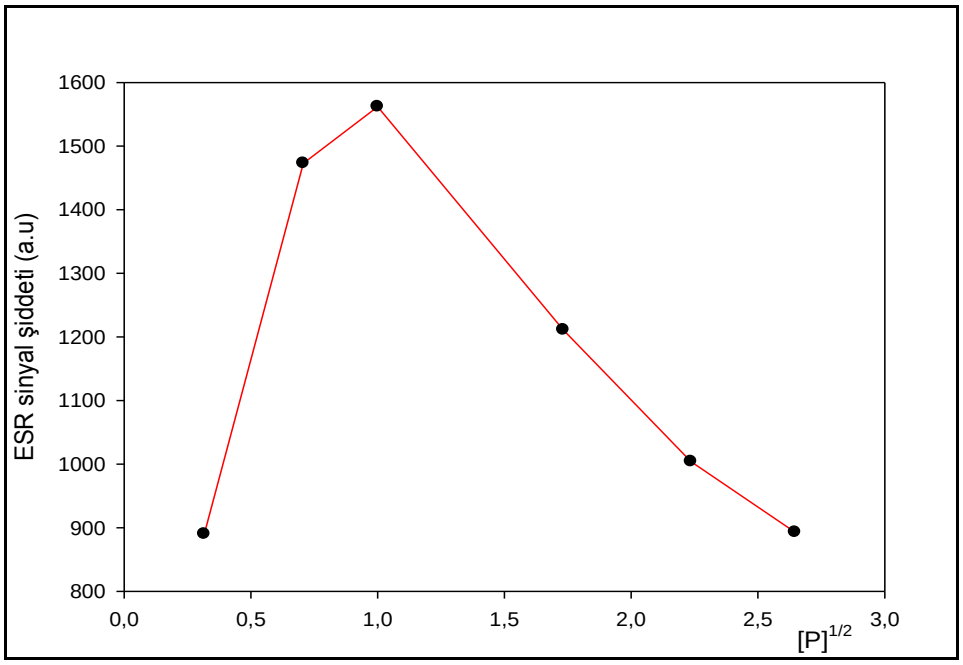
Şekil 7.12. $[TiO_4/H^+]^o$ ve $[TiO4/Li^+]^o$ paramanyetik merkezlerinin sıcaklığa bağlılığı

Şekil 7.11 de verilen Al merkezi için farklı sıcaklıklarda alınan spektrumlar incelendiğinde bir başka önemli ayrıntı gözlenmektedir. Bu spektrumlarda 108K sıcaklığından sonra Al merkezine ait piklerin artık gözlenmediği fakat oda sıcaklığına doğru yaklaştıkça Al merkezinin manyetik alan bölgesinde başka bir radikale ait olduğunu düşündüğümüz pikin ortaya çıktığı açıkça görülmektedir.

Bu radikalin kimliğini tespit edebilmek için 316mT merkez alanında ve 118K sıcaklığında güç çalışması yapılmıştır. Şekil 7.13 de verilen bu spektrumların ilki sıcaklık çalışmasında radikalin pikini gözlemlediğimiz 5mW mikrodalga gücünde diğerleri ise sırasıyla 0.1mW, 0.5mW, 1mW, 3mW, 7mW mikrodalga güçlerinde kaydedilen spektrumlardır. Şekilde PH ile verilen değerler pik yüksekliğidir. Şekil 7.14 de bilinmeyen radikale ait ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişim grafiği verilmiştir. Grafikten ve spektrumlardan da anlaşıldığı üzere radikalin gözlemlendiği en uygun mikrodalga gücü 1mW dır. Daha yukarı güç değerlerinde doyum meydana gelmekte ve sinyal şiddeti azalmaktadır.

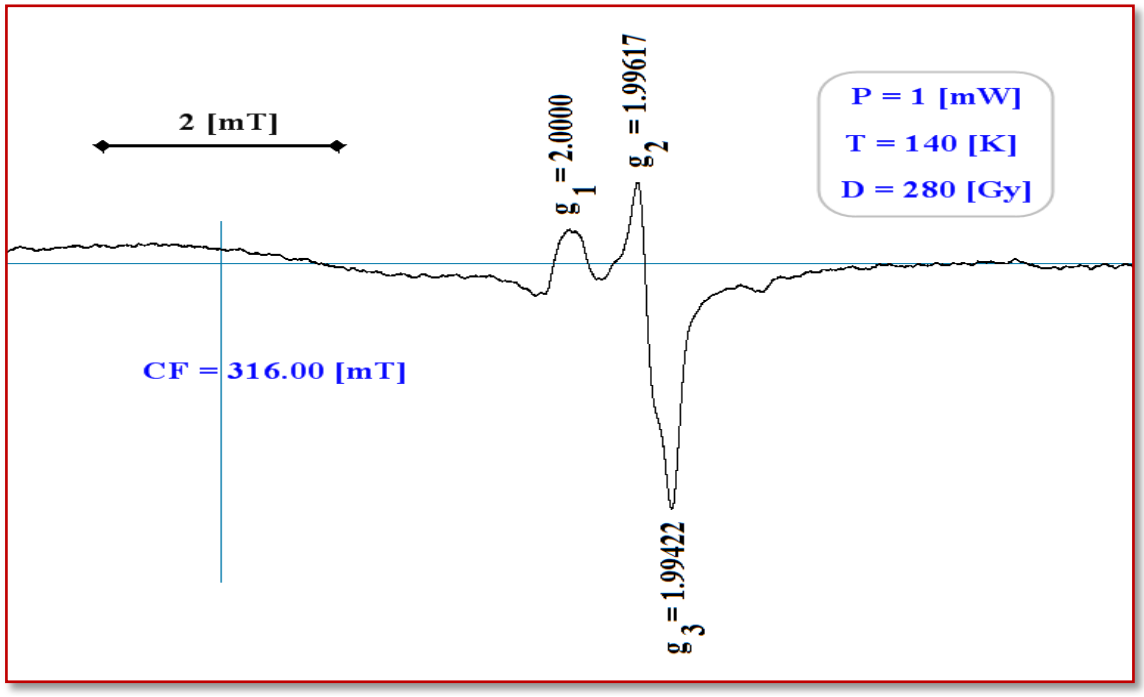


Şekil 7.13. Kumyer1 seramiği kuvars örneği güç çalışması

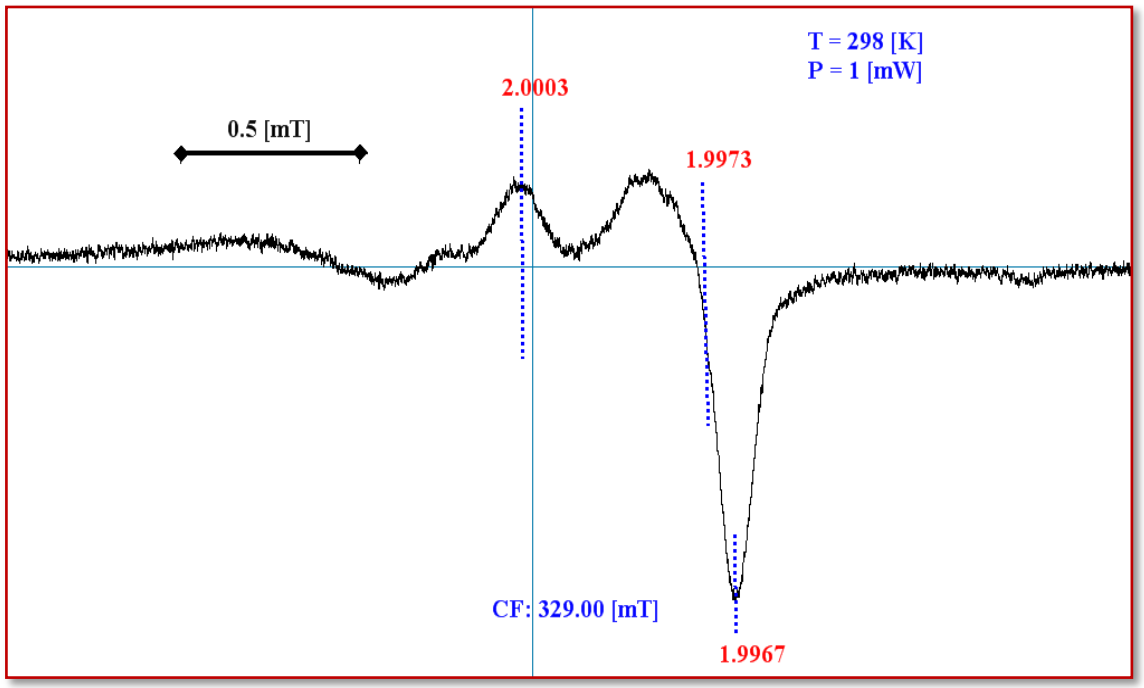


Şekil 7.14. Bilinmeyen radikalin ESR sinyal şiddetinin güce bağlı değişimi

Bu radikalin ESR parametrelerini daha doğru ölçebilmek ve radikali tespit edebilmek için 280Gy ışınlanmış kuvars örneklerinin ESR spektrumları 140K sıcaklığında ve 1mW mikrodalga gücünde kaydedilmiştir. Şekil 7.15 de verilen spektrum üzerinde bilinmeyen radikalin ölçülen spektroskopik yarılma çarpanı değerleri verilmiştir. Ortorombik simetriye sahip olan bu radikalin *g* değerleri, sıcaklığa ve mikrodalga gücüne bağlılığı literatürle kıyaslandığında ESR piklerinin safsızlık kaynaklı ve kararlı bir radikal olan $[GeO_4/Li^+]^o$, Ge merkezi, ait olduğu düşünülmektedir. Aynı radikale ait pikler kuvars örnekleri manyetik ayırma cihazı kullanılarak demir oksit minerallerinden tamamen ayrılmadan önce de oda sıcaklığında gözlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan bu spektrum ve Ge merkezinin oda sıcaklığındaki ESR parametreleri Şekil 7.16 da verilmiştir. Bu değerler literatürdeki Ge merkezi *g* değerleriyle oldukça uyumludur (Tanaka ve ark. 1985; Ikeya 1993; Grün 1989; Weil ve Anderson 1961; Weil 1984; Mackey 1963; Anderson ve Weil. 1959).



Şekil 7.15. $[GeO_4/Li^+]^o$ merkezinin 140K de kaydedilmiş ESR spektrumu ve ESR parametreleri



Şekil 7.16. 200Gy ışınlanmış kimyasal işlemden geçmiş ancak fiziksel işlemden geçmemiş Kumyer1 kuvars örneğinin oda sıcaklığında ESR spektrumu

Ge merkezi ışığa oldukça duyarlı bir merkezdir yani güneş ışığı ile kolayca ağartılabilir. Ağartılma ESR yaş tayini çalışmalarında radikalin sönmesi yani sinyal şiddetinin zayıflaması anlamında kullanılmaktadır. Bir başka deyişle güneş ışığı Ge paramanyetik merkezi için sıfırlayıcı bir olaydır (Tanaka ve ark. 1985) Kumyer1

arkeolojik seramik örneğinde Ge merkezinin gözlenmesi bu arkeolojik örneklerin güneş ışığına maruz kalmadan saklandığının önemli bir göstergesidir.

Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinin yapısında ESR spektroskopik tekniği kullanılarak tespit edilen paramanyetik merkezlerin spektroskopik yarılma çarpanı değerleri Tablo 7.2 de verilmiştir bulunan değerler literatürdeki değerlerle uyum içindedir (Rinneberg ve Weil 1972; Okada ve ark. 1971; Asagoe ve ark. 2011; Tanaka ve ark. 1985; Ikeya 1993; Grün 1989; Weil ve Anderson 1961; Weil 1984; Mackey 1963; Anderson ve ark. 1959; Isoya ve ark. 1988, Isoya ve Weil 1979; Yokoyama ve ark. 2004; Toyoda ve ark. 2009; Tissoux ve ark. 2008; Shimada 2008)

Tablo 7.2. Kumyer1 örneğinde bulunan paramanyetik merkezlerin ESR parametreleri

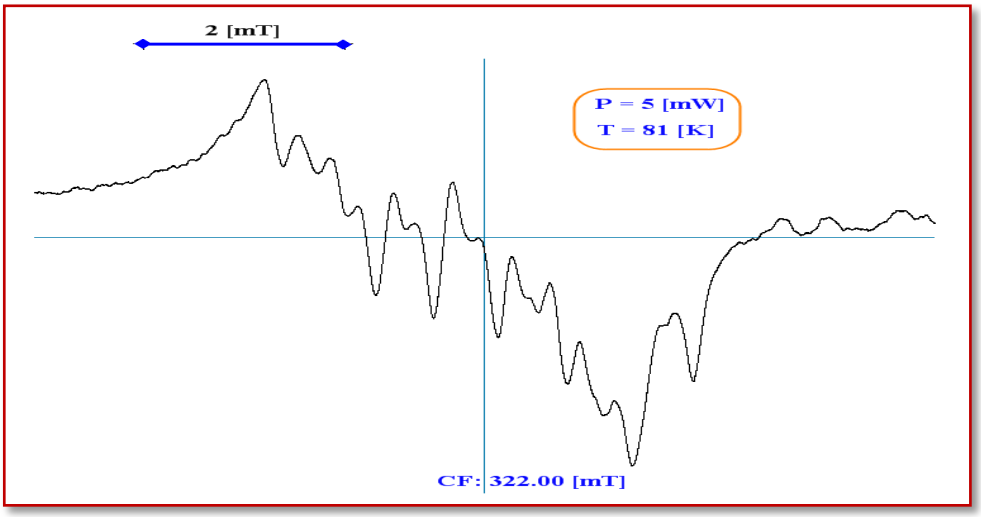
Al merkezi	Ti-Li merkezi	Ti-H merkezi	Ge merkezi
$\boldsymbol{g_1 = 2.00591}$	$g_1 = 1.97759$	$g_1 = 1.98367$	$g_1 = 2.00000$
$\boldsymbol{g_2 = 2.00874}$	$g_2 = 1.93153$	$g_2 = 1.92612$	$g_2 = 1.99617$
$\boldsymbol{g_3 = 2.00187}$	$g_3 = 1.91216$	$g_3 = 1.91202$	$g_3 = 1.99422$
$\boldsymbol{g_{izo} = 2.00551}$	$g_{izo} = 1.94043$	$g_{izo} = 1.94060$	$g_{izo} = 1.99680$

7.2. Eş Süreli Isıtma Deneyi

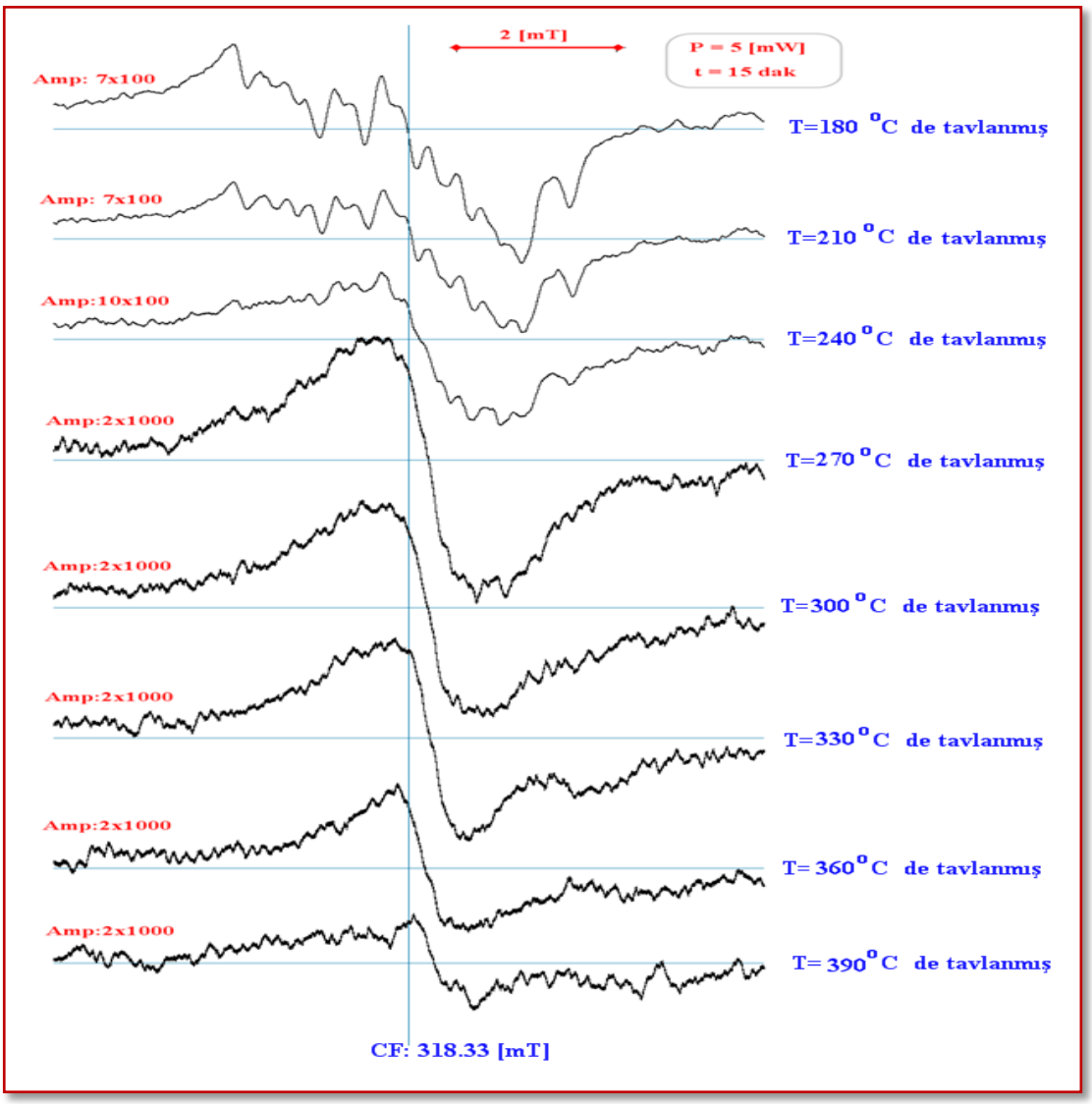
Kumyer1 arkeolojik seramik örneklerinden ayıklanan kuvars tanelerinde varlığı tespit edilen Al ve Ti paramanyetik merkezlerinin ısıl davranışlarını araştırmak üzere eş süreli ısıtma deneyi yapılmıştır. Eş süreli ısıtma deneyleri için 100Gy ışınlanmış 189.36gr kütlesine sahip kuvars örneği kullanılmıştır. Tavlama süresi 15 dakika ve tavlama sıcaklıkları oda sıcaklığı, 180^{o}C, 210^{o}C, 240^{o}C, 270^{o}C, 300^{o}C, 330^{o}C, 360^{o}C ve 390^{o}C olarak seçilmiştir. ESR spektrumları ise 81K sıcaklığında JEOL JESPx-2300 X-band spektrometresiyle kaydedilmiştir.

Şekil 7.17 de Al merkezinin, Şekil 7.20 de ise Ti merkezlerinin tavlama yapılmadan önceki ESR spektrumları verilmiştir. Şekil 7.18-Şekil 7.21 ise sırasıyla Al ve Ti merkezleri için yapılan eş süreli ısıtma deneyleri sonucu kaydedilen ESR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 7.18 deki spektrumlar incelendiğinde 270^{o}C sıcaklığında 15 dakika tavlama sonucu kaydedilen ESR spektrumunda Al merkezinin aşırı ince yapı yarılmalarına ait pikleri gözlenememektedir. Bunun yanı sıra ESR sinyal şiddeti oldukça azalmış bu nedenle spektrumun ekranda gözlenebilmesi için genlik artırılmıştır.

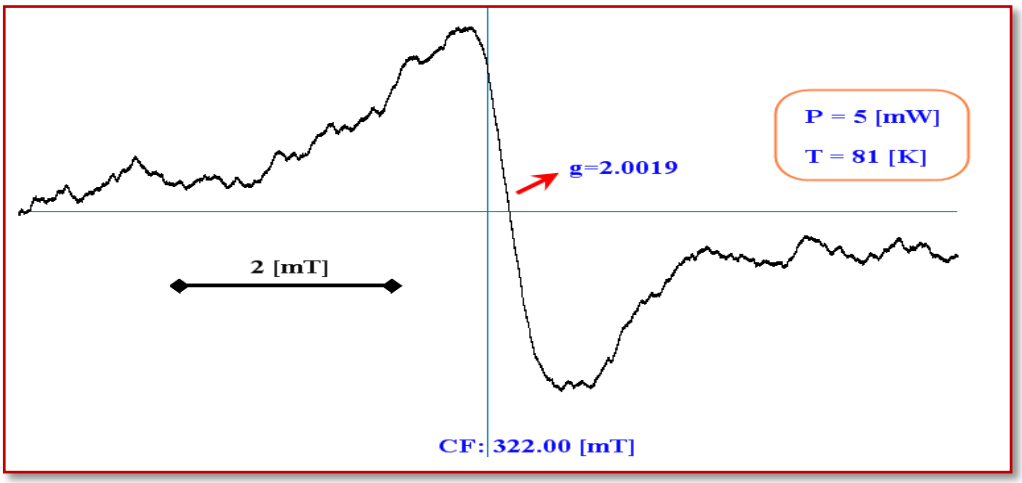


Şekil 7.17. Kumyer1 100Gy ışınlanmış kuvars örneğinin tavlama çalışması yapılmadan önceki 81K sıcaklığında Al merkezine ait ESR spektrumu

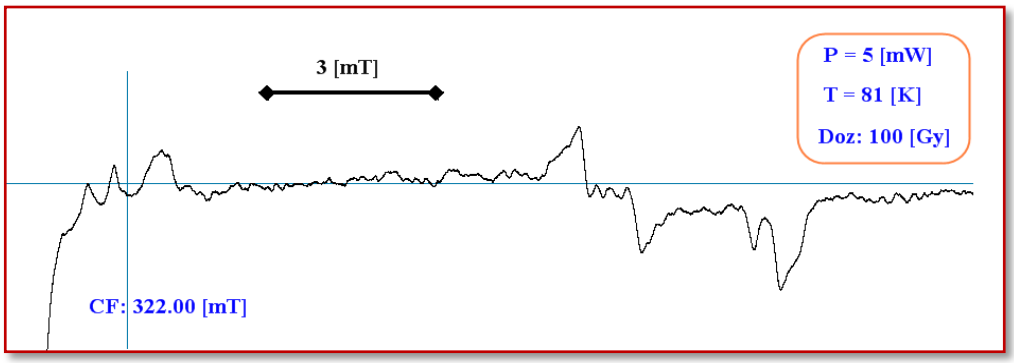


Şekil 7.18. Al merkezi için eş süreli ısıtma deneyi

Şekil 7.18 de verilen spektrumlardan 360°C sıcaklığında 15 dakika tavlama çalışması sonrası elde edilen pikin Al merkezine ait olmadığı düşünülmektedir. Şekil 7.19 da g değeri ile birlikte verilen bu piki oluşturan kararlı radikalin kimliği ile ilgili net bir şey söylemek mümkün olmamıştır.

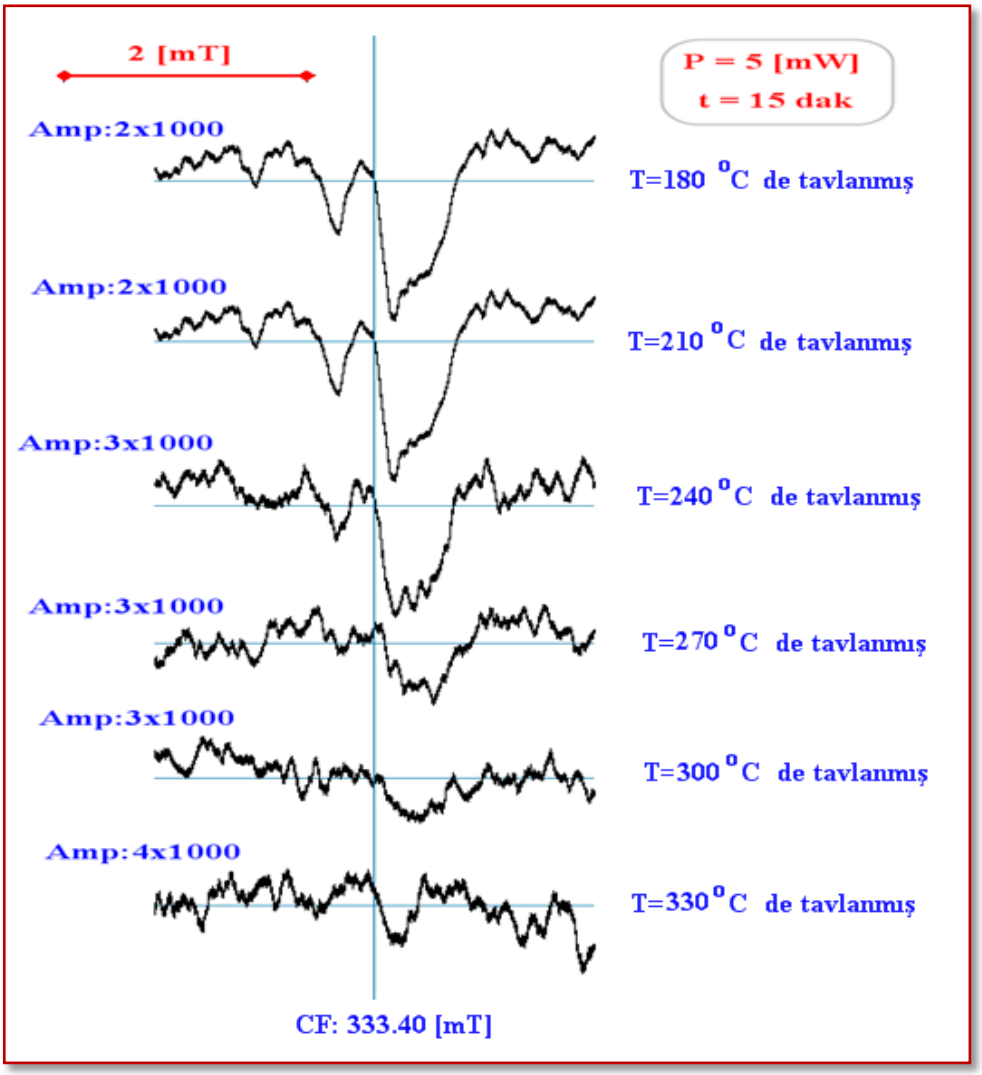


Şekil 7.19. 100Gy ışınlanmış ve 360°C sıcaklığında 15 dakika tavlanmış Kumyer1 kuvars örneğinin ESR spektrumu



Şekil 7.20. Kumyer1 100Gy ışınlanmış kuvars örneğinin tavlama çalışması yapılmadan önceki 81K sıcaklığında Ti merkezine ait ESR spektrumu

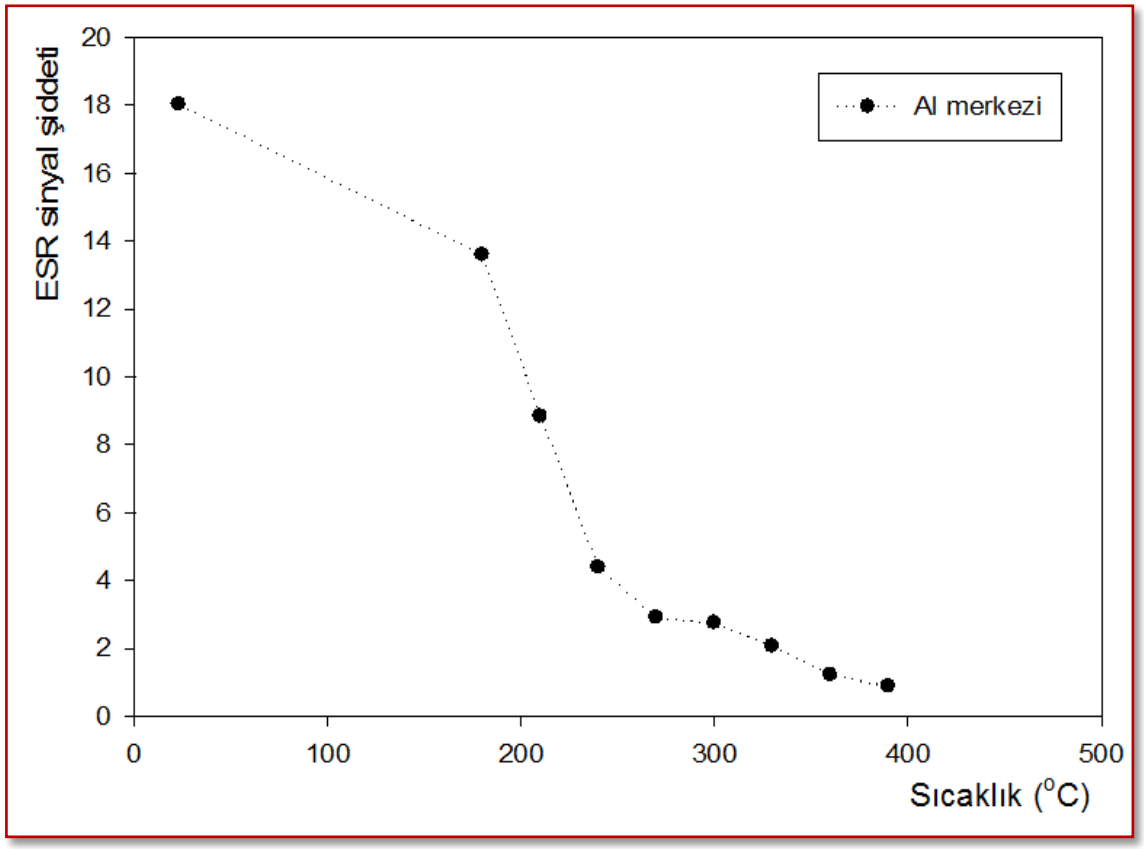
Şekil 7.21 deki spektrumlar incelendiğinde 240°C sıcaklığında 15 dakika tavlama sonucu Ti-H merkezinin ESR sinyal şiddetinin oldukça zayıfladığı 270°C sıcaklığında tavlama sonucu ise artık Ti-H merkezinin tamamen söndüğü Ti-Li merkezinin ise sönmeye başladığı anlaşılmaktadır. 270°C sıcaklığından daha yukarı sıcaklıklarda yapılan tavlama çalışmaları sonucu kaydedilen spektrumlarda Ti-Li merkezinin spektrumunun gürültüyle karıştığı ve ölçülemez hale geldiği 330°C sıcaklığındaki tavlama sonucu ise artık tamamen söndüğü gözlenmektedir. Buradan Ti-Li merkezinin Ti-H merkezinden daha kararlı olduğunu ve yaş tayini çalışmalarında eğer Ti merkezi kullanılacaksa Ti-Li merkezinin kullanılması gerektiğini söyleyebiliriz.



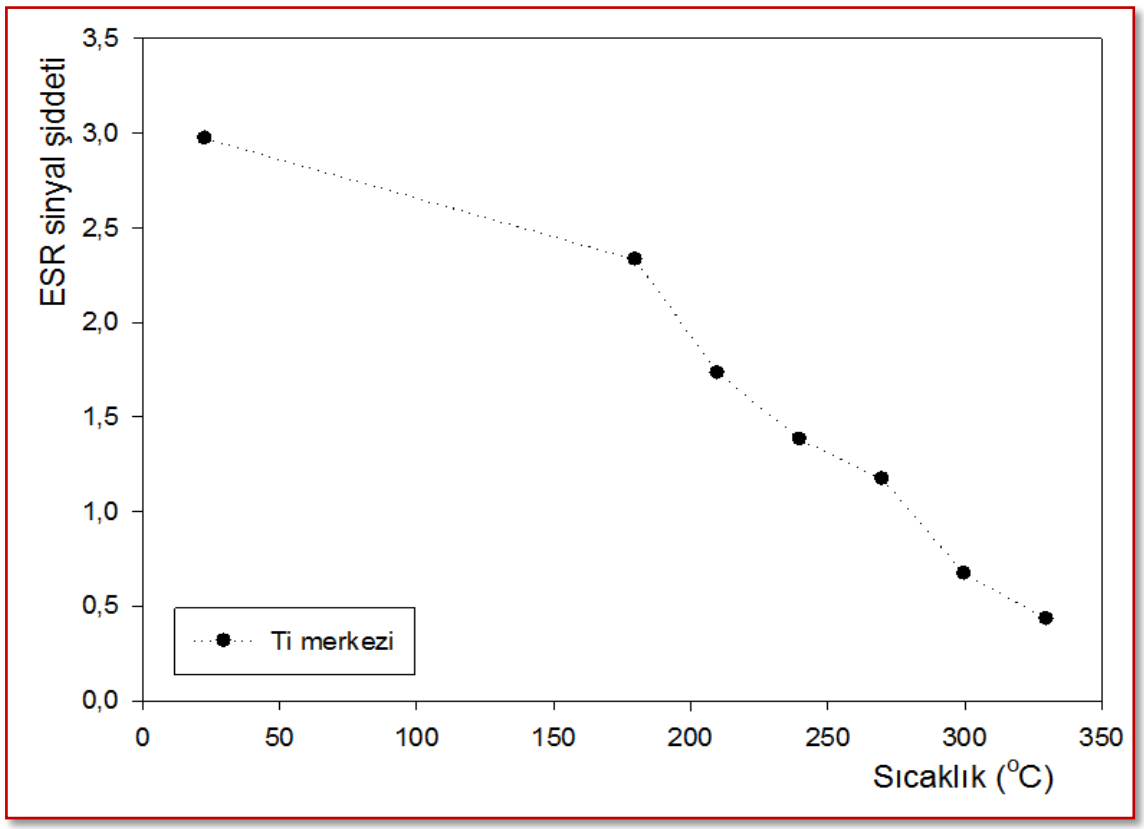
Şekil 7.21. Ti merkezleri için eş süreli ısıtma deneyi

Tablo 7.3. Eş süreli tavlama çalışması sonrası Al ve Ti-Li merkezlerinin ESR sinyal şiddetleri

Tavlama sıcaklığı (°C)	Al pik şiddeti (a.u)	Ti-Li pik şiddeti (a.u)
oda sıcaklığı	18.02	2.97
180	13.59	2.33
210	8.83	1.73
240	4.38	1.38
270	2.90	1.17
300	2.74	0.67
330	2.06	0.43
360	1.21	--------
390	0.87	--------



Şekil 7.22. Al merkezi ESR sinyal şiddetinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi



Şekil 7.23. Ti-Li merkezi ESR sinyal şiddetinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi

7.3. Kumyer1 Örneği ED Hesabı ve ESR Yaş Tayini için Uygun Merkezin Tespiti

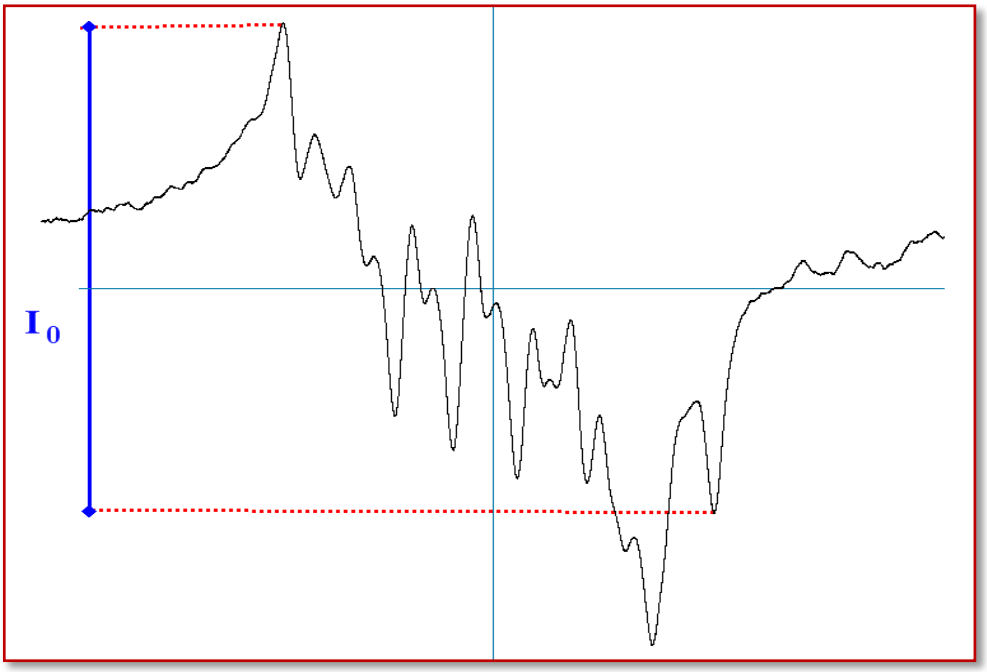
Kumyer Mevkii arkeolojik seramik eserlerin ESR yaş tayini için uygun paramanyetik merkezi tespit etmek üzere kuvars örnekleri paketlenerek farklı dozlarda ışınlanmış ve ESR spektrumları kaydedilmiştir. Al ve Ti merkezleri için 81K sıcaklığında kaydedilen bu spektrumlardan radikale ait ESR sinyal şiddeti hesaplanmış ve doz cevap eğrisi çizdirilerek eşdeğer doz değerleri bulunmuştur.

Farklı kütlelere sahip olan ışınlanmış kuvars örneklerinin ESR sinyal şiddeti hesabı için Denklem (7.1) kullanılmıştır.

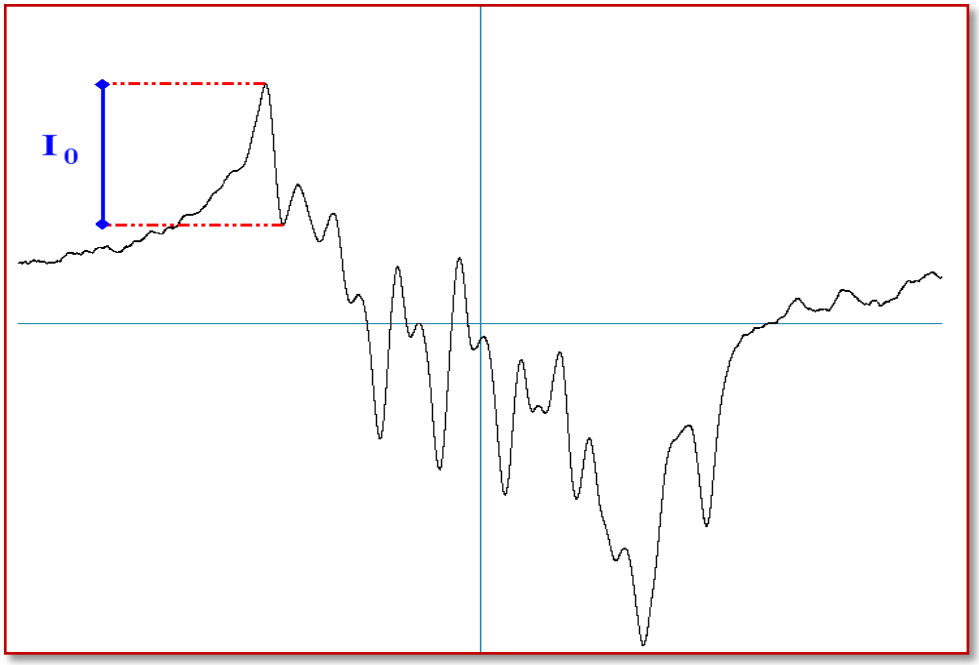
$$I = Pik\ Yüksekliği(PH)/[Kütle(gr)xGenlik] \quad (7.1)$$

Farklı araştırmacılar tarafından jeolojik ve arkeolojik örneklerden ayıklanan kuvars örnekleri için yapılan önceki yaş tayini çalışmalarında paramanyetik merkez olarak Al merkezi kullanıldığında ESR sinyal şiddeti Şekil 7.24 de verildiği gibi ilk pik ve son pik arasındaki yükseklik olarak alınmıştır (Toyoda ve Falgueres 2003). Fakat Kumyer1 seramik örneğinin yapısında bulunan Al merkezinin altında tavlama çalışmaları sonucu kimliği belirlenemeyen bir başka radikale ait olduğu düşünülen farklı bir pik olduğu tespit edilmiştir. Bu pikin radyasyona bağlı davranışı bilinmediğinden Al merkezinin ESR şiddeti olarak ilk ve son pik arasındaki yükseklik alınırsa bu pikinde katkısı nedeniyle hata yapılacağı açıktır. Bu nedenle Kumyer1 seramik örneğindeki Al merkezi için sinyal şiddeti olarak altında başka bir pikten katkı barındırmayan ve ölçümü kolay olan ilk pikin yüksekliğinin alınmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür. Şekil 7.25 de bizim çalışmalarımızda kullandığımız ESR pik şiddeti ölçümü verilmiştir.

Farklı dozlarda ışınlanan örneklerin ESR spektrumları kaydedilirken 125μm tane boyundaki kuvars tanelerinin manyetik alan içindeki yönelime bağlılığından yani tek kristal etkisinden kurtulmak için ESR tüpü içindeki örnekler 35^{o} aralıklarla döndürülerek 5'er kez ölçüm alınmıştır. ESR sinyal şiddeti ise bu 5 ölçümün ortalaması olarak alınmıştır. Böylece yönelim nedeniyle oluşacak hatanın önüne geçilmiştir.



Şekil 7.24. Al merkezi için önceki çalışmalarda alınan ESR pik şiddeti

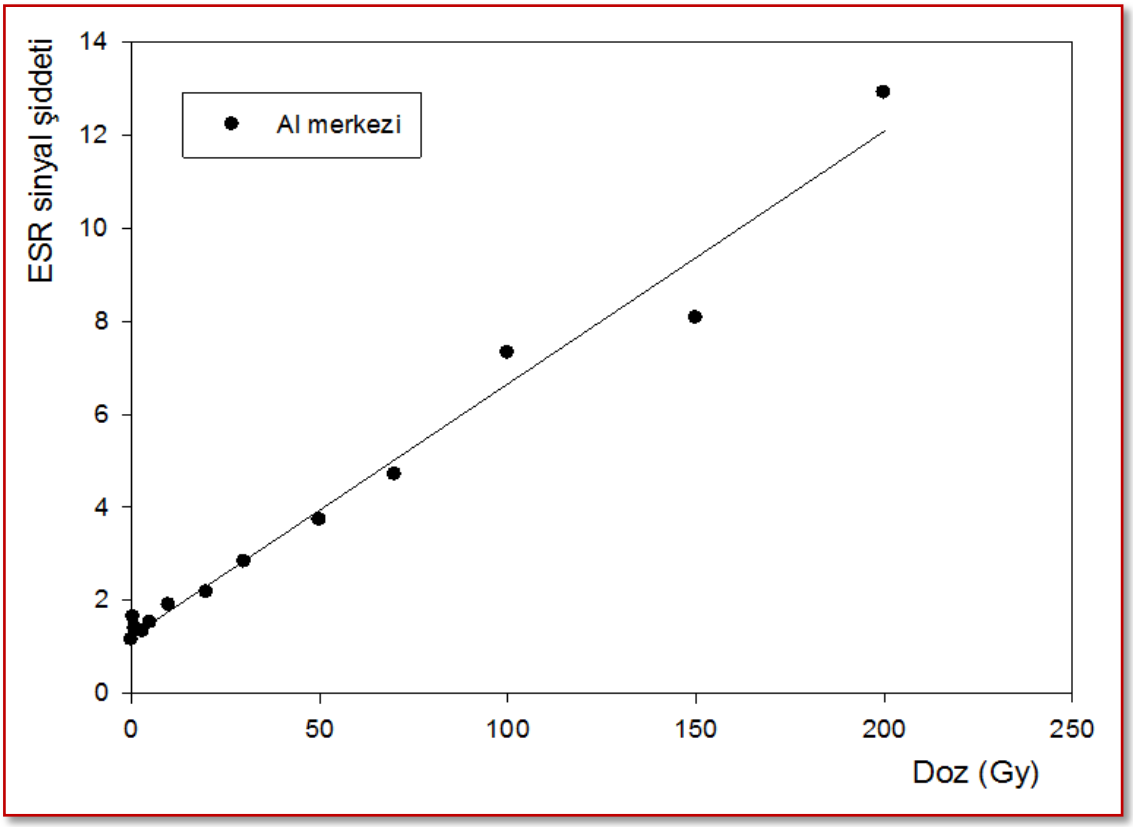


Şekil 7.25. Kumyer1 örneğinde Al merkezi için kullandığımız ESR pik şiddeti

Tablo 7.4 de Kumyer1 seramiklerinde elde edilen kuvars örneklerinin ışınlama doz değerleri, kütleleri ve Al merkezi için sinyal şiddeti verilmiştir. Şekil 7.26 da ise Tablo 7.3 deki değerler kullanılarak Al merkezi için çizdirilmiş olan doz-cevap eğrisi verilmiştir.

Tablo 7.4. Al merkezi için ışınlama dozuna bağlı sinyal şiddetleri

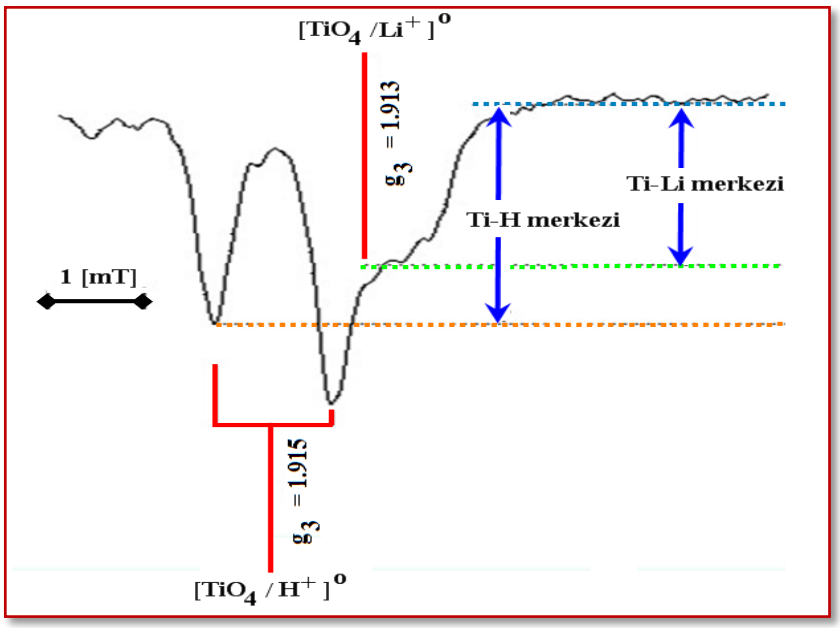
Doz (Gy)	m (mg)	Genlik	Al pik yüksekliği (a.u)	Al pik şiddeti (a.u)
Doğal	173.25	1000	199.0	1.15
0.5	184.20	1000	302.8	1.64
1	178.18	1000	250.2	1.40
3	180.15	1000	239.0	1.33
5	181.95	1000	276.0	1.52
10	183.15	1000	348.8	1.90
20	185.31	1000	401.8	2.17
30	152.72	1000	432.2	2.83
50	180.42	1000	673.2	3.73
70	185.46	1000	872.8	4.71
100	189.36	700	969.8	7.32
150	181.81	600	880.4	8.07
200	99.90	600	774.0	12.91



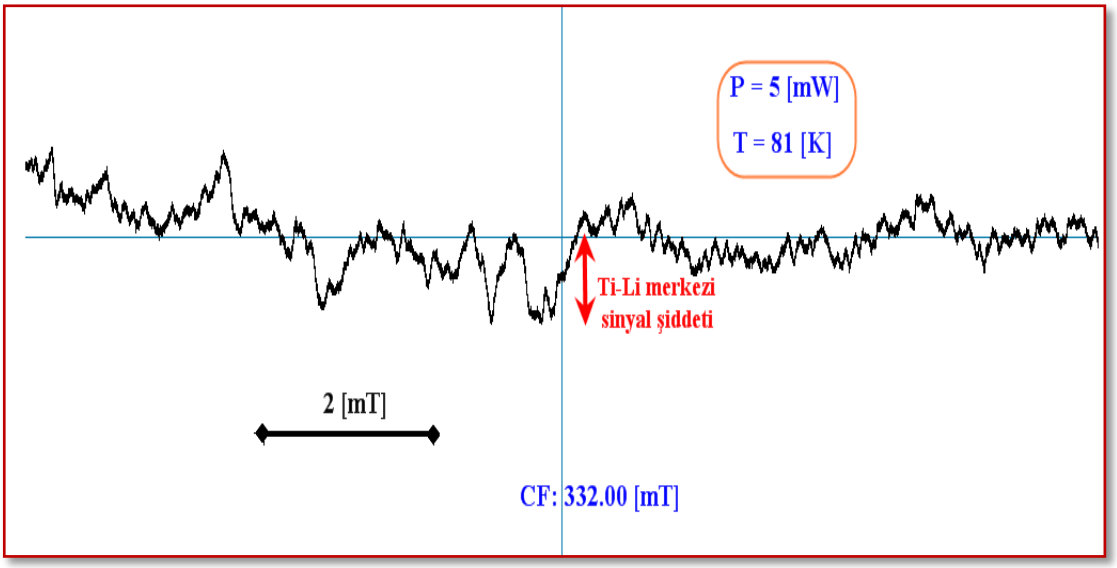
Şekil 7.26. Al merkezi için doz-cevap eğrisi

Kuvars örnekleri içinde bulunan Al merkezinin ESR sinyal şiddeti büyük olduğu için ve bu nedenle gürültüyle karışmadığı için ölçmek kolay olmuştur. Al merkezinin doz-cevap eğrisi "en küçük kare benzetişim yöntemi" kullanılarak, verilerin sıfır ordinata ekstrapolasyonu ile y=ax+b gibi bir denkleme uyduğu bulunmuş ve Al paramanyetik merkezi için eşdeğer doz (ED) hesaplanmıştır. Al merkezi için hesaplanan "**eşdeğer doz"**, **24.71Gy** büyüklüğündedir.

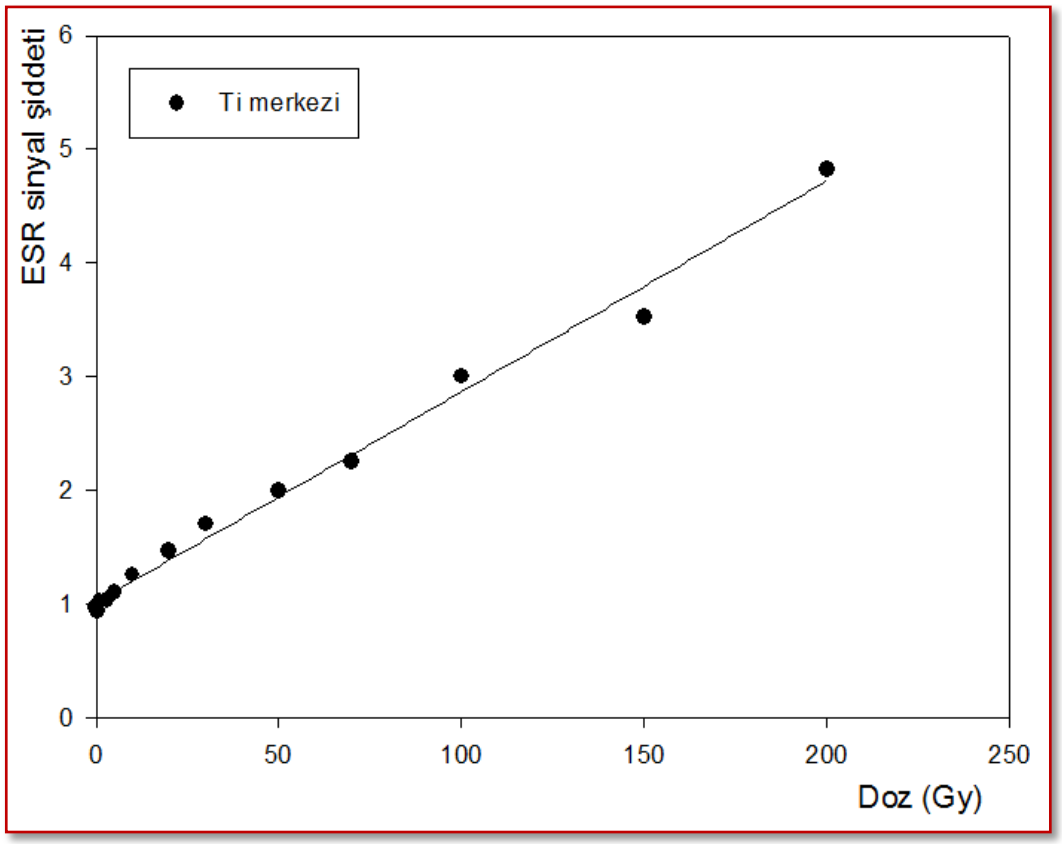
Farklı dozlarda ışınlanmış kuvars örnekleri için aynı çalışmalar Ti merkezi kullanılarak da yapılmıştır. Farklı araştırmacılar tarafından Ti-Li ve Ti-H merkezleri için ölçülen sinyal şiddetleri Şekil 7.27 de verildiği gibidir (Asagoe ve ark. 2011, Okada ve ark. 1971) Kumyer1 örneği için Ti-H merkezi çok zayıf olduğundan Ti-Li merkezinin sinyal şiddeti ölçülmüştür. Ancak bazı spektrumlarda Ti-H merkezinin sinyali Ti-Li merkezinin altına kambur gibi girmesi nedeniyle Ti-Li merkezinin sinyal şiddetinin ölçülmesini zorlaştırmıştır. Ayrıca özellikle ışınlanmamış doğal örnekte ve düşük dozlarda ışınlanmış örneklerde Ti-Li merkezinin sinyal şiddeti zayıftır ve ESR taban çizgisinin (baseline) gürültü piki nedeniyle düz gözlenememesi nedeniyle sinyal şiddetinin doğru ölçülmesi zorlaşmaktadır. Bu durum Şekil 7.28 de verilen 10Gy radyasyon dozunda ışınlanmış Kumyer1 kuvars örneğinin ESR spektrumunda gösterilmiştir. Aslında genel olarak Ti merkezlerinin her ikisinin de sinyal şiddeti Al merkezi kadar şiddetli değildir ve ölçülmesi zordur. Bunlara rağmen Ti-Li merkezi için farklı dozlarda ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddetleri ölçülmüş ve değerler Tablo 7.5 de verilmiştir.



Şekil 7.27. Ti merkezi için ESR pik şiddeti ölçümü



Şekil 7.28. 10Gy ışınlanmış Kumyer1 örneği Ti-Li merkezi sinyal şiddeti



Şekil 7.29. Ti-Li merkezi için doz-cevap eğrisi

Tablo 7.5. Ti-Li merkezi için ışınlama dozuna bağlı sinyal şiddetleri

Doz (Gy)	m (mg)	Genlik	Ti-Li pik yüksekliği (a.u)	Ti-Li pik şiddeti
Doğal	173.25	2000	332.4	0.96
0.5	184.20	2000	341.0	0.93
1	178.18	2000	363.4	1.02
3	180.15	2000	370.2	1.03
5	181.95	2000	400.0	1.10
10	183.15	2000	456.6	1.25
20	185.31	2000	542.2	1.46
30	152.72	2000	519.4	1.70
50	180.42	2000	718.6	1.99
70	185.46	2000	834.6	2.25
100	189.36	2000	1134.4	3.00
150	181.81	2000	1278.0	3.52
200	99.90	2000	962.4	4.82

Tablo 7.4 de verilen Ti-Li merkezi için elde edilen doza bağlı ESR sinyal şiddetleri kullanılarak doz-cevap eğrisi oluşturulmuş "en küçük kare benzetişim yöntemi" kullanılarak, verilerin sıfır ordinata ekstrapolasyonu ile Ti merkezi için eşdeğer doz hesaplanmıştır. Grafiğin y=ax+b fonksiyonuna uyduğu anlaşılmış ve Ti-Li merkezi için **"eşdeğer doz"**, **52.41 Gy** olarak hesaplanmıştır.

Ti-Li merkezi için elde edilen ED değeri Al merkezi için elde edilen değerin neredeyse iki katı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum sinyal şiddeti Al merkezine göre çok zayıf olan ve bu nedenle ölçümü zor olan Ti-Li merkezinin Kumyer1 kuvars örneklerinde ESR yaş tayini için kullanılamayacağını göstermektedir. Kumyer1 arkeolojik seramik örneklerinde yaş tayini için en uygun olan paramanyetik merkez kararlı $[AlO_4]^o$ hol merkezidir.

8. ÖRNEKLERİN ICP-MS ANALİZİ

Bu tez çalışmasında Kumyer Mevkii'nden alınan ve *Kumyer1*, *Kumyer2*, *Kumyer3* ve *Kumyer4* olarak etiketlediğimiz dört arkeolojik seramik örneği ve *Kumyer Mevkii toprak örneği* ICP-MS metoduyla incelenmiştir. Bu örneklerin ICP-MS tekniği ile analizi yapılarak; örneklerin yapısındaki elementlerin analizi ile kil yapısının ortaya çıkarılması, örneklerin yapısında ve bölgedeki toprakta bulunan radyoaktif elementlerin tespiti amaçlanmıştır.

Arkeolojik Seramik Örneklerinin ICP-MS Analizi için Hazırlanması;

ICP-MS metodunda incelenecek örneğin tamamen çözdürülmesi amacıyla örneklerin yapısındaki bileşenlere bağlı olarak farklı örnek hazırlama metotları mevcuttur. Çanak-çömlek (arkeolojik seramik) örnekleri topraktan (kil) yapılmıştır. Kilin yapısında bulunan bileşenler tespit edilerek bu örnekler için ICP-MS ölçümlerine en uygun örnek hazırlama metodu seçilmiştir.

Öğütülmüş ve farklı tane boylu eleklerden geçirilerek elenmiş Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerinden $125\mu m$ tane boyundan daha küçük olanları alınarak $0.2gr$ tartılmıştır. Bu örnekler için seçilen ICP-MS örnek hazırlama metodu iki adımda uygulanmıştır. Uygulanan adımlar;

- Birinci adım: Bu adımda her bir örneğe aşağıda belirtilen asitler verilen miktarlarda eklenir ve 210^{o}C' ye kadar ısıtılmış mikrodalga fırında 10 dakika yakılır. Teflon tüpler soğumaya bırakılır.

Asit Tipi	Hacim (ml)
HF	7
HNO_3	3
HCl	1

- İkinci adım: Birinci adımdan sonra örneklere 30 ml Borik asit eklenir. Teflon tüpler sıkıca kapatılır ve 210^{o}C'ye kadar ısıtılmış mikrodalga fırında numuneler 5 dakika yakılır. Böylece örneğin çözünmesi işlemi tamamlanır ve örnekler ICP-MS analizine hazır hale getirilmiş olur. Şekil 8.1 de arkeolojik seramik örneklerinin anlatılan kimyasal adımlardan sonra çözünmüş hali, Şekil 8.2 de örneklerin mikrodalga fırında yakılmak üzere kaplara konulması, Şekil 8.3 de ise mikrodalga fırın ve örneklerin bu fırına nasıl yerleştirildiği gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Kimyasal adımlardan sonra çözünmüş seramik örnekleri



Şekil 8.2. Örneklerin mikrodalga fırında yakılmak için kaplara konulması



Şekil 8.3. Mikrodalga fırın ve örneklerin fırına yerleşimi

Kalibrasyon Doğrusu Çizimi ve Standart Çözeltilerin Hazırlanması;

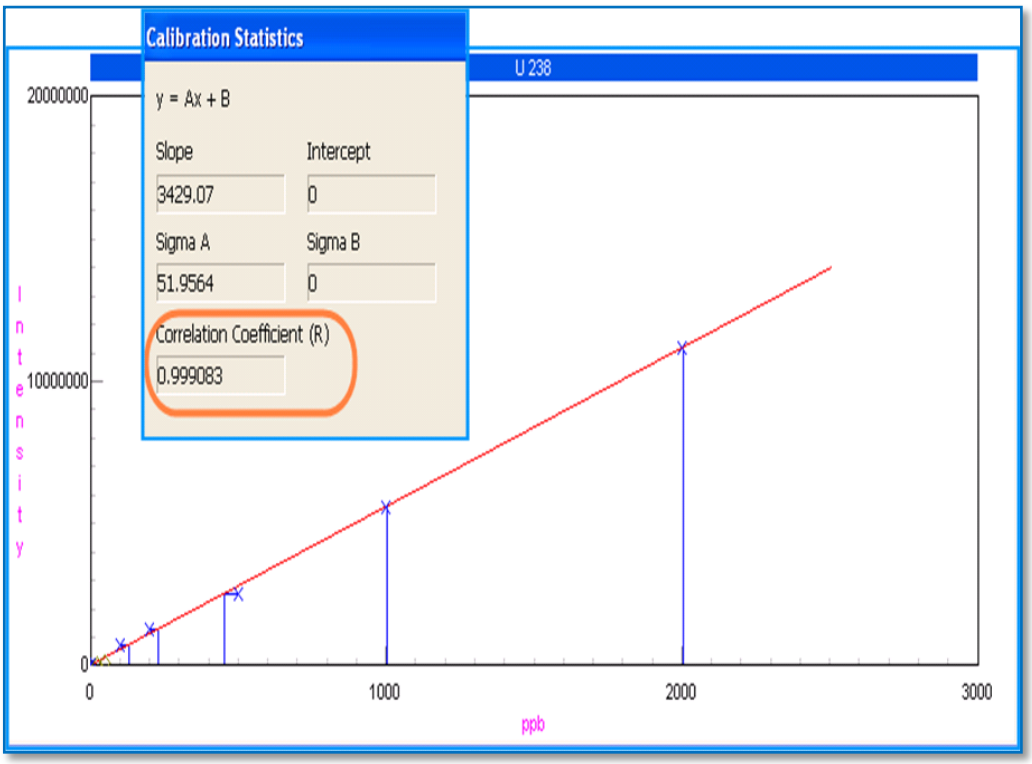
Bu tez çalışmasında, ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K elementleri içeren standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon doğrusu çizdirilmiştir. Kalibrasyon doğrusu, elementlerin bilinen derişimlerine karşılık gelen sinyal şiddetlerini belirlemede kullanılır. Derişim-şiddet değerleri kullanılarak, derişimi bilinmeyen numunede bulunan elementin şiddetine karşılık gelen değer cihaz tarafından belirlenmiş olur. Kalibrasyon doğrusunun çiziminden önce standart çözeltiler hazırlanır.

Standart çözeltilerin hazırlanması aşamasında ilk olarak; ICP-MS analizi yapılacak örneğe, %65 lik HNO_3 den 14.4lt ve hacmi 1000ml olana kadar saf su ilave edilerek %2 lik HNO_3 çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan bu çözelti, karışım halindeki derişik (10mg/L) toplu element çözeltisine eklenmiştir. Hatayı minimize etmek için 2ppm, 1ppm, 500ppb, 200ppb, 100ppb, 50ppb, 25ppb, 10ppb, 5ppb, 1ppb olmak üzere 10 adet standart çözelti kullanılmıştır. Böylece ICP-MS ölçümleri öncesinde yapılacak kalibrasyon işlemi için standart çözeltiler hazır hale getirilmiştir. Şekil 8.4 de hazırlanan bu standart çözeltilerin sisteme verilmesi gösterilmiştir.



Şekil 8.4. Hazırlanan standartların sisteme verilmesi

Standart çözeltilerin hazırlanmasının ardından ICP-MS analizi yapılacak her bir örnek için kalibrasyon doğrusu çizdirilmiştir. Şekil 8.5 de gösterildiği gibi çizimden sonra korelasyon katsayısı (R) değerleri kontrol edilir. Bu değer, analiz sonuçlarının güvenilir olduğunu gösteren bir parametredir. Bu sebeple, R değerinin, 1'e mümkün olduğunca yakın olması istenir. Çalışmaya geçebilmek için R en az 0.995 olmalıdır.



Şekil 8.5. Kalibrasyon doğrusu çizimi

ICP-MS Analizi Sonuçlarının Elde Edilmesi;

Gerekli kimyasal işlemlerden geçirilen ve kalibrasyon doğruları çizdirilen Kumyer Mevkii örneklerinin ICP-MS tekniği ile yapılarında bulunan elementlerin analizi yapılmıştır. Tablo 8.1, 8.2 ve 8.3 de her bir örneğin yapısındaki elementlerin miktarları verilmiştir.

Tablo 8.1. Kumyer Mevkii'ne ait örneklerin ICP-MS analiz sonuçları (liste1)

Element	Kumyer1	Kumyer2	Kumyer3	Kumyer4	Kumyer Toprak
SiO_2 (%)	54.9	57.42	53.74	53.06	46.71
Al_2O_3 (%)	22.18	21.53	27.31	26.54	13.16
Fe_2O_3 (%)	3.72	3.63	4.43	4.3	4.43
MgO (%)	0.93	0.9	0.98	0.86	1.21
CaO (%)	2.08	2.22	1.27	1.55	13.24
Na_2O (%)	0.63	0.9	0.81	0.83	0.8
K_2O (%)	2.58	2.98	3.07	2.96	2.04
TiO_2 (%)	1.04	0.81	0.71	0.7	0.56
P_2O_5 (%)	0.28	0.29	0.14	0.16	0.56
MnO (%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.12
Cr_2O_3 (%)	0.013	0.012	0.007	0.008	0.014
^{28}Ni (ppm)	53	36	34	45	50
^{21}Sc (ppm)	16	15	11	10	10
^{56}Ba (ppm)	913	943	759	789	416
^{4}Be (ppm)	<1	3	5	6	3
^{27}Co (ppm)	7.9	8.8	10	9.8	13.1
^{55}Cs (ppm)	7.9	7.8	9.4	8.4	5.9
^{31}Ga (ppm)	29	25.9	34.2	30.6	18.2
^{72}Hf (ppm)	3.6	5.3	2.7	2.2	4.2

Tablo 8.2. Kumyer Mevkii'ne ait örneklerin ICP-MS analiz sonuçları (liste2)

Element	Kumyer1	Kumyer2	Kumyer3	Kumyer4	Kumyer Toprak
^{41}Nb (ppm)	19.7	15.9	17.4	16.8	13.5
^{37}Rb (ppm)	145	139.5	173.3	181.8	104.1
^{50}Sn (ppm)	7	6	6	5	3
^{38}Sr (ppm)	88.7	107.4	85.9	83.5	137.1
^{73}Ta (ppm)	1.3	1.2	1.4	1.2	0.9
^{90}Th (ppm)	22.7	21.5	30.2	28.2	13.3
^{92}U (ppm)	4.9	4.8	5.1	4.4	2
^{23}V (ppm)	93	96	65	63	84
^{74}W (ppm)	3.5	2.8	2.9	2.6	2.3
^{40}Zr (ppm)	132.8	174	100.2	90.6	159.1
^{39}Y (ppm)	40.1	41.1	72.7	69.8	32.4
^{57}La (ppm)	51.9	50.1	67	63.5	37.3
^{58}Ce (ppm)	97.8	99.7	153.9	146.1	75.1
^{59}Pr (ppm)	12.59	11.91	15.9	15.07	8.47
^{60}Nd (ppm)	46.3	45.7	59.8	58.8	32.5
^{62}Sm (ppm)	9.22	9.01	12.17	11.87	6.04
^{63}Eu (ppm)	1.64	1.55	2.34	2.32	1.19
^{64}Gd (ppm)	8.38	8.06	12.12	11.22	5.82
^{65}Tb (ppm)	1.36	1.27	2.01	1.83	0.9

Tablo 8.3. Kumyer Mevkii'ne ait örneklerin ICP-MS analiz sonuçları (liste3)

Element	Kumyer1	Kumyer2	Kumyer3	Kumyer4	Kumyer Toprak
^{66}Dy (ppm)	7.48	7.91	12.4	11.51	5.73
^{67}Ho (ppm)	1.38	1.45	2.44	2.34	1.06
^{68}Er (ppm)	3.82	3.93	6.9	6.32	3.06
^{69}Tm (ppm)	0.59	0.58	1.02	0.94	0.45
^{70}Yb (ppm)	3.49	3.63	5.83	5.74	2.91
^{71}Lu (ppm)	0.49	0.49	0.81	0.73	0.41
^{42}Mo (ppm)	0.5	0.3	<0.1	0.3	0.6
^{29}Cu (ppm)	30.4	22.7	11.2	13.5	40.6
^{82}Pb (ppm)	19.3	15.7	14.1	20.2	16.5
^{30}Zn (ppm)	59	59	27	42	87
^{28}Ni (ppm)	42.6	25.6	21.2	29.9	42.8
^{33}As (ppm)	8.3	6.3	2.3	2.6	12.9
^{48}Cd (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6
^{51}Sb (ppm)	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.2
^{83}Bi (ppm)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3
^{47}Ag (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
^{79}Au (ppb)	81.3	3.9	2.6	3.3	10.9
^{80}Hg (ppm)	0.02	0.02	0.01	<0.01	0.03
^{81}Tl (ppm)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4
^{34}Se (ppm)	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, Muğla ili, Yatağan ilçesi, Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örnekleri, ESR spektroskopik tekniği ve ICP-MS tekniği ile incelenmiştir. ESR yaş tayini için en uygun örnek hazırlama metodu belirlenerek Kumyer Mevkii örneklerinin ESR yaş tayinine uygunluğu araştırılmış ve bunun için en uygun paramanyetik merkez belirlenmiştir.

Arkeolojik bir maddedeki yük denkliği, madde içindeki ya da çevresindeki uranyum (^{235}U), toryum (^{232}Th) ve potasyum (^{40}K) radyoaktif çekirdekleri ile onlara ilişkin ürün çekirdeklerinin yaydığı α-, β- ve γ- ışınları nedeniyle bozulabilir ve madde içinde kusurlar oluşabilir. ESR; madde içindeki bu kusurları incelenen örneğe zarar vermeksizin doğrudan tespit etmemize olanak sağlayan bir manyetik rezonans tekniğidir.

Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örnekleri güneş ve nemden etkilenmeyecek şekilde laboratuara taşınarak saf su ile iyice yıkanmış ve güneş görmeyecek bir yerde kurutulmuştur. Örnekler ESR ve ICP-MS analizi için önce iri parçalara ayrılmış sonra agat havanda yavaş vurma adımlarıyla $250\mu m > örnek > 125\mu m$ tane boyuna gelecek şekilde öğütülmüştür.

Tezin 6. Bölümünde anlatıldığı gibi yapılan deneysel çalışmalarla Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örnekleri için ESR yaş tayinine en uygun örnek hazırlama yönteminin Metod2 ve Metod4 olduğu tespit edilmiştir. Metotlar uygulanmadan önce ve sonra alınan ESR spektrumlarında Metod1 ve Metod3 de demir pikinin halen gözlenmekte olduğu anlaşılmış ve bu metotların yaş tayini için yeterli olmadığı belirlenmiştir. Metod2 ve Metod4 de kullanılan kimyasallar aynı yalnızca uygulanma süreleri farklıdır. Böylece HCl ve HF çözücülerinin kuvars ayıklama işlemlerinde mutlaka kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Tezin 7. Bölümünde Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinin yapısında bulunan paramanyetik merkezlerin ESR spektroskopik tekniği ile belirlenmesi yer almaktadır. Seramik örneğinin kazınan iç ve dış yüzeyleri sırasıyla “kabın içi” ve “kabın dışı” olarak ortada kalan kısım ise “kabın kendi” olarak etiketlenmiştir. Bu örneklerin hiçbir kimyasal işlem görmemiş halinin ESR spektrumları alınmış ve yapıda bulunan demir oksit moleküllerinin g değerleri hesaplanarak radikal simetrileri belirlenmiştir.

Daha sonra kimyasal ve fiziksel işlemden geçmiş örneklerin spektrumu incelenerek özellikle $g = 2$ bölgesindeki hematit pikinden kurtulmak için manyetik ayırma işleminin gerekliliği ortaya konmuştur.

Örneklerin 81K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumunda Al paramanyetik merkezine ait pikler net bir şekilde gözlenmektedir. Al merkezinin ESR parametreleri hesaplanmış ve literatürdeki değerleriyle uyumlu bulunmuştur (Bartoll ve Ikeya 1997; Imai ve Shimokowa 1988; Toyoda ve Falgueres 2003; Toyoda ve ark. 2000; Dobosz ve Krzyminiewski 2007; Toyoda ve Ikeya 1991; Asagoe ve ark. 2011; Shimada 2008; Schnadt ve Rauber 1971).

Al merkezi için düşük sıcaklığın önemini vurgulamak amacıyla farklı sıcaklıklarda ESR spektrumları alınmış ve Al merkezine ait piklerin yukarı sıcaklıklara çıkıldıkça zayıfladığı onun bulunduğu manyetik alan bölgesinde ise başka bir pikin kendini göstermeye başladığı gözlenmiştir. 118K sıcaklığında kendini net bir şekilde belli eden bu pikin hangi paramanyetik merkeze ait olduğunu anlamak için bu sıcaklıkta güç çalışması yapılmış farklı mikrodalga güçlerinde ESR spektrumları kaydedilmiştir. Mikrodalga gücüne bağlı ESR sinyal şiddeti grafiği incelendiğinde 1mW güç değerinde bu merkeze ait ESR pikinin sinyal şiddetinin maksimum olduğu anlaşılmış ve bu pikin Ge merkezinden kaynaklandığı düşünülmüştür (Tanaka ve ark. 1985; Ikeya 1993; Grün 1989; Weil ve Anderson 1961; Weil 1984; Mackey 1963; Anderson ve Weil. 1959). 118K sıcaklığı ve 1mW mikrodalga gücünde alınan ESR spektrumunda Ge merkezinin ESR parametreleri hesaplanmıştır.

Ayrıca 81K sıcaklığında alınan ESR spektrumunda Al merkezine ek olarak Ti-Li ve Ti-H merkezlerine ait pikler gözlenmiştir. Ti-Li ve Ti-H paramanyetik merkezlerinin ESR parametreleri hesaplanarak literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Rinneberg ve Weil 1972; Okada ve ark. 1971, Isoya ve Weil 1979; Yokoyama ve ark. 2004; Toyoda ve ark. 2009; Asagoe ve ark. 2011; Tissoux ve ark. 2008; Shimada 2008; Okada ve ark. 1971) .

Kumyer1 örneğinin yapısında doğal ışınlamayla oluştuğu tespit edilen Al ve Ti merkezlerinin ısıl kararlılığını anlamak için bu merkezler için "eş süreli ısıtma" deneyi yapılmıştır. Bu çalışmada Al merkezinin yaklaşık 270^{o}C sıcaklığında yapılan tavlamaya kadar kararlı olduğu anlaşılmış ve bu sıcaklıktan itibaren aşırı ince yapı pikleri gözlenememiştir. Ti merkezleri için yapılan tavlama çalışmasında ise Ti-H merkezinin 240^{o}C de sönmüş olduğu buna rağmen Ti-Li merkezinin şiddeti zayıflamasına rağmen

halen gözlendiği tespit edilmiştir. Böylece Al ve Ti-Li merkezlerinin Ti-H merkezine göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Hem Al merkezinin hem de Ti merkezlerinin ışınlamaya duyarlı merkezler olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bu merkezler ESR yaş tayini çalışmalarında kullanılabilir. Fakat doğal-ışınlanmamış Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinde Ti merkezlerine ait ESR spektrumunun şiddeti zayıftır ve bu durum şiddet değerinin doğru ölçülmesini zorlaştırmaktadır.

Kumyer1 örneği için "eş süreli ısıtma" deneyinde de kararlı olduğu tespit edilen Al ve Ti-Li merkezlerinin ESR yaş tayini çalışmalarına uygunluğunu araştırmak için farklı dozlarda ışınlanmış örneklerin hem Al hem de Ti-Li merkezi için ESR spektrumları kaydedilmiş ve ESR sinyal şiddetinin doza bağlı grafiği (doz-cevap eğrisi) çizdirilmiştir. Al merkezinin manyetik alan bölgesinde Ge merkezi de olduğu için şiddet ölçümünde Ge merkezinin pikinden bağımsız olan ilk pik kullanılmıştır. Al merkezi için çizdirilen doz-cevap eğrisi kullanılarak eşdeğer doz 24.71Gy olarak hesaplanmıştır.

Aynı işlem Ti-Li merkezi için de tekrarlanmıştır. Fakat Ti-Li merkezinin sinyal şiddetinin zayıf olması bu nedenle özellikle düşük dozda ışınlanmış örneklerde gürültüyle karışması ve bulunduğu bölgede Ti-H merkezine ait pikin de varlığı nedeniyle şiddet ölçümünün zor olması Ti-Li merkezi için doz-cevap eğrisi çiziminde hataya neden olmaktadır. Ti-Li merkezi için eşdeğer doz 52.42Gy olarak hesaplanmıştır. Bu değer Al merkezi için bulunan değerin neredeyse iki katıdır ve yaşın hatalı bir şekilde büyük çıkmasına neden olabilir.

Dolayısıyla Kumyer1 arkeolojik seramik örneğinde doğal ışınlama ile oluşmuş paramanyetik merkezlerden ESR spektrumu daha net gözlenen ve kararlı Al merkezinin ESR yaş tayini çalışmaları için uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tezin 8. Bölümünde Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerinin ve toprak örneğinin ICP-MS analizi anlatılmaktadır. ICP-MS, elementel analizde kullanılan hızlı ve güvenilir bir tekniktir. Kolay ve kısa sürede uygulanabilir olması bu tekniğin en önemli avantajlarındandır.

Önce bu örnekler için en uygun örnek hazırlama metodu belirlenmiş ve iki adımda örneklere uygulanmıştır. Daha sonra tespit edilecek elementlere uygun standart örnekler hazırlanmış ve güvenilir sonuçlar elde etmek için kalibrasyon doğruları çizdirilmiştir. Son olarak Kumyer seramikleri ve toprağı için elementel analiz sonuçları elde edilmiş ve Tablo halinde verilmiştir.

Bu tez çalışmasında 6. Bölümde anlatılan kısım "*Arkeolojik Seramikler İçin ESR Tarihlendirme Metoduna En Uygun Örnek Hazırlama Yönteminin Belirlenmesi*" başlığıyla 2013 yılında Isparta/Eğirdir' de gerçekleştirilmiş olan "*7. Ulusal Luminesans&Dozimetri (Lumidoz7)*" sempozyumunda, 8. Bölümde anlatılan kısım ise "*Kumyer Mevkii Arkeolojik Seramik Örneklerinin ICP-MS Analizi*" başlığıyla 2013 yılında Selçuk Üniversitesi Konya' da düzenlenen "*ESR Spektroskopi Tekniğinin Çeşitli Uygulama Alanları*" çalıştayında sunulmuştur.

Tez süresi içinde Ankara Nükleer Bilimler Enstitüsünün düzenlemiş olduğu Uygulamalı Dozimetri ve Tarihlendirme (Lüminesans&ESR) Yaz Okulu' nda çalışılan tez konusu ile ilgili eğitim alınmış ve yapılan sınavda başarı sağlanarak konu ile ilgili sertifika almaya hak kazanılmıştır.

Ayrıca 7. Bölümde anlatılan ESR Analizi çalışması ve sunulan bu çalışmalar uluslar arası dergilerde yayınlanmak üzere hazırlanmaktadır.

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) koordinatörlüğüne ek olarak "Kumyer Mevkii Arkeolojik Seramik Eserlerin LA-ICP-MS ve ESR ile Yaş Tayini ve Arkeolojik Değerlendirilmesi" 212T216 nolu TUBİTAK projesiyle desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Anbar, G., 2006, Mağara Çökellerinin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Anderson, J.H., and Weil, J,A., 1959, Paramagnetic resonance absorption of color centers in germanium-doped quartz, *J. Chem. Phys.*, 31, 427-434.

Anderson, J.H. and Feigl, F.J. and Schlesinger, M., 1974, The effect of heating on color centers in germanium-doped quartz, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1425-1428.

Angelini, E., Rosalbani, F., Atzeni, C., Virdis, P.F., Bianco, P., 1993, in: G. Holland, A. Eaton (Eds.), Applications of plasma source mass spectrometry II, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 165-174.

Aitken, M.J., 1985, Thermoluminescence dating, Academic Press, London.

Asagoe, M., Toyoda, S., Voinchet, P., Falgueres, C., Tissoux, H., Suzuki, T., Banerjee, D., 2011, ESR dating of tephra with dose recovery test for impurity centers in quartz, *Quaternary International*, 246, 118-123.

Atherton, N.M., 1973, Electron spin resonance theory and applications, John Wiley&Sons Inc., 435p., New York.

Bagguley, D.M.S. and Owen, J., 1957, Microwave properties of solids, *Rept. Prog. Phys*., 20, 304.

Bartoll, J. and Ikeya, M., 1997, ESR dating of pottery: A trial, *Appl. Radiat. Isot.*, 48, 7, 981-984.

Becker, J.S., Dietze, H.J., 2000, Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis, *Int. J. Mass Spectrom.*, 197, 1-35.

Bensimon, Y., Deroide, B., Dijoux, F., Martineau, M., 2000, Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: A study by electron spin resonance, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 10, 1623-1632.

Bershov, L.V., Martirosyan, V. O., Marfunin, A. S. and Spernaskii, A. V., 1975, EPR and structure models for radical ions in anhydrite crystals, *Forshr. Mineral*, 52, 591-604.

Berthet, G., 1956, Paramagnetic electron resonance, *Cahiers Phys*., 67, 6.

Bleaney, B. and Stevens, K.W.H., 1953, Paramagnetic resonance, *Rept. Prog. Phys*., 16, 108.

Bloch, F., Hansen, W.W., Packard, M., 1946a, Nuclear induction, *Phys Rev*, 69, 127.

Bloch, F., Hansen, W.W. and Packard, M., 1946b, The Nuclear induction experiment, *Phys. Rev*., 70, 474

Bohlke, J.K., de Laeter, J.R., De Bievre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R. and Taylor, P.D.P., 2005, Isotopic compositions of the elements, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34, 57-67.

Busch, M.R., 1990, Laboratory manual in physical geology, 2'nd Edition, *MacMillan Publishing Company*, New York.

Cano, N.F., Arizaca, E.C., Yauri, J.M., Arenas, J.S.A. and Watanabe, S., 2009, Dating archeological ceramics from the Valley of Vitor, Arequipa by the TL method, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 164, 9, 572-577.

Coplen, T.B., Bohlke, J.K., De Bievre, P., Ding, T., Holden, N.E., Hopple, J.A., Krouse, H.R., Lamberty, A., Peiser, H.S., Revesz, K., Rieder, S.E., Rosman, K.J.R., Roth, E., Taylor, P.D.P., Vocke, R.D. and Xiao, Y.K., 2002, Isotope-abundance variations of selected elements-(IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 74, 1987-2017.

Deer, F.R.S., Howie, R.A. and Zussman, J., 1966, An Introduction to the rock-forming minerals (Longman, Essex).

Dobosz, B. and Krzyminiewski, R., 2007, Characteristic of paramagnetic centres in burnt clay and pottery by the EPR method, *Science Direct Radiation Measurements*, 42, 313-219.

Friebele E.J., Griscom, D.L. and Stapelbroek, M., 1979, Fundamental defect centers in glass: the peroxy radical in irradiated high-purity fused silica, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1346-1349.

Garrison, E.,G., Rowlett, R.M., Cowan, D.L., and Holroyd, L.V., 1981, ESR dating of ancient flints, *Nature*, 290, 44-45.

Ghazi, A.M., 1994, Lead in archaelogical samples: an isotropic study by ICP-MS, *Appl. Geochem.*, 9, 627-636.

Ghazi, A.M., McCandless, T.E., Vank, D.A., Ruiz, J., 1996, New quantitative approach in trace elemental analysis of single fluid inclusions: applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Anal. J., Atom. Spectrom.*, 11, 667-674.

Gray, A.L., 1985, Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry., *Analyst*, 110, 551-556.

Gray, A.L., 1993, The improbable ion source, *Spectroscopy Europe*, 5, 8-15.

Greenfield, S., Jones, L.W. and Berry, C.T., 1964, High pressure plasmas as spectrometric emission sources, *Analyst*, 89, 713-720.

Griffith, J.H.E., Owen, J., Ward, I.M., 1955, Defects in crystalline solids, In: Bristol Conference., *Physical Society*, London pp. 81.

Griffith, J.H.E., Owen, J. And Ward, I.M., 1954, Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz, *Nature*, 173, 439-442.

Griscom, D.L., 1979, E' center in glassy SiO_2: Microwave saturation properties and confirmation of the primary ^{29}Si hyperfine structure, *Phys. Rev. B.*, 20, 1823-1834.

Griscom, D.L., 1980, E' center in glassy SiO_2: ^{17}O, ^{1}H and "very weak" ^{29}Si superhypefine structure, *Phys. Rev.*, 22, 4192-4202.

Griscom, D.L., 1990, Electron spin resonance investigations of defects and defect processes in amorphous silicon dioxide, *Rev Solid State Sci.*, 4, 565-599.

Grün, R., 1989, Electron spin resonance (ESR) dating, *Quat. Intern.*, 1, 65-109.

Grün, R. and MacDonald, P.D.M., 1989, non-linear fitting of TL/ESR dose-response curves, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 1077-1080.

Grün, R. and Stringer, C.B., 1991, ESR dating and the evolution of modern humans, *Archeometry*, 33, 2, 153-199.

Grün, R., 2001, in 'Introduction to archaeological science', ed. M. Pollard and D. Brothwell, *Wiley London*, 47-62.

Halliburton, L.E., 1989, ESR and optical characterization of point defects in quartz, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 859-863.

Hitt, K.B. and Martin, J.J., 1983, Radiation-induced mobility of lithium and sodium in α-quartz, *J. Appl. Phys.*, 54, 5030-5031.

Houk, R.S., Fassel V.A., Flesch G.D., Svec H.J., Gray A.L. and Taylor C.E., 1980, Inductively coupled argon plasma as an ion-source for mass-spectrometric determination of trace-elements, *Analytical Chemistry*, 52, 2283-2289.

Ikeya, M., 1975, Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance, *Nature*, 255, 48-50.

Ikeya, M. and Miki, T., 1980, Electron spin resonance dating of animal and human bones, *Science*, 207, 977-979.

Ikeya, M. and Ohmura, K., 1983, Comparision of ESR ages of corals from marine terraces with ^{14}C and $^{230}Th/^{234}U$ ages, *Earth and Planetary Science Letters*, 65, 34-38.

Ikeya, M., 1985, in 'Dating methods of pleistocene deposits', ed. N.W. Rutter, *Geoscience Canada*, 2, 9, 73-87.

Ikeya, M., 1993, New applications of electron spin resonance dating, Dosimetry and Microscopy, World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd.

Imai, N. and Shimokowa, K., 1988, ESR dating of quaternary tephra from Mt. Osore-zan using Al and Ti centers in quartz, *Quaternary Science Review*, 7, 523-527.

Isoya, J. and Weil, J.A., 1979, Uncompensated Titanium (3+) center in alpha-quartz, *Phys. Status Solidi A*, 52, K193.

Jani, M.G., Bossoli, R.B. and Halliburton, L.E., 1983, Further characterization of the E' center in crystalline SiO_2, *Phys. Rev.*, B 27, 2285-2293.

Jefffries, T.E., Jackson, S.E., Longerich, H.P., 1998, Application of a frequency quintupled Nd: YAG source (λ=213 nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals, *J. Anal. Atom. Spectrom*., 13, 935-940.

Jonas, M., 1997, Concepts and methods of ESR dating, *Radiation Measurements*, 27: 943-973.

Kaczynski, R., Grabowska-Olszewska, B., 1997, Soil mechanics of the potentially expansive clays in Poland, *Appl. Clay Sci.*, 11, 337-355.

Li, S.H., 2001, Identification of well bleached grains in the optical dating of quartz, *Quaternary Science Reviews*, 20, 1365-1370.

Mackey, J.H. Jr., 1963, EPR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz, *J. Chem. Phys.*, 39, 74-83.

Maurer, C., Williams, S. and Riley, T., 1981, ESR dating of archeological ceramics: a progress report, *MASCA J.*, 1, 202.

McBride M.B., 1990, Electron spin resonance spectroscopy, *In Instrumental Surface Analysis of Geologic Materials ed. Perry D.L.*, VCH, New York.

Mc Morris, D.W., 1969, Trapped electron dating: ESR studies, *Nature*, 222, 870-871.

McMorris, D.W., 1970, ESR detection of fosil alpha damage in quartz, *Nature*, 226, 146-148.

McMorris, D.W., 1971, Impurity color centers in quartz and trapped electron dating: electron spin resonance, thermoluminescence studies, *J. Geophys. Res.*, 76, 7875-7887.

Mokgalaka, N.S., Gardea-Torresday, J.L., 2010, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Principles and applications, *Tübitak Ekual,* USA.

Odom, A.L. and Rink, W.J., 1988, Natural accumulation of Schottky-Frenkel defects: implications for a quartz geochronometer, *Geology*, 17, 55-58.

Okada, M., Rinneberg, H., Weil, J.A., and Wright, P.M., 1971, EPR of Ti^{3+} centers in a-quartz, *Chem. Phys. Letters*, 11, 275-276.

O'Brien, M.C.M., 1955, The structure of the color centers in smoky quartz, *Proc. Roy. Soc. A.*, 231, 404-414.

Poole, C.P., 1967, Electron spin resonance a comprehensive treatise on experimental techniques, Wiley Interscience, New York.

Purcell, E.M, Torrey, H.C, Pound, R.V., 1946, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, *Phys Rev*, 69:37.

Rashad, A.M., Ghaly, W.A., Zahran, N.F., Helal, A.I., 2009, Lead-Lead method for age dating of granitic sample by LA-ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, 286, 95–97.

Reed, T.B., 1961, Inductively coupled plasma torch, *J. Appl. Phys.*, 32: 821-824.

Rhodes, E.J. and Grün, R., 1991, ESR behaviour of magnetic center at g = 2.0018 in tooth enamel, *Ancient TL*, 9(2), 14-18.

Rinneberg, H. and Weil, J.A., 1972, EPR studies of Ti^{3+}-H^{+} centers in X-irradiated alpha-quartz, *J. Chem. Phys.*, 56, 2019-2028.

Rink, W.J., 1997, Electron spin resonance (ESR) dating and ESR applications in quaternary science and archeometry, *Radiation Measurements*, 27: 975-1025.

Sato, T., 1982, ESR dating of planktonic foraminifera, *Nature*, 300, 518-521.

Sayar, M., 1960, Mineroloji ve Jeoloji, 3. Baskı, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul, 97s.

Schnadt, R. and Schneider, J., 1970, The electronic structure of the trapped-hole center in smoky quartz, *Phys. Kondens. Materie*, 11, 19-42.

Schnadt, R. and Rauber, A., 1971, Motional effects in the trapped-hole center in smoky quartz, *Solid State Commun*, 9, 159-161.

Shimada, A., 2008, Characteristics of ESR signals and thermolluminescence color images of quartz grains to study the provenance of sediments, Ph.D. Thesis, Nara Wemen's University, Japan: 153pp (in Japanese).

Silsbee, R.H., 1961, Electron spin resonance in neutron-irradiated quartz, *J. Appl. Phys.*, 32, 1459-1462.

Simonetti, A., Heaman, L.M., Hartlaub, R.P., Creaser, R.A., MacHattie, T.G., Bohm, C., 2005, U-Pb zircon dating by laser ablation-MC-ICP-MS using a new multiple ion counting Faraday collector array, *Anal J., Atom. Spectrom.*, 8, 677-686.

Slichter C.P., 1960, Principle of magnetic resonance, Harper&Row, New York.

Stapelbroek, M., Griscom, D.L., Friebele, E.J., and Sigel G.H., Jr., 1979, Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas, *J. Non-crystal. Solids*, 32, 313-326.

Tanaka, T., Sawada, S. and Ito, T., 1985, ESR dating of late Pleistocene nearshore and terrace sands, in southern Kanto Japan, *ESR Dating and Dosimetry*, 275-280.

Tissoux, H., Toyoda S., Falgueres, C., Voinchet, P., Takada, M., Bahain, J.J., Despriee, J., 2008, ESR dating of sedimentary quartz from two pleistocene deposits using Al and Ti centers, *Geochronometria* 30, 23-31.

Toyoda, S. and Ikeya, M., 1991, Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history, *Geochemical Journal*, (25), 437-445.

Toyoda, S., Voinchet, P., Falgue'res, C., Dolo, J.M., Laurent, M., 2000, Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments, *Appl. Radiat. Isot.*, 52, 1357-1362.

Toyoda, S. and Falgueres, C., 2003, The method to represent the ESR signal intensity of the aluminum hole center in quartz for purpose of dating, *Advances in ESR Applications*, 20, 7-10.

Toyoda, S., Miura, H. and Tissoux, H., 2009, Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz, *Radiation Measurements*, 44, 483-487.

Toyoda, S., 2010, The E_1' center in natural quartz: Its formation and applications to dating and provenance researches, *Geochronometria*, 1897-1695.

Ubersfeld, J., Etienne, A. and Combrisson, J., 1954, Paramagnetic resonance: a new property of coal like materials, *Nature*, 174, 614.

Ulusoy U., 1995, Kuvars minerallerinin ESR yöntemiyle incelenmesi ve tarihlenmesi, doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bil. Enst., Ankara.

Weeks, R. A., 1956, Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz, *J. Appl. Phys.*, 27, 1376-1381.

Wencka, M., Hoffmann, S.K., Hercman, H., 2005, EPR dating of hydroxyapatite from fossil bones. Transient effects after gamma and UV irradiation, *Acta Physica Polonica A*, 108, 331-337.

Weil, J.A. and Anderson, J.H., 1961, Direct field effects in electron paramagnetic resonance hyperfine spectra, *J. Chem. Phys.*, 35, 14510-1417.

Weil, J.A., 1971, Germanium-hydrogen-lithium center in a quartz, *J. Chem. Phys.*, (55), 4685-4698.

Weil, J.A., 1984, A review of electron spin spectroscopy and its applications to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz, *Phys. Chem. Minerals*, 10, 149-165.

Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E., 1994, Electron paramagnetic resonance elementary theory and practical applications, *John Wiley&Sons, Inc.*, New York.

Weissman, S.I., Townsend, J., Paul, G.E. and Pake, G.E., 1953, Hypefine splittings in the paramagnetic resonance of free radicals, *J.Chem.Phys*., 21, 2227-2228.

Whitehead, N., Hirai, M., Tani, A., Yamanaka, C., Ikeya, M., 2002, ed., Proc. New Prospects on ESR Dosimetry and Dating, *Adu. ESR Appl.*, 18, p.366.

Wright, P., Weil, J.A., Buch T. and Anderson, J.H., 1963, Titanium color centers in rose quartz, *Nature*, 197, 246-248.

www.selcuk.edu.tr.

Yokoyama, Y., Falgueres, C., and Quaegebeur, J.P., 1985, ESR dating of sediments baked by lava flows: Comparison of paleo-doses for Al and Ti centers, *ESR dating and Dosimetry*, 197-204.

Yokoyama, T., Shimada, A., Umemura, T., Toyoda, S., 2004, ESR ages of rhyolitic monogenetic volcanoes in Kozushima, Japan, *Bulletin of the Volocanoogical Society of Japan*, 49, 23-32.

Zahran, N.F., Helal, A.I., Abdel-Hafiez, Amr, Mohsen, H.T., 2003, Formation of polyatomic ions from the skimmer cone in the inductively coupled plasma mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 226, 271-278.

Zavoisky, E., 1945, Spin magnetic resonance in paramagnetic substances, *J.Phys. (USSR)*, 9:245-7.

Zeller, E.J., Levy, P.W. and Mattern P.L., 1967, Geological dating by ESR, *Proc. Symp. Radioactive Dating and Method of Low Level Counting*, 531-540.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gamze BAKKAL

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : KONYA/ 1988

Telefon : 5056145736

e-mail : gamze.9068@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Atatürk Lisesi, Konya	2003-2005
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik, Konya	2006-2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bil. Enst. Fizik, Konya	2010-
Pedagojik Formasyon:		Selçuk Üniversitesi, Konya	2011-2012

UZMANLIK ALANI: Elektron Spin Rezonans (ESR), ICP-MS, ESR Yaş Tayini

YABANCI DİLLER: İngilizce

PROJELER

1) "Kumyer Mevkii arkeolojik seramik eserlerin LA-ICP-MS ve ESR ile yaş tayini ve arkeolojik değerlendirilmesi" 212T216 TUBİTAK Projesi, 2012-devam ediyor, Bursiyer

2) "Arkeolojik seramiklerin ICP-MS ve ESR ile incelenmesi ve ESR yaş tayini için en uygun örnek hazırlama metodunun belirlenmesi" 12201058 Selçuk Ünv. BAP Projesi, 2012

YAYINLAR

- **Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Poster Sunumları**

1) Sayin U., Palali L., Sayin Z., Tapramaz R., Ergun E., Bakkal G., Ozmen A., "Investigation of healthy and infected (*Brucellosis, Mastisis*) blood and milk samples: An ESR spin labeling study", *International Modern Development of Magnetic Resonance Congress*, Kazan/Russia, 24-28 September 2013

- **Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Poster Sunumları**

1) Bakkal G., Işık İ., Sayın Ü., Kılıç H. Ş., Özmen A., Tırpan A., "Arkeolojik seramikler için ESR tarihlendirme metoduna en uygun örnek hazırlama yönteminin belirlenmesi", *Lumidoz7 Sempozyumu*, Isparta/Eğirdir, 10-12 Eylül 2013

2) Bakkal G., Işık İ., Sayın Ü., Kılıç H. Ş., Özmen A., "Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerinin ICP-MS analizi", *ESR Spektroskopi Tekniğinin Çeşitli Uygulama Alanları Çalıştayı*, Konya, 20-22 Kasım 2013

Katıldığı Bilimsel Toplantılar/Yaz Okulları

1) 6. Ulusal Lüminesans&ESR Dozimetri (Lumidoz6) Sempozyumu, Çeşme/İZMİR, 11–13 Eylül 2012

2) Uygulamalı Dozimetri ve Tarihlendirme (Lüminesans&ESR) Yaz Okulu, Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Ankara, 26-31 Ağustos 2013