İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

YENİKAPI KAZI BULUNTULARINDAKİ NEOLİTİK VE ERKEN BİZANS DÖNEMİ İNSAN KEMİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüveyda Kübra İLERİ

Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı

Radyasyon Bilim ve Teknoloji Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

YENİKAPI KAZI BULUNTULARINDAKİ NEOLİTİK VE ERKEN BİZANS DÖNEMİ İNSAN KEMİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüveyda Kübra İLERİ
(302121009)

Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı

Radyasyon Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU

MAYIS 2015

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 302121009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Rüveyda Kübra İLERİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"YENİKAPI KAZI BULUNTULARINDAKİ NEOLİTİK VE ERKEN BİZANS DÖNEMİ İNSAN KEMİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU**.....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sema ERENTÜRK** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Önder KILIÇ .....
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **25 Mayıs 2015**

Anneme ve Babama,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Yenikapı Kazılarından çıkarılan İstanbul'un tarihini yeniden yazmayı gerektirecek değerde arkeolojik bulgulardan Neolotik ve Bizans Çağına ait insan kemikleri incelenerek o dönemde yaşayan insanların yeme-içme alışkanlıkları, zehirlenme durumları, göç yolları, kullanılan teknoloji gibi konulara değinerek dönem karakterizasyonu yapmak ve iki farklı dönemde insan yaşayışlarını kıyaslamak hedeflenmiştir.

Tez çalışmamın öncesinde gerekli bütün altyapıyı oluşturan ve ufkumu açan, tez çalışmam esnasında hem deneysel, hem de literatür süreçlerinde gerek bilgileri ve deneyimleri ile zaman ve yardım açısından hiç bir özveriden kaçınmayan her türlü yardımda bulunan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Sevilay Hacıyakupoğlu'na ve Prof. Dr. Sema Erentürk'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Arkeolojik etütlük malzeme izin ve örnek alımı konusunda cömertçe bize yardımcı olan ve arkeolojik olarak döneme ışık tutan İstanbul Arkeolojisi Müzeleri Müdürü Sayın Zeynep Kızıltan'a, deneysel çalışmalarım esnasında her türlü teknik destek ve hizmet alımı konularında yardımlarını esirgemeyen ve çalışmamın ilerlemesinde bana destek olan Sayın Alpaslan Erentürk'e, kemiklerin anatomik olarak tanımlanması ve biyolojik açılardan değerlendirilmesi hususunda M. Beliz Beşışık'a, her türlü teknik destek ve donanım yardımında bulunan Murat Oğuz ve Recep Muslu'ya ve maddi manevi hiç bir desteğini benden esirgemeyen, bana güvenini her daim hissettiren Güler Ömerustaoğlu'na teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmayı Lisansüstü Tezlerini Destekleme Programı Projeleri kapsamında destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Hayatın güzelliklerini görmemi sağlayan ve hayattan zevk alarak yaşamam gerektiğini öğreten yaşamımım her anında düşünce ve isteklerime saygı gösterip yardımlarını ve imkanlarını bana sonuna kadar açan, her zaman yanımda olan ve olacağını bildiğim anneme ve babama teşekkür ederim.

Mayıs 2015 Rüveyda Kübra İLERİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. ARKEOLOJİ VE X-IŞINI FLORESANS ANALİZİ **3**
2.1 İnsan Vücudunda Kemik 3
2.2 Arkeolojide İnsan Kemiklerinin İncelenmesi 4
2.3 X-ışını Floresans Spektrometrisi 6
2.3.1 X-ışınları 6
2.3.2 X-ışınlarının oluşumu 6
2.3.3 X-ışını Floresans etkileşiminde yoğunluk etkisi 9
2.3.4 X-ışınlarının maddeyle etkileşimi 10
2.4 Enerji Dağılımlı XRF (EDXRF) 10
2.5 Dalga Boyu Dağılımlı XRF (WDXRF) 11
2.6 EDXRF ile WDXRF'in karşılaştırılması 12
2.7 X-Işını Floresans Temel Prensibi 13
2.7.1 X-ışını jeneratörleri 13
2.7.2 Örnek hazırlama 14
2.7.3 X-ışınlarının dedeksiyonu 15
2.7.3.1 Çok Kanallı Analizör 15
2.7.3.2 Katı hal dedektörleri 17
2.7.3.3 Gaz dolgulu orantılı dedektörler 17
2.7.3.4 Sintilasyon sayacı 18
2.7.3.5 Filtreleme 18
2.7.3.6 Nitel analiz 19
2.7.3.7 Nicel analiz 19
2.7.4 İstatistiksel hata 19
2.7.4.1 Algılama limitini belirleme 19
2.7.4.2 Hassasiyet limitini belirleme 21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **23**
3.1 İstanbul Yenikapı Arkeolojik Alanı 23
3.1.1 Neolitik dönem kemikleri 24
3.1.2 Erken Bizans dönemi kemikleri 26
3.2 Örneklerin Analize Hazırlanması 27
3.2.1 Öğütme işlemleri 28
3.2.1.1 Bıçaklı öğütücüde 28
3.2.1.2 Donduruculu öğütücüde 28

3.2.1.3 Bilyeli Öğütücüde 29
3.2.2 Pelet yapımı 30
3.2.3 XRF ölçümleri 32
4. ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI 33
4.1 Alüminyum 33
4.2 Baryum 34
4.3 Kalsiyum 35
4.4 Bakır 36
4.5 Demir 38
4.6 Potasyum 39
4.7 Magnezyum 40
4.8 Mangan 41
4.9 Fosfor 43
4.10 Kurşun 44
4.11 Kükürt 45
4.12 Selenyum 46
4.13 Silisyum 47
4.14 Stronsiyum 48
4.15 Vanadyum 49
4.16 Çinko 51
5. TARTIŞMA VE YORUMLAR 53
5.1 Neolitik ve Erken Bizans Dönemi Kemiklerinin Parmak İzi 53
5.2 Kemiklerde Ca/P oranının değişimi 54
5.3 Kemiklerde Sr/Ba oranının değişimi 56
5.4 Kemiklerde Sr/Zn oranının değişimi 57
5.5 Kemiklerde Mn, Sr, Ba ve V, Cu, Zn'nun değişimi 57
5.6 Kemiklerdeki kurşun elementinin önemi 60
5.7 Kemiklerde Al, Cu, K, Mg, Si, Sr, Zn konsantrasyonunun önemi 60
KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 69

KISALTMALAR

cps : Saniyedeki Kırma Derecesi
DNA : Deoksiribonükleik asit
EDXRF : Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans
MCA : Çok kanallı analizör
MCS : Çok Kanallı Sayım
ND : Belirlenememiş
PHA : Darbe Yüksekliği Analizörü
WDXRF : Dalgaboyu Dağılımlı X-ışını Floresans
XRF : X-Işını Floresans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Atom yapısındaki ilk üç ana kabuk. 7
Çizelge 2.2 : X-ışını floresans yönteminde uygulanan işlemler. 14
Çizelge 3.1 : Neolitik dönem kemik buluntuları bilgileri. 25
Çizelge 3.2 : Çalışmada incelenen Neolitik dönem kemik türleri. 26
Çizelge 3.3 : Erken Bizans dönemi kemik buluntuları bilgileri. 27
Çizelge 3.4 : Çalışmada incelenen Erken Bizans dönemi kemik türleri. 27
Çizelge 3.5 : Neolitik dönem örneklerine uygulanan işlemler. 28
Çizelge 3.6 : Erken Bizans Dönemi örneklerine uygulanan işlemler. 29
Çizelge 3.7 : Bilyeli öğütücüde uygulanan öğütme süreleri. 30
Çizelge 3.8 : İncelenen elementlerin belirlenmesinde kullanılan X-ışını enerjileri. . 32
Çizelge 4.1 : Al için analiz sonuçları. 34
Çizelge 4.2 : Al için dönemlerdeki ortalamalar. 34
Çizelge 4.3 : Ba için analiz sonuçları. 35
Çizelge 4.4 : Ba için dönemlerdeki ortalamalar. 35
Çizelge 4.5 : Ca için analiz sonuçları. 36
Çizelge 4.6 : Ca için dönemlerdeki ortalamalar. 36
Çizelge 4.7 : Cu için analiz sonuçları. 37
Çizelge 4.8 : Cu için dönemlerdeki ortalamalar. 38
Çizelge 4.9 : Fe için analiz sonuçları. 38
Çizelge 4.10 : Fe için dönemlerdeki ortalamalar. 39
Çizelge 4.11 : K için analiz sonuçları. 39
Çizelge 4.12 : K için dönemlerdeki ortalamalar. 40
Çizelge 4.13 : Mg için analiz sonuçları. 41
Çizelge 4.14 : Mg için dönemlerdeki ortalamalar. 41
Çizelge 4.15 : Mn için analiz sonuçları. 42
Çizelge 4.16 : Mn için dönemlerdeki ortalamalar. 43
Çizelge 4.17 : P için analiz sonuçları. 43
Çizelge 4.18 : P için dönemlerdeki ortalamalar. 43
Çizelge 4.19 : Pb için analiz sonuçları. 44
Çizelge 4.20 : Pb için dönemlerdeki ortalamalar. 45
Çizelge 4.21 : S için analiz sonuçları. 45
Çizelge 4.22 : S için dönemlerdeki ortalamalar. 46
Çizelge 4.23 : Se için analiz sonuçları. 46
Çizelge 4.24 : Se için dönemlerdeki ortalamalar. 47
Çizelge 4.25 : Si için analiz sonuçları. 48
Çizelge 4.26 : Si için dönemlerdeki ortalamalar. 48
Çizelge 4.27 : Sr için analiz sonuçları. 49
Çizelge 4.28 : Sr için dönemlerdeki ortalamalar. 49
Çizelge 4.29 : V için analiz sonuçları. 50
Çizelge 4.30 : V için dönemlerdeki ortalamalar. 50
Çizelge 4.31 : Zn için analiz sonuçları. 52

Çizelge 4.32 : Zn için dönemlerdeki ortalamalar. 52
Çizelge 5.1 : Ca/P Oranı 54
Çizelge 5.2 : İncelenen dönemlerdeki ortalamalar için Ca/P oranı. 55
Çizelge 5.3 : Dönem örneklerinin log(Sr/Ba) değeri. 56
Çizelge 5.4 : log(Sr/Ba) için dönemlerdeki ortalamalar. 57
Çizelge 5.5 : Sr/Zn için dönemlerdeki ortalamalar. 57
Çizelge 5.6 : Bitkisel ve hayvansal kaynaklı elementlerin kıyaslaması. 58
Çizelge 5.7 : Element konsantrasyonlarının dönemlere göre oranları. 58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : X-ışınlarının oluşum şeması. 8
Şekil 2.2 : X-ışınları spektrumu. 8
Şekil 2.3 : X-ışınlarının maddeyle etkileşimi. 9
Şekil 2.4 : X-ışınlarının maddeyle etkileşimi. 10
Şekil 2.5 : Dalga boylu dağılımlı XRF yöntemi. 11
Şekil 2.6 : EDXRF ve WDXRF spektrumları. 12
Şekil 2.7 : XRF spektroskpisi donanımları. 13
Şekil 3.1 : Yenikapı kazı alanı ve İstanbul'daki konumu. 24
Şekil 3.2 : Kemiklerin alındığı Neolitik döneme ait mezarlar. 25
Şekil 3.3 : Çalışmada incelenen Neolitik Dönem kemikleri. 26
Şekil 3.4 : Çalışmada incelenen Erken Bizans Dönemi kemikleri. 27
Şekil 3.5: Donduruculu öğütücüde örneklerin işlenmesi. 29
Şekil 3.6 : Bilyeli öğütücüde uygulanan işlemler. 30
Şekil 3.7 : Örneklerin peletlenme işlemleri. 31
Şekil 3.8 : Elde edilen peletler. 31
Şekil 5.1 : Neolitik ve Bizans Dönemi kemiklerinin kimyasal parmak izleri. 54
Şekil 5.2 : Neolitik Dönem kemiklerinde kalsiyum/fosfor değişimi. 55
Şekil 5.3 : Erken Bizans Dönem kemiklerinde kalsiyum/fosfor değişimi. 55
Şekil 5.4 : Bitkisel ve hayvansal beslenmenin kemiklerdeki kimyasal parmakizleri. 59

YENİKAPI KAZI BULUNTULARINDAKİ NEOLİTİK VE ERKEN BİZANS DÖNEMİ İNSAN KEMİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS YÖNTEMİ İLE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

2004 yılında başlayan Yenikapı Marmaray metro inşaatı sırasında günümüz deniz seviyesinden 13 metre aşağıya kadar olan 52 bin metrekarelik alanda İstanbul'un tarihini değiştirecek Neolitik Çağa ve Bizans Dönemine ait arkeolojik buluntulara rastlanmıştır. 8500 yıldır uykuya yatan İstanbul tarihini uyandırıp gün ışığına çıkaran bu buluntular üzerinde yapılacak ilgili çalışmalar, İstanbul'un geçmişini yeniden yazmaya yardımcı olacaktır.

Bu çalışmada, Yenikapı metro Marmaray kazıları sırasında çıkarılan Neolitik ve Bizans Dönemine ait arkeolojik insan kemikleri incelenmiştir. X-ışını floresans yöntemi ile kemiklerdeki Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, S, Se, Si, Sr, V, Zn elementleri analizlenmiştir. Sonuçlar, günümüz insan kemikleri ile kıyaslanarak Neolitik ve Bizans dönemlerine ait yeme-içme alışkanlıkları, olası hastalıkları, kullandıkları teknolojiler ve günlük yaşantıları ile ilgili dönem karakterizasyonu yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, Ca/P oranının yüksek olması sebebiyle kemiklerdeki diyajenize sürecin ileri düzeyde olduğu tahmin edilmektedir. Bitkisel kaynaklı elementler olan Ba, Mn ve Sr ve hayvansal kaynaklı elementler olan V, Cu ve Zn konsantrasyonlarının değişimleri günümüz insan kemiğindeki element konsantrasyonları ile normalize edilmiş ve paralel koordinatlar grafiği ile değerlendirilmiştir. Neolitik dönemden Bizans dönemine geçiş döneminde kemiklerde Ba, Mn ve V miktarının azaldığı, Sr miktarının çok az arttığı ve Cu ve Zn miktarının daha çok arttığı görülmüştür. Neolitik Çağ, Bizans Dönemi ve günümüz insan kemiklerinde Pb değerleri arasında Bizans dönemine ait kemiklerde 100 kat fazla Pb miktarı tespit edilmiştir. Neolitik ve Bizans dönemi insanları günümüz insan kemiği ile normalize edildiğinde Al, Fe, K, Mg, S ve Si miktarlarında düşüş görülmektedir. Ca ve P'un yaklaşık olarak aynı kaldığı ve Se miktarının ise arttığı görülmüştür. Bu elementlerdeki değişimlerin beslenme alışkanlıkları, çeşitli hastalıklar ve kullanılan teknolojilerle açıklanabilmesinin yanında, dönem arkeojeolojisi hakkında bilgi vermektedir.

Bu çalışma, Neolitik Çağa ve Bizans Dönemine ait arkeolojik kemik buluntular hakkında merak uyandıran soruların cevaplandırılması kapsamında Yenikapı Marmaray Metro Projeleri Arkeolojik Kazılarının değerlendirilmesi için gerek duyulan laboratuvar incelemeleri ile desteklenmesi ihtiyacını karşılamıştır. Bu nedenle, sonuçlar bu kapsamda yapılacak diğer arkeolojik çalışmalar için veritabanı oluşturacağından önem arz etmektedir.

CHARACTERIZATION OF NEOLITHIC AND EARLY BYZANTINE HUMAN BONES FROM YENIKAPI EXCAVATIONS BY X-RAY FLUORESCENCE METHOD

SUMMARY

Istanbul is believed that it has been always the center of life during known the history and its history go back to the mythological ages. However, known history about Istanbul were limited to BC 7 centuries based on ancient findings. In order to find a solution for Istanbul traffic jam, the subway and tunnel project, Marmaray, construction were started in 2004.

During the construction excavation of Yenikapı station, some archaeological remains of belonging to Ottoman were found. By decreasing in altitude, discovering of new archeological remains continued and Subway and Marmaray tunnel project construction were converted into archeological excavation and 58000 m^2 areas of Yenikapı was uncovered and archeological findings belonging to layers of Neolithic, Roman, Early Byzantine, Byzantine and Ottoman were found at the end of excavation. This excavation is seen as revolution for history of Istanbul because it reflects the cultural history of the city and its changing. Moreover, it shows the importance like a library considering both city and world heritage.

Archeological findings especially bones are key of the ancient human lifestyle. In this study, human bones belonging to Yenikapı Marmaray and subway excavation were analyzed and dietary habits, possible illness, physical properties, technologies and daily lives of human from Neolithic and Byzantine period were characterized by comparing these results with modern human bones.

Part of obtained samples are dated BC 6500 Neolithic Age. Neolithic age is seen as a first step of civilization of human, so this age is seen as a one of the most important age among the whole history of humankind because human discovered the fire, started to agriculture, domesticated animals for the first time. Therefore, they began to control the nature. In Yenikapı excavation, four grave belonging to the Neolithic age has been discovered from the sea level between 6-8 m.

The other part of investigated samples are dated (330-726) for Early Byzantine Age and were found in below between 1 and 6,30 m from sea level. There are 2 grave types for Early Byzantine age. First type, generally around the church, made of soil, tile and brick and there were found 23 graves. The second type is called hipoje graves like grave room thought to belong to royal people. However, there was not informed about the types of the obtained samples in this study.

Samples were milled freezer mill but the some samples could not be milled because of hardness and vibrating ball mill was used for mill the Neolithic and Early Byzantine samples. After samples became powder, pelleting procedure was applied.

X-ray florescence analysis is one of the most used elemental analysis methods in metallurgy, criminal science, polymers, archeology, electronic, environment, geology

and mining. Pelletized samples were analysed by this nuclear analytical method. Regarding the determined Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, S, Se, Si, Sr, V and Zn concentrations in bones the following considerations were examined:

- *Fingerprints of Neolithic and Early Byzantine bones*

According to chemical fingerprints, it is determined that elements of Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, S, Si, V are decreasing, whereas elements of Cu, Pb, Se, Sr ve Zn is increasing from Neolithic age to Early Byzantine period.

- *Change of Ca/P ratio*

Several researches agree in the using of Ca/P ratio to get information about evaluation of bone integrity and diagenesis process. Glancing at the results, Ca/P ratio is changing from 10,9 to 13,2 in investigated samples. Considering that modern human bones have average 2,25 Ca/P ratio, Ca/P ratio in modern human bones is highly low. Therefore, it is predicted that either the bones become diagenesis or bone maturity in ancient times is very good.

- *Change of Sr/Ba ratio*

According to the information that bone and dietary habits showed a relation for societies which feeding with seafood it is determined that people of Early Byzantine period (have high Sr, low Ba in bones) have marine-based feeding instead of terrestrial, plant-based feeding.

- *Change of Sr/Zn ratio*

The Sr/Zn ratio in bones can give information whether a society is feeding with plant-based or animal-based. According to average Sr/Zn ratio results from Early Byzantine period and Neolithic age (the Sr/Zn ratio is 8,0 in Neolithic age and 5,3 in Early Byzantine period) it can be commented that animal-based feeding in Early Byzantine is more than one in Neolithic periode.

- *Change of Mn, Sr, Ba and V, Cu and Zn concentrations*

Mn, Sr and Ba are the plant-based elements and V, Cu and Zn are animal-based elements. Elementel concentrations in this study was normalized by Ca concentration in modern human bones, the ratio about plant-based to animal-based in Neolithic age is 141/2. This shows that Neolithic human mainly fed with plan-based foods. Moreover, the ratio about plant-based to animal-based in Early Byzantine age is 2. This result shows that plant-based feeding is sharply decreasing with respect to Neolithic age. From the same results, compared the plant-based feeding in both period, the ratio of plant-based elements accumulating in Neolithic bone to that in Early Byzantine Age is 11,5; however, the ratio of animal-based elements accumulating in Neolithic bone to that in Early Byzantine Age is 0,2. As a result, people in Neolithic age fed with plant-based food, whereas, the people in Early Byzantine period were made quick and a sharp transition to the consumption of animal origin. It is known that people in Neolithic age started the agriculture activities and in the light of this information, getting results and comments have a coherent and make a sense.

- *The importance of lead concentration in Bones*

It is predicted that Romans produced 36% of lead of during ancient times and roman times and also predicted that annual produced lead was more than 100000 tons. This study also confirms the rising of lead in Early Byzantine Age with respect to

Neolithic and modern times. The possibility of existence of lead in using ceramic both construction material and the coating material and also construction of the water pipe by lead from history knowledge can explain the rising 100 times from Neolithic to Early Byzantine period.

- *The importance of Al, Cu, K, Mg, Si, Sr and Zn concentrations in bones*

It is predicted that Neural disorders such as Alzheimer and Parkinson, bone softening and anemic might be observed because of the high level of Al in Neolithic bones. It is also predicted that the excess of Al in Early Byzantine bone results from ceramics whose dyes had been fixed by using Al.

It is thought that the handicaps of rigidity in Early Byzantine bone might be result from the excess of Ca during milling the bones. However, the results of Ca level in Neolithic or Early Byzantine have not a significant difference. Now, this handicap of rigidity in Early Byzantine bones is predicted as the excess of lead.

It is known that the deprived of Cu causes the Alzheimer, osteoporosis and some heart problems. Besides this, it is known that copper causes to raise the consumption of Zn and comparison of the Zn level results in Early Byzantine, Neolithic age and modern human confirm this information.

K analytical results for Neolithic age are concluded the abnormalities of bones and existence of bones based on the lack of K. Mg analyzes results of Early Byzantine period are concluded that Early Byzantine people might have major depression, mental disorders, low IQ level and addiction based on the lack of Mg.

Since the Si is soil origin element, the deprived of Si in Early Byzantine, bone can be commented either people did not use pot anymore in Early Byzantine age or the amount of Si in soil was highly low. The reason of increasing of Sr in Early Byzantine can come from the using of carbonate-rich soil besides the plant-rich diet. Additional studies will enlightened the reason increasing of Sr in Early Byzantine properly.

This study met the requirements of need for the evaluation of the intriguing questions to be answered about the archaeological finds from the Neolithic and Byzantine bones from Yenikapı Marmaray Metro Project by supporting laboratory inspection of bones. Hence, it can be said that the results are important for establishing a database for further arkeologic studies.

1. GİRİŞ

İstanbul'un tarihinin mitolojik devirlere kadar uzandığı düşünülmektedir. Bir inanışa göre İstanbul'un tarihi, Zeus'un Orta Yunanistan'da bulunan aşkı İo'nun ve Zeus'un karısının Hera'dan kaçısı ile başlar. Io inek kılığında Yunanistan'dan İstanbul'a kaçar ve İstanbul Boğazı'ndan geçerek Anadolu'ya varır. Bu sebeple inek geçidi anlamında İstanbul Boğazı'na Bosphorus adı verilmiştir. Io'nun bu topraklarda dünyaya gelen erkek torununa Byzas adı verilir ve bu çocuk büyüdüğünde bu topraklarda bir kent kurar, adı Byzantion'dur (Kızıltan ve diğ, 2014; Başaran, 2012).

Bilinen en eski buluntulara göre ise MÖ 7. yy'ın ilk yarısından önce İyonyalılar, ardından Orta Yunanistan'dan Megaralılar gelerek Kadıköy Moda'da Kalkedon adında bir kent kurarlar. Aynı yüzyılda MÖ 660-659 yıllarında Sarayburnu, Ayasofya ve Topkapı Sarayı bölgesinde başka bir kent kurdukları anlatılır. Bu kente önderleri ile ilişkilendirilerek Byzantion adı verilmiştir. Ancak jeopolitik konumu sebebiyle sürekli savaş alanı haline gelen kent MÖ 3 yy.'da Gotlar (Keltler) tarafından talan edilir. Şehrin yeniden kurulması I. Constantinus zamanına gelir ve şehre Konstantinopolis ismi verilir. Roma İmpatorluğunun büyümesi ile ikiye ayrılma süreci başlar ve 395 yılında Roma resmen ikiye ayrılır ve Bizans adıyla bilinen Doğu Roma İmparatorluğunun Başkenti Konstantinopolis Hristiyan dünyasının bilim, ticaret ve kültür merkezi haline gelir. 7. yy.'da Sasaniler ve Araplar, 8. yy.'da Bulgarlar ve Araplar, 9. yy.'da Bulgar ve Ruslar tarafından saldırıya uğrayan Konstantinopolis, 13. yy.'da Haçlı Ordusu tarafından işgal edilir. 14. yy.'da Osmanlılar tarafında kuşatılan şehir 1453 yılında II. Mehmet tarafından fethedilerek Türklere geçmiştir (Kızıltan ve diğ, 2014).

2004 yılında, İstanbul'da hızla artan nüfusu karşılamak, ulaşımı kolaylaştırmak ve trafik sorununa çözüm için yapılan girişimlerden Marmaray ve metro inşaatları sırasında, İstanbul'un şimdiye kadar bilinen tarihini yeniden yazacak arkeolojik buluntulara rastlanmıştır. Osmanlı ve Bizans dönemi kalıntılarından sonra, derinlere inildikçe kilise metal kalıntıları, seramik, cam, hayvan ve insan mezarları ve en önemlisi 1000 yıldır uyuyan Thedisius Limanı'na ait batıklar gün yüzüne

çıkarılmıştır. Daha da derinlere inildikçe Neolitik Çağa ait mezarlar, eşyalar, toprak, ayakizleri, buğday, hayvan kalıntıları, deniz kabuğu, istiridye gibi kalıntılar bulunmuştur. İstanbullular'ın atalarının bu kadar uzun yıllar öncesine uzandığının bilinmemesi nedeniyle, bu durum, "İstanbul Tarihi" algısında devrim niteliğinde bir gelişme olmuştur. Bütün bu süreçler beraberinde bu insanların kim olduğuna, meşguliyetlerine, yeme-içme alışkanlıklarına, görünüşlerine, hastalıklarına, ölüm sebeplerine, zehirlenme vakalarına ait bir çok soruyu gündeme getirmiştir (Güneş Mehmetoğlu, 2008; Kızıltan ve diğ, 2014).

Arkeologlar ve sanat tarihçileri arkeolojik buluntuların, fiziksel ve kimyasal içeriği hakkında bilgi edinip teknoloji ve köken tespiti yapabilmek, ayrıca iddia edilen savın ve benzer metotların doğruluğunu araştırıp güvenilirliğini bulabilmek için çeşitli analiz yöntemleri kullanmışlardır (Glen-Haduch ve diğ, 1997; Gül, 1983; Lambert ve diğ, 1979; Özal, 2004; Gungor, 1998). Günümüzde aktif olarak kullanılan yöntemlerden biri de X-Işını Floresans (XRF) yöntemidir (Ergün, 2006; Gonchar ve diğ, 2005).

Endüstriden tıpa, metalurji ve alaşım analizlerinden jeolojik cevher analizlerine, arkeolojiye kadar birçok alanda en çok kullanılan nükleer tekniklerden biri olan XRF, kalitatif ve kantitatif analiz sağlaması, tahribatsız olması ve kullanımının ve yorumlanmasının kolay olması sebepleriyle diğer birçok teknikten bir adım öne geçmiştir. XRF yöntemiyle teorik olarak H ve He hariç bütün elementler, gerçekte ise sodyumdan uranyuma kadar bütün elementler XRF yöntemi ile dakikalar ve saniyeler içerisinde tespit edilebilir (Ergün, 2006; Özal, 2004).

Bu çalışmada, nükleer bir analiz yöntemi olan X-ışını Floresans Analizi yöntemi kullanılarak, kemik örneklerindeki elementlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda kullanılan örnekler, İstanbul Arkeoloji Müzeleri Müdürlüğü'nün izniyle Yenikapı Marmaray ve metro kazıları esnasında çıkarılan Neolitik Çağ ve Erken Bizans Dönemine ait olduğu belirlenmiş ve etütlük olarak tanımlanan insan kemiği buluntularıdır. Böylece bu çalışma ile iki döneme ait insan kemikleri buluntularında X-ışını Floresans Analiziyle element konsantrasyonlarının belirlenmesinin, kendi aralarında ve günümüz insan kemikleriyle karşılaştırılarak yorumlanmasının Istanbul'un binlerce yıllık geçmişine ışık tutabileceği ve merak edilen sorulara cevap bulabileceği, böylece dönem karakterizasyonu yapılabileceği düşünülmektedir.

2. ARKEOLOJİ VE X-IŞINI FLORESANS ANALİZİ

Bu çalışma insan kemiklerinin bir nükleer analiz yöntemi ile incelenmesini içermektedir. Bu nedenle önce kemiğin içerdiği elementler, yaşamdaki önemi, konuyla ilgili arkeolojik çalışmalar ve çalışmada kullanılan X-ışını Floresans Analizi hakkında bilgi verilmektedir.

2.1 İnsan Vücudunda Kemik

İnsan vücudunun yapısını oluşturan iskelet sistemi pasif hareket elemanı olarak kemik ve eklemden aktif hareket elemanı olarak kaslardan oluşmaktadır. Vücudun ana yapısını oluşturması dışında kalp, beyin gibi hayati organları korumakla görevlidir. Bağ dokusu hücreleri özelleşip bir araya gelerek kemik hücrelerini oluşturur. Kemik yapıcı bu hücrelere osteoblast adı verilir. Dişlerden sonar vücutta en sert yapı olan kemikler yetişkin bir 206 adet vardır. Bu sayı yeni doğan bebekte 270, ergenlikte bir birey için 254 adettir. Yetişkin bir insanın yaklaşık %15'I ve 5-6 kg'ını kemikler oluşturur. Canlı kemik dokusu beyaz renkte olur. Kemik yapısı organik maddeler (%30-40) ve inorganik tuzlardan (%60-70) oluşur. Organik maddeler kemiğe esneklik katarken, inorganik tuzlar kemiğe sertliğini veren maddelerdir. Kemiğin inorganik bölümünü kalsiyum fosfat ($CaPO_4$) (%85), kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) (%10), magnezyum fosfat ($MgPO_4$) (%1,5), kalsiyum florür (CaF_4), kalsiyum klorür ($CaCl$) ve alkali tuzları meydana getirir. Röntgen çekimi esnasında kemiği tanınabilir kılan madde X-ışınlarını geçirmeyen kalsiyumdur. Vücuttaki kalsiyumun %99'u kemiklerde depo edilmiştir (Url-1; Url-2).

Şekillerine göre kemikler kısa, uzun ve yassı olarak 3 gruba ayrılırlar. Kürek kemiği yassı kemiğe, el ve ayak kemikleri kısa kemiklere örnek verilebilirken, kol kemiği (*humerus*) ve uyluk kemiği (*femur*) boru şeklinde içleri boşluklu olarak tarif edilen uzun kemik örneklerindendir (Url-1; Url-2).

Kemikler makraskopik olarak incelendiğinde kompakt bir yapı olan dış kısımdan ve süngerimsi görünümlü iç kısımdan oluşur. İç kısımdaki süngerimsi boşluklar basınç ve çekme kuvvetlerine göre düzenlenmiştir (Url-1; Url-2).

2.2 Arkeolojide İnsan Kemiklerinin İncelenmesi

Arkeolojik kemiklerin analizi tipolojik, genetik ve kimyasal analize bağlı olarak yapılabilir (Lambert ve diğ, 1979).

Kemiklerin biyoarşiv özelliğinden dolayı kemiklerden elde edilen bulgular daha çok aşağıda verilen üç alanda yararlanılır (Corti ve diğ, 2013) :

1. Adli Antropoloji: Kısa süre önce ölenlerin, ölüm sebebi, kökeni, zehirlenme vakaları hakkında bilgi edinmede (Beşer, 2010);

2. Osteoarkeoloji: Kimyasal analiz yöntemleri kullanılarak neolitik, paloetik, tunç çağ demir çağı gibi tarih öncesi devirler ve orta çağ dönemlerine ait kemiklerde etnik yakınlık, yaş, boy uzunluğu, cinsiyet ve patolojik değişimler hakkında geçmişe ışık tutmakta (Lambert ve diğ, 1979; Beşer, 2010);

3. Diğer alanlar: Dengeli izotop veya DNA gibi özelleşmiş tekniklerle yeme-içme alışkanlıkları, maruz kalınan hastalıklar, etnik kökenler, yaş, cinsiyet, mezar geleneği, sosyal statü gibi alanların aydınlanmasında (Beşer, 2010; Curet ve Pestle, 2010);

Özellikle 1989 yılından sonra kemik kimyasına olan ilgi artmış ve bu alanla ilgili deneysel çalışmalar ivme kazanmıştır (Beşer, 2010).

1979'da yapılan bir çalışmaya göre kaburga kemiklerindeki Sr konsantrasyonu esas olmak üzere Mg, Cu, Zn, Ca, Fe, Cu, Na, Al, K, Mn, Cd ve Pb elementleri incelenmiş ve Sr, Zn, Ca elementlerinin yeme alışkanlığı ile bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmaya göre kadın ve erkek kemiklerinde görülen element farklılıklarının mısıra dayalı avcı toplayıcı toplumlardaki değişimle uyumlu olduğu görülmüştür. Erkekler için düşük Sr konsantrasyonu, zengin protein içerikli besinlerle açıklanabilmektedir.

Sr ve Ba'un bitkisel kaynaklı besinler olduğu bilinmekte ve kemiklerde bulunan eser element analizleri ile eski toplumların yeme içme alışkanlıkları tespit edilebilmektedir. Ayrıca fosillerdeki Sr'un kemiklerde uzun müddet değişmeden

tespit edilmiştir (Çırak, 2010). Çinko da toplumların nasıl beslendiğinin anlaşılmasında kullanılan bir diğer elementtir. Et kaynaklı olup diajenize en az uğrayan elementlerden biridir. İnsan kemiğinde genelde 100-200 mg/kg arasında bulunur ve asla 1000 mg/kg değerini geçtiği görülmemiştir. Sr/Zn oranına bakarak bu insanların ne ile beslenmeyi tercih ettiği rahatlıkla anlaşılır (Çırak, 2010).

Ayrıca, toprak elementleri olan Fe, Al, Mn ve K elementlerinin konsantrasyonunun, yetişkinlik dönemine kadar yaşla beraber arttığı ve sonra ani bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Ca konstrasyonunun yaşla beraber düştüğü, Sr, Zn, Mg, Na, Cu gibi toprak elementi olmayan elementlerin konsantrasyonunda bebeklikten sonra ani bir düşme yaşandığı, yetişkinlik döneminde ise tekrar arttığı ve sonra yavaşça düştüğü gözlenmiştir (Lambert ve diğ, 1979).

Kemik ve dişlerdeki O, N, C ve Sr konsantrasyonlarının ise diyet alışkanlıkları ile doğrudan bağlantılı olduğunu tespit edilmiştir (Van Der Merwe ve Vogel, 1978).

Kemiklerde elementel analiz yapılarak, hastalıkların kaynağı bulunabilir. Güney Polonya'da Neolitik ve erken Bronz Çağa ait olduğu iddia edilen kemiklerdeki Cribria Orbitalia ve Porotikheperostoz kusurlarının, dişlerde saptanan Ca, Cd, Cu, Fe, ve Pb elementleriyle korelasyon gösterdiği, Pb ve Cu elementlerinin kusurlarla doğrudan ilgisi olduğu tespit edilmiştir (Glen-Haduch ve diğ,1997).

Kemiklerde saptanan Pb ise, kemiğin ana yapısındaki Ca ile yer değiştirmekte, bu da zehirlenme sonucu ölümlere neden olmaktadır (Burton, 2007). Yapılan başka bir çalışma ise, Bizans dönemine ait seramiklerde homojen bir şekilde dağılmış Fe_2O ve sırlarında ise çok miktarda Si_2O olduğu gözlenmiş Bizans dönemi insan kemiklerinde var olan Fe ve Si kaynağının yemek yedikleri kaplardan insan vücunu girdiği tahmin edilmektedir (Akpınar, 2006).

Kemik analizleri, göç yollarının bulunmasında ve köken tespitinde de kullanılmıştır. Parnu (Estonya) ve Riga (Letonya)'da kemiklerden alınan örneklerde Ba/Sr oranının benzer çıkması, beslenme şekillerinin aynı olduğunu göstermiştir. Letonya'nın Taaksi, Veseleva ve Jurkalne bölgelerinden alınan kemik örneklerindeki element farklılığı, beslenme şekillerinin farklı olduğunu ve bunun da bireylerin farklı coğrafik kökenlerden ve sosyal statülerden geldiğini göstermiştir (Allmae ve diğ, 2012;Curet ve Pestle, 2010).

Genel olarak arsenik ve kurşun insan kaynaklı kirleticilerdir ve normal şartlarda kemikte bulunmazlar (Carvalho ve diğ, 2004). Çinko, kadminyum gibi güçlü fiziksel kontrol altında kemik elementi araştırmalarında kullanılır. Cd/Zn ve Zn/Ca oranı kullanılarak tanı konulabilir. Kalsiyum, fosfor elementleri kemiğin yapısal elementleri olup, Ca yerine, magnezyum, baryum, stronsiyum geçebilir. Bu elementler kemikteki değişimleri incelemeye ve paleodiet ve paleohidroloji çalışmaları hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Alüminyum, demir, mangan öncelikle mezarın toprak kirliliğinden kaynaklanır. Vanadyum beslenme ile ilgili tahminler yürütmek için kullanılır (Shafer ve diğ, 2008).

2.3 X-ışını Floresans Spektrometrisi

Nükleer yöntemlerden biri olan X-Işını Floresans (XRF) spektrometrisi günümüzde bir çok laboratuvarda metalurji, adli bilimler, polimer, arkeoloji, elektronik, çevre, jeoloji, maden çalışmaları konularında element analizi amaçlı kullanılmaktadır.

2.3.1 X-ışınları

X-ışınları elektromagnetik spektrumda ultraviyole ve gama ışınları arasında kısa dalgaboylu, yüksek enerjili bir elektromagnetik radyasyon çeşidi olup 1895 yılında Wilhelm Röntgen tarafından bulunmuştur. Dalga boyları genelde 10^{-8}–10^{-12} m aralığındadır ve buna karşılık gelen enerji aralığı 125 keV ile 0,125 keV aralığıdır. Elektromagnetik spektrumda olduklarından, ışık hızı ile yayılmaları, maddeyle etkileşmeleri, elektrik ve magnetik alandan etkilenmeleri gibi elektromagnetik dalgaların gösterdikleri bütün özelliklere sahiptirler (Jenkins, 1999). 19. yüzyılın ilk yarısında, teorik fizikte önemli bir araç olan X-ışınları, 1950'lerden sonra materyal karakterizasyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Absorbsiyona dayalı bu yöntem günümüzde medikal ve endüstri alanında olmak üzere bir çok alanda önemli bir rol oynamaktadır.

2.3.2 X-ışınlarının oluşumu

Klasik atom modelinde, pozitif yüklü proton ve elektrikçe yüksüz nötron merkezde ve etrafında kabuk veya orbitallerde negatif yüklü elektronlarla çevrilidir. Bir atomdaki elektron sayısı, proton sayısına eşittir. Örneğin, Mg atomunun proton sayısı 12 olduğu için elektron sayısı da 12'dir. Ayrıca, elektron konfigürasyonları basit ve

tahmin edilebilir belirli bir kalıba göredir. Herbir elektron, belirli bir enerjiyi temsil eder ve bu enerji 4 parametre tarafından tanımlanır. Buna, elektronun kuantum sayıları denir. Bu kuantum sayıları n, l, m ve s ile ifade edilir. n temel kuantum sayısı olarak ifade edilip 1, 2, 3... gibi pozitif tam sayı değerleri alabilir. l açısal kuantum sayısı olarak ifade edilip alabileceği değerler (n-1)'dir. m magnetik kuantum sayısı olarak ifade edilip alabileceği değerler –l ve +l'dir. s spin kuantum sayısı olarak bilinir ve alabileceği değerler ±1/2'dir. Pauli prensibi gereği aynı atomun içinde iki elektron aynı kuantum sayısında bulunamaz. Bundan dolayı, sadece 2 elektron ilk temel alt kabuktadır (n=1). Benzer şekilde, n=2 için 8 ve n=3 için 18 farklı kombinasyon vardır.(Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 : Atom yapısındaki ilk üç ana kabuk.

Kabuk	Elektron	n	l	m	s	Orbitaller	J
K	2	1	0	0	±1/2	1s	1/2
L	8	2	0	0	±1/2	2s	1/2
		2	1	1	±1/2		
		2	1	0	±1/2	2p	1/2;3/2
		2	1	-1	±1/2		
M	18	3	0	0	±1/2	3s	1/2
		3	1	1	±1/2	3p	1/2;3/2
		3	1	1	±1/2		
		3	1	-1	±1/2		
		3	2	2	±1/2		
		3	2	1	±1/2		
		3	2	0	±1/2		
		3	2	-1	±1/2	3d	3/2;5/2
		3	2	-2	±1/2		

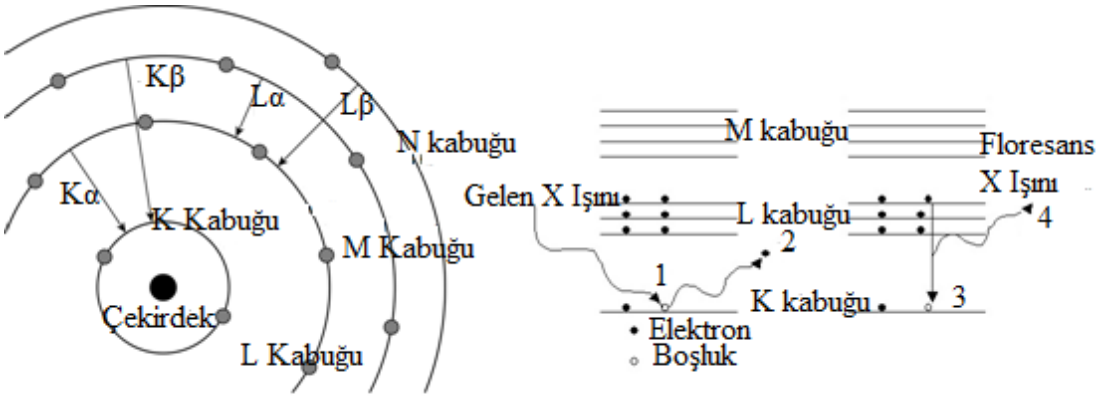
Yöntem, ilk olarak 1912 yılında Henry Moseley tarafndan kullanılmıstır. Moseley'in kullandığı X-ışını spektroskopisinde, ilk radyasyon kaynağı olarak içinde elektron kaynağı olan katot tüpü kullanılmıştır. Burada üretilen radyasyon ince altın pencereden geçirilerek analizi yapılacak maddeye düşürülmüştür (Jenkins, 1999).

Temel olarak X-ışını oluşumunun üç aşamadan oluştuğu söylenebilir:

1) Gelen X-ışını, incelenecek materyalin elektronuna çarparak, elektronu orbitalinden dışarı fırlatır.

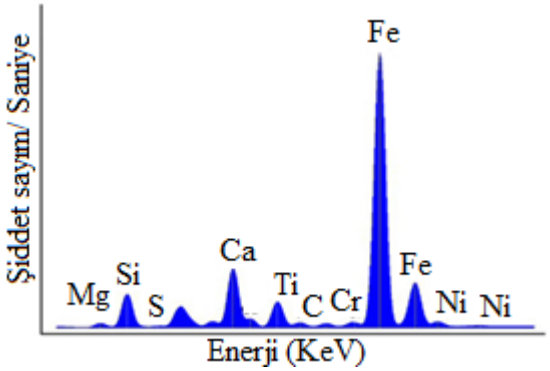
2) Bu olay, kabukta veya orbitalde boşluk meydana getirir ve atom konfigürasyonu kararsız hale gelir. Bu boşluk, ilk boşluk olarak adlandırılır.

3) Dengeyi yeniden kurmak için, yüksek enerjili dış orbitalden bir elektron daha düşük enerjili oluşan boşluğa düşer. Yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçerken, yayılan fazla enerji floresans X-ışını olarak adlandırılır. Yayılan bu enerji spektrumda çizgi olarak görülür (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : X-ışınlarının oluşum şeması.

Gelen X-ışını sonucu atılan ve yerine gelen elektronlar arasındaki enerji farkı, her elementin karakteristik özelliğidir. Birçok atom, elektron orbitallerinden oluştuğu için (K kabuğu, L kabuğu), floresans geçişleri farklı olabilir. Örneğin, X-ışını ile K, L, M kabuğunun etkileşimi sonucu K kabuğundan bir elektron fırlatılabilir ve K kabuğunda bir boşluk oluşabilir. Bu boşluğu L kabuğundan veya M kabuğundan gelecek elektronlar doldurabildiği gibi, M kabuğundan L kabuğuna, sonra da K kabuğuna geçiş yapan elektron da doldurabilir. Dolayısıyla Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, tek bir element için birden fazla X-ışını piki oluşabilir (Jenkins, 1999).



Şekil 2.2 : X-ışınları spektrumu.

Yayılan bu enerjiler, elementin karakteristik özelliğidir ve parmak izi olarak da düşünülebilir. Dolayısıyla, yayılan X-ışını enerjisi ile analizi yapılan element direkt

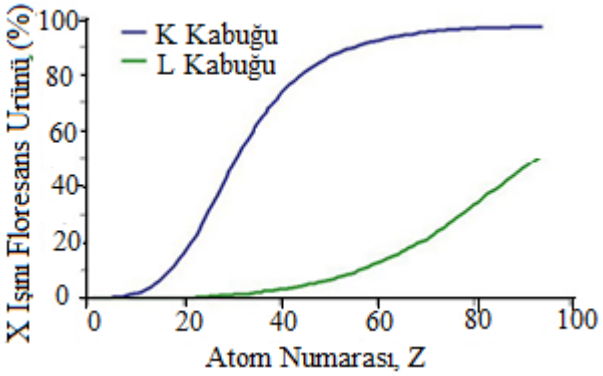
bağlantılıdır. XRF'in bu nükleer teknik özelliği, elementel analiz yöntemi olarak kullanılmasını sağlar.

Genel olarak, elementten yayımlanan X-ışını enerjisi, materyalin kimyasından bağımsızdır. Örneğin, $CaCO_3$, CaO, $CaCl_2$ gibi üç farklı kimyasal bileşiği olan Ca piki spektrumda aynı enerjide görülecektir.

2.3.3 X-ışını Floresans etkileşiminde yoğunluk etkisi

Materyal içinde absorplanan X-ışını, X-ışınının enerjisine göre değişiklik gösterir. Düşük enerjili X-ışını, yüksek enerjili fotondan daha fazla emilime uğrar. Gelen X-ışınının elektron fırlatabilmesi için enerjisinin, elektronun bağlanma enerjisinden büyük olması gerekmektedir. Ama gelen X-ışının enerjisi çok yüksek olursa, elektron ile etkileşemeyeceğinden, sadece birkaç elektronu koparabilecektir. Gelen X-ışının enerjisi düştükçe ve bağlanma enerjisine yaklaştıkça elektronlarla etkileşme ihtimali artacağından, elektronu kopartma ihtimali daha çok artar. Gelen X-ışını enerjisi, yüksek enerjili kabuklardaki elektronların bağlanma enerjisinden düşük ve düşük enerjili kabuklardaki elektronlarla da etkileşim yapmak için yüksek olduğu için, materyal içinde emilerek tüketilir.

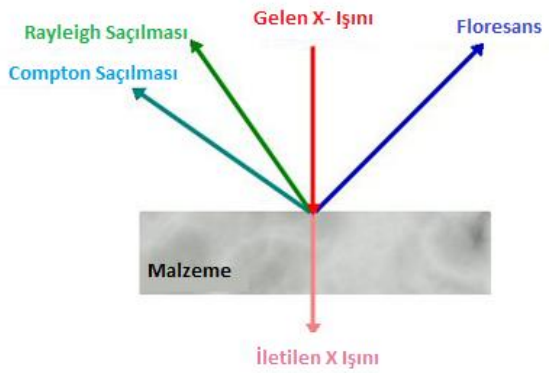
Ancak gelen X-ışınları, her zaman ilk boşlukta floresans oluşturamayabilir. Bu esnada, Auger elektronu salınımı da gerçekleşebilir. K ve L kabuklarında X-ışını floresans oluşması ile atom numarası arasındaki ilişki Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Buna göre, XRF yönteminde hafif elementlerin tespiti zor olmaktadır (Jenkins, 1999).



Şekil 2.3 : X-ışınlarının maddeyle etkileşimi.

2.3.4 X-ışınlarının maddeyle etkileşimi

19. ve 20. yüzyıllarda Röntgen'in çalışmaları, X-ışınlarının maddeye nüfuz ettiğini göstermiş, böylece X-ışınları medikal alanda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak X-ışınlarının maddeyi öylece geçmediği, aynı anda absorblanma, saçılma veya maddeden geçme şeklinde 3 farklı yolla etkileştiği bulunmuştur.(Şekil 2.4) (Jenkins, 1999).



Şekil 2.4 : X-ışınlarının maddeyle etkileşimi.

Gelen X-ışınlarının bazıları, karakteristik X-ışını üretmek yerine enerjisinin bir kısmını elektrona aktarıp saçılırken, enerjisini aktardığı elektron orbitalden ayrılır. Buna, Compton saçılması denir. X-ışınların maddeyle girdiği bir diğer etkileşim olayı Rayleigh Saçılmasıdır. Rayleigh saçılmasında, foton çok güçlü bağlanmış elektrona çarpar ancak koparamaz sadece salınım hareketi yapar. Bu salınımdan dolayı, elektron gelen radyasyonla aynı frekansta radyasyon yayar. Hafif elementler içeren örnekler, elektronları gevşek bağlarla bağlı olduğundan, yüksek Compton saçılımı ve düşük Rayleigh saçılımı yaparlar. Ağır elementlerde, Compton saçılımı tamamen düşer fakat Rayleigh saçılımı aynı kalır. Enerji yayılımı, Compton saçılımında Rayleigh Saçılımına göre daha fazladır ve spektrumda da Compton pikinin Rayleigh pikinden daha geniş olduğu gözlenir (Jenkins, 1999).

XRF spektroskopisi, Enerji Dağılımlı XRF (EDXRF) ve Dalgaboyu Dağılımlı XRF (WDXRF) olmak üzere iki grupta incelenir.

2.4 Enerji Dağılımlı XRF (EDXRF)

Katı, sıvı veya toz halinde olan örneğin atomları, X-ışını kaynağından veya radyoizotoptan gelen γ-ışınları tarafından ışınlanır. Enerji dağılımlı XRF'de

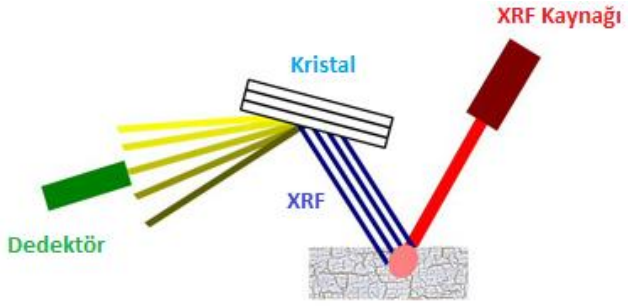
dedektör, örnekten gelen X-ışınlarının farklı enerjilerini ölçer. Dedektör, dağıtıcı madde gibi davranır. Gelen her X-ışınının enerjisini sayarak ve çizerek spektroskopiyi oluşturur (Url-3).

Enerji Dağılımlı spektroskopinin prensibi yarıiletken materyalde, elektron-boşluk oluşturma ilkesine dayanır. Gelen X-ışını, dedektör tarafından emilir ve bir ya da birden fazla elektron-boşluk çifti oluşur.

Hassasiyeti arttırmak için ilk ışınlama radyasyonu X-ışını tüpü ve örnek arasındaki özel hedeflerle polarize edilebilir. Bütün elementler, karakteristik X-ışını floresans sinyali yayarlar. Atomlar fotoelektrik iyonizasyon sabitleştirilmiş yarı iletken detektör ile ölçülür. Enerji dağılımlı dedeksiyon sistemi, doğrudan örnekten yayılan farklı seviyelerdeki X-ışınlarını ölçer. Bu ölçümler doğrultusunda, her bir enerjiye karşılık gelen sayıya göre XRF spektrumu oluşturulur. Her elementin radyasyon yoğunluğu, örnekteki element miktarı ile doğru orantılı olup, kalibrasyon eğrisine göre hesaplanır. Doğrudan konsantrasyon birimleri cinsinden gösterilir.

2.5 Dalga Boyu Dağılımlı XRF (WDXRF)

Dalga boylu dağılımlı XRF yönteminde, X-ışınları fiziksel olarak dalgaboylarına göre ayrılırlar. Bu amaçla, X-ışınları bir kristale yönlendirilerek, dalga boylarına ve dolayısıyla enerjilerine göre kırılmaya uğratılır. Bu yöntemde, detektör sabitlenir ve kristal detektörden gelen faklı dalga boylarını seçebilmek için dönebilir. Elementlerin eş zamanlı dedekte edilebilmesi için bir dizi kristal/dedektör birimleri kullanılır. (Şekil 2.5) (Url-3).

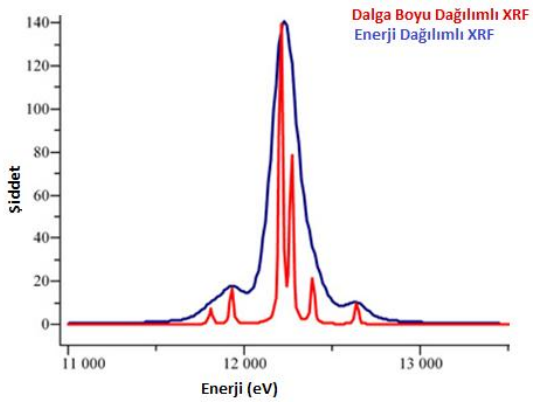


Şekil 2.5 : Dalga boylu dağılımlı XRF yöntemi.

2.6 EDXRF ile WDXRF'in karşılaştırılması

ED ve WD arasındaki temel fark, elde edilen enerji çözünürlüğünde yatmaktadır. WDXRF sistemi, çalışma koşullarına göre 5 eV ile 20 eV arasında çalışma çözünürlüğü varken, EDXRF sistemi, kullanılan dedektörün çeşidine göre çözünürlük 150 eV ile 300 eV arasında ve daha fazla olabilmektedir (Jenkins, 1999). WDXRF'in yüksek çözünürlüğünün avantajı, üst üste gelen spektrumlar sayısında azalma yapmasıdır. Böylece karmaşık örnekleri daha doğru karakterize edebilmektedir. Buna ek olarak, yüksek çözünürlükte, artortam daha düşük görüneceğinden algılama limitleri ve hassasiyeti artar. Ancak WDXRF'te kullanılan optik sistemler (difraksiyon kristali ve kolimatör) verimliliğin ciddi düzeyde düşmesine sebep olur. Tipik olarak bu verim kaybı yapmasına rağmen, maliyeti düşürür ve kullanımı kolaylaştırır. Ek optik bileşenler ile yüksek enerjili X-ışını telafi edilebilmektedir, ancak bu da maliyeti arttırmaktadır (Url-3).

EDXRF ile WDXRF arasındaki bir diğer farklılık Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, spektral verilerden kaynaklanmaktadır. EDXRF ile bütün spektrum eş zamanlı olarak birkaç saniye içinde elde edilebilmektedir. WDXRF spektrumu ise noktalar halinde oluşturulmaktadır. Bu da zaman kaybına yol açmaktadır ya da zaman kaybını telafi etmek için bir çok dedektör ile eş zamanlı olarak spektrum oluşturulabilir ve bu da maliyet açısından yüklü olmaktadır (Url-3).



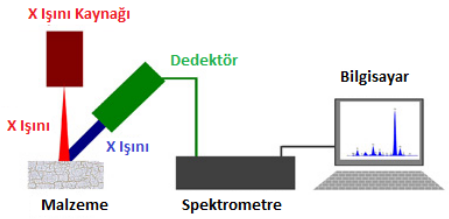
Şekil 2.6 : EDXRF ve WDXRF spektrumları.

2.7 X-Işını Floresans Temel Prensibi

XRF spektroskopisi, analizlenecek materyalin elementel bileşimi hakkında bilgi almak için floresans X-ışınının kullanıldığı nükleer bir tekniktir. Tipik bir XRF spektroskopisinde, temel olarak bulunan ana elemanlar Şekil 2.7'de görüldüğü gibi:

1) X-ışını kaynağı,
2) Malzemeden oluşan Floresans X-ışınlarının tespiti için dedektör,
3) Elektronik düzeneklerdir.

XRF spektroskopisi, saniyedeki X-ışını yoğunluğunu eV cinsinden enerjinin fonksiyonu olarak gösterir.



Şekil 2.7 : XRF spektroskpisi donanımları.

2.7.1 X-ışını jeneratörleri

Bu, bir radyasyon kaynağı ya da X-ışını tüpü olabilir. Radyasyon kaynağı olarak ^{241}Am, ^{109}Cd, ^{153}Gd, ^{155}Eu, ^{145}Sm gibi γ kaynakları kullanılır. Gama kaynağı kullanmanın en önemli avantajı, düşük maliyetli olması, portatif sistem olması ve kompakt yapıya elverişli olmasıdır. Bir diğer uyarıcı radyasyon kaynağı olarak, X-ışını tüpü kullanılabilir. Vakumlu bir tüpün içinde bir flaman (tel) anottan oluşur. Elektrik akımı flamanı ısıtarak, elektron yayılımına sebep olur. Anot ile flaman arasına, 20 ile 100 kV arasında yüksek voltaj uygulanır. Bu voltaj, flamandan kopan elektronların hızlanarak anota çarpmasını sağlar. Anota çarpan elektron, yavaşlar ve X-ışını yayar. Yayınlanan bu X-ışınına, Bremsstrahlung ışını denir. Enerjisi ve yoğunluğu homojendir ama her enerjinin spektrumu kendi yoğunluğu ile yayınlanır. Buna, sürekli spektrum denir çünkü yayınlanan enerjiler sürekli bir bant gösterir. Anottaki atomların elektronlarına çarpan flamandan kopan elektronlar, anottaki atomların elektronlarını yerinden oynatır. Bu da X-ışınlarının oluşumuna sebep olur. X-ışınlarının enerjisi anottaki elementlerle olan etkileşim ile ölçülür. Anotta en çok kullanılan elementler Cr, Rh, W, Ag, Au veya Mo'dir. Anot kaynaklı X-ışını, tüpü Be pencereden geçerek terkeder. X-ışının tüpünün sürekliliği, uygulanan voltaja ve

akıma bağlıdır. Floresansın artması için çıkan voltaj ve akımın da yüksek atom numaralı hedeften geçmesi gerekir (Jenkins, 1999).

2.7.2 Örnek hazırlama

X-ışını floresans yöntemi, hiç bir ön hazırlığa gerek duymayan, örneği olduğu gibi analizleme avantajı olan bir yöntemdir. Yine de, kullanılacak örneğin çeşidine göre genel olarak üç kategoriye ayrılabilir:

a. Doğrudan pelletleme gibi basit işlemlerle örnek hazırlama,
b. Heterojen örnekler için kullanılan özel işlemler,
c. Radyoaktif örnekler için kullanılan özel işlemler.

Bunun yanısıra, örnekler katı, toz, sıvı ve gaz olarak 4 formda olabileceği gibi, homojen veya heterojen olması da önemlidir. Eğer örnek heterojense, homojen hale getirilmesi sağlanır. X-ışını floresans yöntemi ile analiz için örneklerin formuna göre uygulanan işlemler Çizelge 2.2'de verilmektedir (Jenkins, 1999).

Çizelge 2.2 : X-ışını floresans yönteminde uygulanan işlemler.

Form	Durum	Yapılacak İşlem
Katı	Homojen	Düz bir yüzey için öğütmek
	Heterojen	Homojen olması için solüsyon içinde çözmek
Toz	Homojen	Öğütmek ve peletlemek
	Heterojen	Öğütmek ve boraks ile eritmek
Sıvı	Derişik Homojen	Doğrudan Analizlemek
	Seyreltik Homojen	Derişik hale getirmek
	Heterojen	Filtrelemek
Gaz	Havadaki tozlar	Filtrelemek

En yaygın kullanılan toz örnek hazırlama metodu, önce öğütmek sonra yüksek basınçta pelletlemeye dayanır. Öğütmek partikül boyutunu düşüren en etkili ve en hızlı yöntem olmasına rağmen, örneğin kontamine olması riskini hep taşır. Pratikte, bazı örnekler yeterince yumuşak ve homojen ise doğrudan peletlenip analizlenebilir. Tabletin kalitesini arttırmak için, bağlayıcı bir materyal kullanmak gerekebilir. Bağlayıcı madde kullanılıyorsa, analiz esnasında bu dikkate alınmalıdır. En çok kullanılan öğütme aracı agat havan veya tungsten karbürden yapılmış bilyeli öğütücüdür.

2.7.3 X-ışınlarının dedeksiyonu

XRF yönteminde çeşitli dedektörler kullanılabilir. EDXRF'te genellikle katı hal dedektörü kullanılırken, WDXRF'te gaz dolgulu dedektörler ve sintilasyon dedektörleri tercih edilir. EDXRF dedektörleri sodyumdan uranyuma kadar geniş bir yelpazede elementleri ölçerken, gaz dolgulu dedektörler berilyumdan uranyuma kadar, sintilasyon dedektörleri ise bakırdan uranyuma kadar olan elementleri ölçme gücüne sahiptir. Bütün dedektörler X ışını dedektöre girdiğinde elektrik sinyali üretir ve bu sinyalin yüksekliği gelen fotonun enerjisi ile doğru orantılıdır. Bu sinyaller yükseltilir ve MCA tarafından sayılır.

Dedektörlerin çözünürlük, hassasiyet ve dağılım olmak üzere 3 önemli özelliği vardır.

Çözünürlük birbirine en yakın farklı enerji seviyelerinde gelen enerjileri ayrıştırabilme kapasitesidir. Yüksek çözünürlüklü dedektör en yakın farklı enerjileri birbirinden ayrıştırabilir.

Hassasiyet, dedektörün gelen fotonun verimli sayılıp sayılamamasını gösteren özelliktir. Örneğin, dedektör çok inceyse gelen foton sinyal üretemeden geçebilir. Hassasiyetin yüksek olması gelen her fotona karşılık birçok sinyal üretilmesiyle olur.

Dağılım farklı enerjilerdeki X ışınlarını ayırabilme kabiliyetidir. Yüksek dağılımlı dedektör farklı enerjileri iyi bir şekilde ayırabilir **(**Brouwer, 2006**).**

2.7.3.1 Çok Kanallı Analizör

Çok kanallı analizör (MCA) farklı enerjiler için her aralık için üretilen sinyalleri sayar. Belirli bir pikteki sinyaller onlara karşılık gelen enerjinin yoğunluğunu gösterir. Dedektör ve MCA'ın en yakın iki enerjiyi birbirinden ayırabilme kabiliyetine çözünürlük denir.

WDXRF yönteminde sadece sinyaller sayılır, iki piki birbirinden ayırt etmeye gerek olamaz çünkü kullanılan kristal sadece bir enerji için seçilmiştir. Pratikte, WDXRF için MCA 100-255 farklı enerjiyi ayırt edebilir.

EDXRF spektrometresinde, dedektör ve MCA 1000-16000 farklı enerji seviyesini ayırt edebilir. Bu özellik, spektrumu analiz etmek ve örnekteki farklı elementlerden gelen radyasyonu ayırtetmek için yeterlidir (Brouwer, 2006).

MCA'ler iki farklı mod şeklinde kullanılır:

1. Darbe Yüksekliği Analizi (Pulse Hight Analysis, PHA),
2.Çok Kanallı Sayım (Multi Channel Scaling, MCS).

PHA modu, giren darbeleri yüksekliklerine göre ayırmak için kullanılır ve kanal numarası olarak adlandırılan MCA hafızasının ilgili bir adresinde parçacıkların darbelerinin sayısını depolar.

MCS modu, zamanın bir fonksiyonu olarak olayları saymakta kullanılır. Hafızadaki bir kanal belirli bir zaman aralığı içinde ölçülen tüm darbeleri sayar. Daha sonra bir sonraki kanal aynı işlemleri otomatik olarak yapmaya başlar. Böylece radyasyonun zamanla değişimi elde edilmiş olur. Bu yöntem kullanılarak bir izotopun üstel bozunma eğrisi elde edilebilir ve dolayısıyla yarı ömrü de bulunabilir.

PHA modunda analizöre giren darbe analog-dijital dönüştürücü (ADC) ünitesine gider. Burada darbe genişliği dijitize edilir ve darbe yüksekliğiyle orantılı bir sayı elde edilir ki bu sayı darbenin depo edildiği kanalda belirlenir. Kapsadığı kanal olarak ADC'nin büyüklüğü, sistemin rezolusyonunu da belirler. Gerçekte ADC darbe yüksekliklerinin yerleştirildiği, farklı kanallar için ilgili sayıyı belirler. Günümüzdeki ADC'lerin büyüklüğü 256 kanaldan başlayıp, 512, 1024, 2048, 4096, 8192 ve 16384 kanala kadar uzanan geniş bir aralığı kapsar.

MCA'ün hafızası bir dizi kanalda data saklanması birimidir ve genellikle her kanal 220'ye kadar sayıda darbeyi kaydedecek kapasitededir. Özgün bir deney için kullanılması gereken MCA hafızasının büyüklüğü, oluşan spektrumda incelenmek istenen enerji aralığı, kullanılacak algılayıcının yarı yüksekliğindeki genişliği (FWHM, Γ) ve pikin FWHM genişliğindeki kanal sayısı (h) ile orantılıdır. h değeri 3 ile 5 arasındadır. Bu amaç için kullanılan denklem **(2.1)** aşağıdadır:

$$\text{Gereken Kanal Sayisi} = \frac{\text{h incelenecek enerji araligi (keV)}}{\Gamma(\text{keV})} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Her MCA'in en büyük dezavantajı, darbenin depo edildiği kanaldaki ölü zaman bağımlılığıdır. Çok kanallı analizörlerde bir ya da birkaç saat bulunur. Saatlerden biri gerçek zamanı gösterir (yıl, ay, gün, saat, dakika, saniye olarak) ve bu veriler spektrumun değerlendirilmesi için gerekli diğer verilerle birlikte saklanır. Diğer bir saat, ölçüm (sayım) süresini ölçer ve seçilen süre sonunda ölçüm işlemini durdurur (live time). Bu saat, ADC'nin bir darbe oluştururken, bir diğerini algılayamadığı

süredeki, sayım kayıplarını dengeler. ADC "ölü" olduğu sürece saat durur. Bu nedenle ölçüm yalnızca "ölçüm yapılmış" zaman (live time) sürecindeki etkileşimler kaydedilmiş olur.

Zamanımızdaki MCA'ler data saklamaktan çok daha farklı fonksiyonlara da sahiptir. Bir nevi bilgisayar gibi işlev görürler. Bir spektrum altındaki alanın integrasyonunu yapılabilir, bir pikin enerjisi bulunabilir, belirli enerjide radyasyon yayınlayan bir izotop bulunabilir. Ayrıca bilgisayara bağlı olarak ya da bilgisayara ilave edilerek (Bilgisayarları analizöre çeviren elektronik kartlar da yapılmıştır) çalıştırıldıklarında, nükleer analiz programları kullanılarak nicel analiz de yapılabilir.

2.7.3.2 Katı hal dedektörleri

Silikon, germanyum veya diğer yarıiletken maddeler dedektörün ana yapısını oluşturur. Berilyum pencere X-ışınlarının dedektöre girmesine izin verir. Berilyum pencerenin önünde ölü bir tabaka arkasında toplayıcı levha bulunur.

Foton pencereden dedektörün içine girer ve elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Elektronların sayısı gelen fotonun enerjisiyle doğru orantılıdır. Enerjisi yüksek olan foton daha fazla elektron üretir.

Uygulanan yüksek voltaj sayesinde elektrik alan oluşur ve elektron ve boşluklar birbirinden ayrılır. Maddede yük taşıyıcısı elektron ise n-tipi, yük taşıyıcısı boşluk ise p-tipi yarı iletken adını alır. Elektronlar elektriksel sinyal oluştururlar. Sinyalin büyüklüğü gelen elektronun enerjisiyle, dolayısıyla gelen fotonun enerjisiyle doğru orantılıdır. Yükseltme işleminden sonra MCA tarafından bu sinyaller büyüklüklerine ve sayılarına göre sınıflandırılır. Bu tip dedektörlerde, yarıiletken maddelerin yapısının bozulmaması ve çözünürlüğün tatmin edici olması için belirli bir sıcaklıkta olmalıdır. Bu sebeple sıvı azot kullanılır (Brouwer, 2006; Jenkins, 1999).

2.7.3.3 Gaz dolgulu orantılı dedektörler

Gaz dolgulu orantılı dedektörlerün en önemli özelliği yüksek verimleridir. Bu tip dedektörlerde genellikle alüminyum olmak üzere metal silindirik bir tüpün ekseninde tungsten anot tel vardır. Silindirin içi soygaz veya söndürücü gazla doludur. Söndürücü gaz olarak genellikle %90 argon, %10 metan karışımı ya da ksenon kullanılır. Dedektöre uygulanan voltaj 1400-1800 V aralığındadır. X-ışını, berilyum pencereden dedektöre girdiğinde anodu temsil eden tele doğru çekilen bir elektron

bulutu oluşturur. Elektronlar anoda ulaştığında voltajda düşüklüğe sebep olurlar. Bu voltaj değişikliği, yükselticide negatif sinyal olarak kaydedilir. Elektron sayısı gelen fotonun enerjisi ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla sinyalin yüksekliğini de gelen foton enerjisi etkiler. MCA, dedektör tarafından üretilen sinyalleri kaydeder.

Orantılı gaz sayıcı dedektörlerde berilyum pencere kullanılır. Berilyum pencere birkaç atmosfer basınç alıtndaki gazın dışarı çıkmasını da engeller. Dedektör penceresi fotonların girebileceği incelikte olmalıdır. Çok ince olur ise dedektörün içindeki gaz pencereden dışarıya nüfuz edebilir. Bu da dedektörün içinden argon gazı kaybına sebep olur. Bu tarz dedektörlere akış dedektörleri denir. Pencere içeriden gazın kaçmasına engel olacak kadar kalınsa, bu tarz dedektörlere de mühürlü dedektörler denir (Brouwer, 2006; Jenkins, 1999).

2.7.3.4 Sintilasyon sayacı

Sintilasyon dedektörleri 4 ana kısımdan oluşur: berilyum pencere, NaI sintilatör kristali, fotoçoğaltıcı tüp ve Sb/Cs fotokatot.

X-ışını berilyum pencereden geçip genelde talyumla dope edilmiş sodyum iyodür kristaline girer ve mavi ışık üretir. Bu zayıf mavi ışık fotoçoğaltıcı tüpe giderek dinot denilen yüzeylerde sayısını arttırır. Üretilen bu fotonlar fotokatotta elektronlara dönüştürülür ve anotla hızlandırılır. Elektronlar anoda çarpınca voltajda düşüklüğe sebep olur. Bu, yükselticide negatif sinyal olarak kaydedilir. Elektron sayısı gelen fotonun enerjisi ile doğru orantılı olup, üretilen sinyalin yüksekliğini etkiler. Dedektör tarafından üretilen sinyaller MCA'da sayılır.

Kısa dalga boylu bölgede kullanılması en ideal sayıcı ise sintilasyon dedektörüdür. Sintilasyon dedektörleri 1.5 Å'dan kısa dalgaboyları için hassas olduğundan, uzun dalga boylarını ölçmek için en ideal sayıcı orantılı gaz sayıcıdır (Brouwer, 2006; Jenkins, 1999). Teorik olarak çözünürlüğü **(2.2)** denklemi ile ifade edilir:

$$R\% = \frac{128}{\sqrt{E}} \qquad \textbf{(2.2)}$$

2.7.3.5 Filtreleme

Filtreler kaynakla örnek arasına yerleştirilir. Girişim yapan enerjileri ve artortamdan gelen yoğunluğu azaltmak için kullanılır. Böylece sinyal/gürültü oranı iyileşir. 2D optiklerde tüp içinde saçılan ve dedektöre ulaşan ve dolayısıyla ölçülen ışınlar

olabilir. Bunlar örnekten gelen sinyallere karışabilir. Tüp ile örnek arasındaki filtre yardımıyla tüp sinyalleri emilir, fakat örnekten gelen sinyaller emilmez. Böylece gelen sinyallerde iyileştirme yapılabilir. Genelde kullanılan filtreler kalınlığı 100 ile 1000 μm arasında olan alüminyum ve pirinçtir (Brouwer, 2006; Jenkins, 1999).

2.7.3.6 Nitel analiz

XRF pik yüksekliğinin, örnek içindeki element konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu bir analiz yöntemidir. Yine de iki veya daha fazla elementin etkileşimi ile sonuçlarda hata ihtimaline karşı dikkatli olunmalıdır. Örneğin, klor atomu kurşundan gelen X-ışını floresansını kuvvetli bir şekilde emer. Dolayısıyla malzemede klor varsa kurşun sinyali beklenenden daha düşük olabilmektedir (Jenkins, 1999)

2.7.3.7 Nicel analiz

XRF, özellikle EDXRF, hızlı element tayini için ideal yöntemlerden biridir. Tipik olarak, sodyumdan uranyuma kadar bütün elementler, dakika ve saniye içinde iyi bir spektrum ile anında dedekte edilebilir. Her bir elementin piki bilinen sabit bir değerde olduğundan XRF spektrumları için bant değerlendirmesi kolaydır ama üstüste gelen bantlar karışıklığa yol açabilmektedir. Bu sorun, modern yazılımlarla pik etiketleme sayesinde aşılabilmektedir. Benzer şekilde, spektrumda Rayleigh ve Compton saçılmasından kaynaklanan parazit pikler bulunabilir ve bunlar hatalı yorumlamalara sebep olabilir. Genel olarak, XRF yöntemi ile çok düşük konsantrasyonlarda (ppm) belirleme yapılabilmektedir. Daha düşük değerlere ulaşılması ise cihaz konfigürasyonuna bağlıdır (Jenkins, 1999).

2.7.4 İstatistiksel hata

2.7.4.1 Algılama limitini belirleme

Algılama (detection) limiti güven aralığında dedektör tarafından tespit edilen minimum miktardır. Bu hesaplanan güven limitleri hakkında değil, örnekteki elementin mevcut güven aralığını hakkında bilgi verir. Algılama limiti tekrarlandıkça değişmez, ama ölçüm tekrarı ölçülen konsanstrasyonun güven sınırlarını daraltabilir. Analizi yapılan mazlemenin algılama limiti sinyalin dedeksiyon sınırları ile tespit edilir. Eğer blank sinyal sıfırsa ve standart sapması da sıfırsa, aletler tarafından gelen

her sinyal önemlidir ancak gerçek ölçümler genelde blank sinyallere sahiptir ve kesin bir değeri vermez bir dağılımı verir (Url-4).

Analiz çalışmalarında, malzeme miktarındaki element konsantrasyonu belirlenirken deney koşullarının değişmesine bağlı olarak tespit edilebilecek minimum miktarın belirlenmesi ve kullanılan istatistiksel yöntemler önemlidir. Kullanılan malzemedeki element miktarı arttıkça elemente bağlı olan ve yayılan enerji miktarı da artacağından element ile yoğunluk arasında pozitif bir korelasyon vardır. Dolayısıyla element miktarı x ve elementten yayılan enerji yoğunluğu y olmak üzere;

$$y = a + bx \qquad \textbf{(2.3)}$$

kalibrasyon doğrusu denklemi **(2.3)** kullanılarak, hataların minimize edilmesine dayanan en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır (Miller ve Miller, 2005). Bu denklemde, verilen doğrunun y eksenini kestiği nokta a ve doğrunun eğimi b ile gösterilmiştir. Eğim (2.4)

$$b = \frac{\sum_i (x_i - x_{ort})(y_i - y_{ort})}{\sum_i (x_i - x_{ort})^2} \qquad \textbf{(2.4)}$$

denklemiyle ve a değeri denklem (2.3) kullanılarak hesaplanır. Bu denklemlerde x_i ve y_i farklı konsantrasyonları ve aktiviteleri ve x_{ort} ve y_{ort} ortalama değerleri ifade etmektedir. Algılama limiti ölçüm aletlerinini oluşturduğu gürültüden ve artortam haricinde gelen ölçülebilen en düşük konsantrasyon miktarı olarak tanımlanır. Araştırmacılar arasında hala fikir birliği sağlanamamış olsa da çoğunluğa göre referans örneğin konsantrasyon miktarına ait standart sapmaya üç katı eklenerek bulunur **(2.5)** (Miller ve Miller, 2005; Weiss, 2002).

$$\text{Algilama limiti} = y_B + 3s_B \qquad \textbf{(2.5)}$$

Standart sapma regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan y değeri ($y_{i,\ hes}$) ile ölçüm sonucu bulunan y değeri (y_i) arasındaki farkların göz önüne alındığı, aşağıdaki denklemden **(2.6)** hesaplanır:

$$s_B = s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y_{i,hes})^2}{n-2}} \qquad \textbf{(2.6)}$$

2.7.4.2 Hassasiyet limitini belirleme

Hassasiyet (quantitation) limiti, kantitatif ölçüm sınırını kesin olarak belirlemede kullanılır. Bir başka deyişle, kabul edilebilir kesinlik ve gerçeklikle ölçülebilen en düşük element konsantrasyonudur. Genellikle, hassasiyet limiti algılama limitinin 3 katıdır. Ölçümün doğruluğu numunenin ölçümünün tekrarlanması ile iyileştirilebilir. Ancak örneğin içindeki elementin gerçek değerinin doğruluğunun kesin olarak bilmek neredeyse imkansızdır ve küçük hata oranları ile kesin değere yaklaşılır (Url-4).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

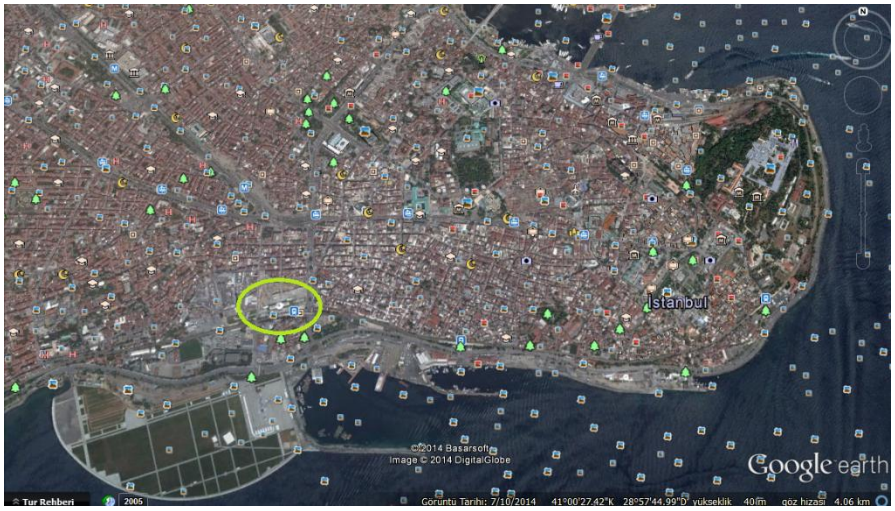
Bu çalışma, Istanbul Yenikapı arkeolojik alanından alınan Neolitik Dönem ve Erken Bizans Dönemi'ne ait olduğu belirlenen ve uzun kemik kategorisine giren kaburga, kol ve bacak kemiklerinin XRF yöntemiyle incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Örnekler, İstanbul Arkeoloji Müzeleri Müdürlüğü izniyle alınmış olup, Yenikapı Metro Kazısı Etütlük Malzemelere ait analizlik örnekler kategorisinde yer almaktadırlar.

3.1 İstanbul Yenikapı Arkeolojik Alanı

İstanbul'da sürekli artan göç ve nüfus sebebiyle ulaşım hizmetlerinin iyileştirilmesi adına, 2004 yılında metro ve Marmaray inşaatına başlanmıştır. Metro ve Marmaray inşaatının en önemli merkezi ve en büyük istasyonu olan Yenikapı'da çıkan arkeolojik bulgular sebebiyle raylı sistemlerin inşaatı bir nebze sekteye uğramış, fakat İstanbul'un tarihini yeniden yazacak çok önemli bulgular elde edilmiştir.

Yenikapı kazılarına kadar İstanbul'da yerleşimin MÖ 8. yy.da Yunan kolonisiyle başladığı bilinmekte idi (Başgelen, 2007). Ulaşımı kolaylaştırmak için yapılan metro ve Marmaray kazı çalışmalarında, arkeolojik açıdan en zengin bölge olması sebebiyle yaşanan sorun, Marmaray'ın en önemli ayağı olan Yenikapı'da oluşmuştur. Yenikapı'nın kuzey tarafında açığa çıkan kilise sebebiyle metronun güzergahı değiştirilmiş ve 100 ada bölgesinde de ortaya çıkan arkeolojik buluntular sebebiyle yaya çıkışlarından biri biraz daha doğu kesime alınmıştır. Bataklık bölgesinde, 2005 yılında 4. yy'dan kalma Theodisius limanının ve 2008 yılında 33 batık geminin ortaya çıkması ile metro çalışmaları durdurulmuş, metro ve Marmaray'ın hizmete girmesi gecikmiştir. Yeryüzeyden derine inildikçe, deniz seviyesinden 4 metre aşağıda su varlığı tespit edilmiş ve 6 metre derinlikte cilalı taş devrine ait 4 adet insan iskeleti, ahşap ve seramik malzemeler ortaya çıkmıştır. İstanbul metrosu ve Marmaray'ın yapımı amacıyla başlayan kazılar, arkeolojik buluntuların çıkması ile alınan Koruma Kurulu onayı ile Arkeoloji ve Müzeler Müdürlüğü denetiminde

yapılan arkeolojik kazılara dönüşmüştür. Alanda, dört yıl içinde 58.000 metrekarelik bir alan açığa çıkartılmış ve katmanlar halinde Roma, Erken Bizans, Bizans ve Osmanlı'ya ait yapılar iç içe geçmiş vaziyette bulunmuştur (Güneş Mehmetoğlu, 2008). Şekil 3.1'de arkeolojik inceleme alanı ve buluntuların alındığı yerlerin İstanbul'daki konumu görülmektedir.



Şekil 3.1 : Yenikapı kazı alanı ve İstanbul'daki konumu.

İstanbul'un 700 yıllık geçmişine ışık tutacak kazılar esnasında gün ışığına çıkan buluntulara verilebilecek zararı en aza indirgemek için, Yenikapı, Sirkeci ve Üsküdar istasyonları daha derinde yapılmıştır (Gülçur, 2008).

3.1.1 Neolitik dönem kemikleri

İnsanoğlunun, ilk medeniyetleşme hareketi olarak görülen ilk kez yerleşik hayata geçtiği, hayvanları evcilleştirdiği ve ateşi bulduğu MÖ 6500 yıllarına karşılık gelen Neolitik döneme ait ikisi küçük dört mezar bulunmuştur (Asal, 2010; Edmonds, 1969) (Şekil 3.2).

Dönem mezarlarında gözlenen çarpıcı detaylardan biri, birkaç tahta parçasının toprağa yerleştirilip ceset için taban oluşturulmuş olması ve cesedin bükülmüş hoker pozisyonunda yatırılmış üzerinin de bütün bir ahşapla kapatılmış olmasıdır. Ancak, Neolitik dönem mimarisinde ahşap çok kullanılan bir detay olmamasına rağmen, benzerine sahip bir gömüt mimarisine yakın dönem için rastlanmamıştır. Arkeolojik dolgular içerisinde, ahşap malzemenin korunmasının imkansıza yakın olduğu düşünüldüğünde, bu keşfin öneminin çok büyük olduğu belirtilmektedir (Kızıltan ve

diğ, 2014). Bu mezarlar, günümüz deniz seviyesinden 6.30 metre aşağıda olup güneybatı-kuzeydoğu doğrultusundadır.

Bu çalışmada kullanılan kemiklerin çıkarıldığı derinlik, bölge ve tarih Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Kemiklerin alındığı Neolitik döneme ait mezarlar.

Çizelge 3.1 : Neolitik dönem kemik buluntuları bilgileri.

Örnek No	Çıkarıldığı Alan	Başlangıç Derinliği (m)	Bitiş Derinliği (m)	Çıkarılış Tarihi
97	1Cd3	-8,13	-8,19	05.12.2011
98	2Cc3	-8,85	-8,89	13.08.2012
106	1Cd3	-8,17	-8,20	27.12.2011
107	2Bb2	-8,03	-8,16	30.04.2011
111	2Dc1	-6,64	-6,88	21.02.2011

Aynı alanlardan gövde, uzun, kafatası ve diş kemikleri de çıkarılmıştır. Ancak bu çalışmada uzun kemikler seçilmesine dikkat edilmiştir. Çizelge 3.2'de ve Şekil 3.3'de çalışmada incelenen kemik türleri ve mevcut görüntüleri yer almaktadır.

Çizelge 3.2 : Çalışmada incelenen Neolitik dönem kemik türleri.

Örnek no	Kemik çeşidi
97	Kaburga (Costa)
98	Kaburga (Costa)
106	Bacak (Tibia)
107	Kaburga (Costa)
111	ND*

*ND: Belirlenememiş



Şekil 3.3 : Çalışmada incelenen Neolitik Dönem kemikleri.

3.1.2 Erken Bizans dönemi kemikleri

Erken Bizans dönemine (330-726) ait olan mezarlar, günümüz deniz seviyesinden -1 ile -6.30 metre arasından çıkarılmıştır. Bizans dönemine ait bölgeden çıkarılan mezar mimarilerinin iki çeşit olduğu bilinmektedir. Birinci tip mezar mimarisinden çıkarılan örnekler kilise çevresinde toprak, kiremit ve tuğla ile örülmüş 23 adet insan mezarına ait kemiklerdir. İkinci tip mezar mimarisinden çıkarılan örnekler ise hipoje denilen mezar odalarından çıkarılan daha çok soylu insanlara ait olduğu düşünülen insan kemikleridir (Kızıltan, 2014a). Ancak bu çalışmada hangi kemiğin hangi mezardan çıkarıldığı konusunda bilgi verilmemiş olup, kullanılan kemiklerin çıkarıldığı derinlik, bölge ve tarih Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Erken Bizans dönemi kemik buluntuları bilgileri.

Örnek no	Çıkarıldığı alan	Başlangıç derinliği (Metre)	Bitiş derinliği (Metre)	Çıkarılış tarihi
122	4A3a3	-1,87	-1,97	05.04.2011
124	4A3a3	-1,54	-1,65	05.04.2011
125	4A3a3	-1,49	-1,62	05.04.2011
126	4A3a3	-1,73	-1,81	05.04.2011
127	4A3a3	-1,73	-1,81	05.04.2011
128	4A3a3	-1,78	-1,93	05.04.2011
129	4A3a2	-1,74	-1,88	12.10.2011

Kemik buluntularının alımı esnasında, Erken Bizans dönemine ait mezarların çok olması sebebiyle içinde baş, gövde, ayak gibi kemikler olan karışık buluntular şeklinde verilmiştir. Bu buluntular arasından da, uzun kemikler seçilmiştir. Çizelge 3.4 ve Şekil 3.4'de çalışmada incelenen kemik türleri ve mevcut görüntüleri yer almaktadır.

Çizelge 3.4 : Çalışmada incelenen Erken Bizans dönemi kemik türleri.

Örnek no	Kemik çeşidi
122	Kaburga (Costa)
124	Kaburga (Costa)
125	Kol (Humerus)
126	Kol (Humerus)
127	ND*
128	ND*
129	ND*



Şekil 3.4 : Çalışmada incelenen Erken Bizans Dönemi kemikleri.

3.2 Örneklerin Analize Hazırlanması

Malzemelerin homojen hale gelmeleri için öğütme işlemleri, belirli geometriye getirilmeleri için peletleme işlemleri uygulanmıştır.

3.2.1 Öğütme işlemleri

3.2.1.1 Bıçaklı öğütücüde

Malzemeler önce bıçaklı değirmende (IKA Mill) öğütülmeye çalışılmış, ancak kemiğin sert yapısı nedeniyle öğütme işlemine devam edilememiştir.

3.2.1.2 Donduruculu öğütücüde

Öğütme işlemine donduruculu öğütücü (SPEX Sample Preparation 6870 Freezer/Mill®) ile devam edilmiştir. Neolitik döneme ait örnekler için donduruculu öğütücüde uygulanan işlemler Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Neolitik dönem örneklerine uygulanan işlemler.

Örnek no	Ön soğutma süresi (s)	Öğütme süresi (s)	Soğuma beklemesi süresi (s)	Öğütme süresi (s)	Kırma derecesi (cps)*
97	60	30	60	30	12
98	60	30	60	30	12
106	60	60	60	60	12
107	60	60	60	60	12
111	60	30	60	30	12

*cps: saniyedeki kırma derecesi

Öğütme işlemi sırasında kontaminasyon riskini önlemek için, örnekle çalışılmadan önce kromdan yapılmış metal aksamlar önce musluk suyu, sonra etil alkol ile, polimer aksamlar ise musluk suyu ve distile su ile yıkanmıştır. Öğütme kaplarına yerleştirilen örnekler daha sonra sıvı azot içeren sisteme yerleştirilerek öğütülmeye bırakılmıştır. Her işlemden sonra -196°C sıcaklığındaki sıvı azota maruz kalan öğütme kaplarının açılabilmesi için, öğütme kapları yaklaşık 10 dakika oda sıcaklığında bekletilmiş ve önceden etiketlenmiş polietilen poşetlere aktarılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Donduruculu öğütücüde örneklerin işlenmesi.

Erken Bizans Dönemi kemikleri için uygulanan donduruculu öğütme işlemleri Çizelge 3.6' daki gibidir. Ancak, Erken Bizans kemiklerinin çok sert oluşu sebebiyle örnekler donduruculu öğütücüde öğütülememiştir.

Neolitik Çağ kemiklerine göre renkleri gözlemlenebilir derecede beyaz olan Erken Bizans dönemi kemiklerinde kırılma gerçekleşmiş, ancak sistemde toz haline getirilememiştir.

Çizelge 3.6 : Erken Bizans Dönemi örneklerine uygulanan işlemler.

Örnek No	Ön soğutma (s)	Öğütme (s)	Soğuma beklemesi (s)	Öğütme (s)	Kırma derecesi (cps)	Tekrar sayısı
122	60	30	60	30	12	2
124	60	30	60	30	12	2
125	60	60	60	60	12	2
126	60	60	60	60	12	1
127	60	30	60	30	12	2

3.2.1.3 Bilyeli Öğütücüde

Erken Bizans kemiklerinde ortaya çıkan bu sorunu çözmek için bilyeli öğütücü ile öğütme kararı alınmış ve 4 büyük 6 küçük tungsten karbür bilyeli yüksek titreşim

hızlı ve üç boyutlu döndürmeli bilyeli öğütücüden (Fusion Frequency FFBM-3A) yararlanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 : Bilyeli öğütücüde uygulanan işlemler.

Öğütme işleminde değişen tek parametre, zaman olmuştur ve örneklerin öğütülüp toz haline getirilmelerine kadar öğütme işleminin süresi arttırılmıştır (Çizelge 3.7). Her bir örnek için metal aksamlar musluk suyu ve etil alkol, conta ise musluk suyu ve destile suyla kontaminasyon ihtimaline karşı yıkanmıştır.

Çizelge 3.7'de görüldüğü üzere 126, 127 ve 129 numaralı örneklerin öğütme süreleri uzun tutulmasına rağmen yine de örnekler tamamıyla homojen hale getirilememiştir.

Çizelge 3.7 : Bilyeli öğütücüde uygulanan öğütme süreleri.

Örnek No	Öğütme süresi (s)
97	60
98	440
106	120
107	300
111	120
122	600
124	600
125	1200
126	1120
127	630
128	120
129	900

3.2.2 Pelet yapımı

Öğütme işlemi ile toz haline getirilen örneklerden pelet oluşturmak amacıyla hidrolik press (Fusion Frequency 769YP-24B) kullanılmıştır. Bu örnekler için bağlayıcı

olarak analitik saflıkta borik asit kullanılmıştır. Toz örnekler ¼ oranında borik asit ile agat havanda bir süre karıştırıldıktan sonra, 40 ton basınç altında 32 mm'lik peletler haline getirilmiştir. Her bir işlemden sonra metal aksamlar musluk suyu ve etil alkolle temizlenmiş ve kontaminasyon ihtimali ortadan kaldırılmıştır. Pelet yapımı esnasında 97 numaralı örnekte 2,1 g kemik tozu ile 0,52 g borik asit, 122 numaralı örnekte 2,2 kemik tozu ile 0,55 borik asit, 124 numaralı örnekte 1,06 g kemik tozu ile 0,26 g borik asit karıştırılmış olup, geri kalan örneklerde 2,4 g toz örneğe karşılık 0,6 g borik asit kullanılmıştır. Şekil 3.7 ve 3.8'de örneklerin peletlenme işlemleri ve elde edilen peletler görülmektedir.



Şekil 3.7 : Örneklerin peletlenme işlemleri.



Şekil 3.8 : Elde edilen peletler.

Bu işlemler neticesinde 12 adet tablet elde edilmiş ve analizler için laboratuvara gönderilmiştir.

3.2.3 XRF ölçümleri

Pelet olarak hazırlanmış örneklerin XRF analizleri, Maylab AŞ. Madeni Yağ Laboratuarında Rigaku marka NEXCG Model kartezyen geometrili polarize enerji dağılımlı Pd anotlu X-ışını tüplü X-Işını Flüoresans spektrometresinde yapılmıştır. Güvenilirlik aralığı 3 sigma olacak şekilde 10 dakikalık sayımlar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar $mg \cdot kg^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Farklı dönem örnekleri için elde edilen ortalama element konsantrasyonları için bütün parametrelerin aritmetik ortalamaları ve standart hataları hesaplanmıştır. Çizelge 3.8'de analizi yapılan elementler için kullanılan X-ışını enerji değerleri görülmektedir (Thompson ve diğ, 2009).

Çizelge 3.8 : İncelenen elementlerin belirlenmesinde kullanılan X-ışını enerjileri.

Element	$K_{\alpha 1}$(eV)	$L_{\alpha 1}$(eV)
Al	1486,70	-
Ba	-	4466,26
Ca	3691,68	-
Cu	8047,78	-
Fe	6403,84	-
K	3313,8	-
Mg	1253,60	-
Mn	5898,75	-
P	2013,7	-
Pb	-	10551,5
S	2307,84	-
Se	11222,4	-
Si	1739,98	-
Sr	14165	-
V	4952,20	-
Zn	8638,86	-

4. ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI

Neolitik Dönem ve Erken Bizans Dönemi insan kemiği buluntularında Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, S, Se, Si, Sr, V, Zn elementleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar algılama limitleri ve hassasiyet limitleri ile beraber verilmiştir.

4.1 Alüminyum

Alüminyumun büyük kısmı kemiklerde ve böbreklerde depolanır. Alüminyum fazlası Alzheimer, Parkinson gibi nöral hastalıklara yol açabildiği gibi kemiklerde birikmesi sonucu kemiklerin yumuşamasına, kemik hücrelerinin ölümüne, adinamik kemik hastalığına ve hemoglobin sentezini durdurarak anemiye sebep olmaktadır (Akman ve diğ, 2013; Bronner, 2002). Ayrıca, kemik yapısında, kalsiyum metabolizmasını ayarlayan paratiroid hormonunun azalması alüminyum fazlalığı sonucu gelişir (Nayır, 1994). Erken Roma ve Yunan döneminde alüminyumun, boyaların renklerini sabitleştirmede ve kanamaları durdurmada kullandıkları bilinmektedir (Akman ve diğ, 2013). Günümüz insan kemiğinde 0,6-190 mg/kg miktarında alüminyum olduğu tespit edimiştir (Bowen, 1988).

Çizelge 4.1'de verilen analiz sonuçlarına göre hem Neolitik Çağ dönemi hem Erken Bizans dönemine ait kemiklerdeki Al miktarı günümüz insan kemiğindeki Al miktarından hayli fazla olup, Neolitik Dönem ve Erken Bizans Dönem insanında alüminyum fazlalığı gözlenmiştir.

Neolitik dönem ve Erken Bizans dönemi örnekleri içerdikleri Al açısından karşılaştırıldığında, Neolitik dönem örneklerinin ortalamasının Al içeriğinin Erken Bizans dönemi ortalamasından yaklaşık 5,5 katı kadar yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1 : Al için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	3706±88	354	1060
	98	381±37	93	279
	106	2806±75	91	274
	107	6643±105	110	331
	111	4314±97	113	340
BİZANS	122	1273±55	96	289
	124	1191±55	102	305
	125	458±39	96	287
	126	421±36	87	262
	127	429±36	85	256
	128	434±35	83	249
	129	413±33	79	237

Çizelge 4.2 : Al için dönemlerdeki ortalamalar.

Alüminyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	3570±80
Erken Bizans Dönemi	660±41
Günümüz	0,6-190

4.2 Baryum

Baryum patates, süt, tahıl ve belli bir dereceye kadar alg ve balıklarda görülür. Omurgalıların vücudundaki baryumun %90'ı kemiklerde bulunup, organizmada tespit edilebilmiş bir fonksiyonu olmamakla beraber Sr gibi kemiğin inorganik kısmında Cu ile yerdeğiştirebilir. Ba ve Sr elementleri bitkisel kaynaklı elementler olmasına rağmen, deniz ürünlerinden de Sr geldiği bilinmektedir. Kısacası, yüksek Ba konsantrasyonu bitkisel kaynaklı beslenmeyle doğrudan bağlantılıdır (Allmae ve diğ, 2012). Buradan hareketle Neolitik Çağ ve Erken Bizans dönemi insanlarının beslenme alışkanlıklarıyla ilgili yorum yapılabilmektedir. Günümüzde insan kemiklerinde 3-70 mg/kg (Bowen, 1988); 62 mg/kg (Darrah ve diğ, 2013) Ba konsantrasyonu bulunmaktadır. Bu değerler dikkate alındığında, günümüz insan kemiklerinin Ba açısından hem Neolitik hem Erken Bizans dönemi ile kıyaslandığında çok daha az Ba içerdiği görülür (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 : Ba için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	307±14	34	102
	98	527±16	34	102
	106	255±13	33	99
	107	2293±31	26	77
	111	586±18	37	111
BİZANS	122	132±11	32	95
	124	ND	-	-
	125	185±12	36	107
	126	232±13	35	104
	127	143±11	31	93
	128	ND	-	-
	129	147±11	34	101

Elde edilen sonuçlara göre, Neolitik Dönem ve Erken Bizans Dönemi kemik örnekleri Ba açısından kıyaslandığında, Neolitik Dönem örneklerinin ortalamasının Erken Bizans Dönemi ortalamasına göre yaklaşık 5 kat fazla Ba içerdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 : Ba için dönemlerdeki ortalamalar.

Baryum	Konsantrasyon ($mg.kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	794±18
Erken Bizans Dönemi	168±12
Günümüz	3-70

4.3 Kalsiyum

Vücuttaki kalsiyumun %99'u kemikte %1'lik kısmı ise kan içerisindedir. Kalsiyum kemiğin %11,4'ünü oluşturur (Zaichick ve Tzaphlidou, 2003). Vücutta iskelet tuzlarında içorganları korumak, vücudu desteklemek ve yürümeyi sağlamak için bulunur (Gupta ve Gupta, 2013). Kalsiyumun yüksek miktarda alınması kabızlık, böbrek taşı oluşumu besinlerde çinko ve demir alımını inhibe eder. Süt, yoğurt, peynir, somon, koyu yeşil yapraklı sebzeler, fasülye, brokoli, lahana, kara lahana, kuru üzüm en iyi Ca kaynaklarıdır (Karataş, 2012; Gupta ve Gupta, 2013). Elde edilen sonuçlar günümüz insan ile kıyaslandığında bu miktarın yarı yarıya düştüğü gözlenmiştir. Ca günümüz insan kemiğinde, Bowen (1988) 'a göre, 170000 mg/kg,

Kuo ve diğ. (2000) 'ne göre 82000 mg/kg seviyesinde bulunmaktadır. Bu verilerle günümüz insan ve arkeolojik kemiklerdeki kalsiyum miktarı kıyaslandığında, günümüzde insan kemiğinde bir düşüş olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 : Ca için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	195746±397	27	81
	98	220750±399	19	56
	106	200747±381	18	55
	107	163598±379	36	107
	111	254327±472	28	84
BİZANS	122	217178±397	11	33
	124	218607±380	13	39
	125	247898±405	12	37
	126	205748±405	11	34
	127	212178±353	11	32
	128	215750±388	11	34
	129	199318±334	10	30

Elde edilen sonuçlarına göre (Çizelge 4.6), Erken Bizans dönemi ile Neolitik Çağ insan kemiklerindeki kalsiyum miktarı ortalamalarında gözlenebilir bir farklılık görülmemiştir.

Çizelge 4.6 : Ca için dönemlerdeki ortalamalar.

Kalsiyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	207034±406
Erken Bizans Dönemi	216668±374
Günümüz	82000-170000

4.4 Bakır

Bakır diğer elementlerle sıkı ilişkisi olan bir elementtir. Özellikle bakır eksikliğinde demir mobilizasyonunun zarar gördüğü ve bunun da demir eksikliğine yol açtığı bilinmektedir. Eksikliği kemik yapısında bozukluklara neden olduğu gibi, sık rastlanmamakla beraber aşırı bakır yüklemesi vücutta çinko tüketimini arttırır (Soetan ve diğ, 2010; Güner, 2011).

Bakır, yaşayan bireylerde kemiklerin bağlantı noktalarının ve elastik dokuların devamı için gereklidir (Dobrovolskaya ve Mednikova, 2011). 1975'lerden bu yana bakır elementi sağlık için oldukça önemli kabul edilmektedir. Batı toplumlarında 1930'lardan beri tavsiye edilen doz miktarından daha az alınımının alzehimer hastalığına, isemik kalbe (kalbin daha az kan pomplaması) ve osteoporoz etkilere sebep olduğu tespit edilmiştir (Gupta ve Gupta, 2013).

İstiridye ve diğer kabuklu deniz ürünleri, kepekli tahıllar, nohut, ayçiçeği tohumu, fasulye, böbrekler, karaciğer gibi organlar, koyu yeşil yapraklı sebzeler, kuru erik, kakao, karabiber ve maya gibi kurutulmuş meyveler bakır alımı için iyi kaynaklardır (Gupta ve Gupta, 2013).

Etobur organizmalarda otçul organizmalara göre daha fazla bakır vardır. Bunun yanısıra kabuklular ve yumuşakçalarda da bakır vardır (Allmae ve diğ, 2012).

Günümüz insan kemiğinde bulunan bakır miktarı 1-5 mg/kg (Bowen, 1988), 2,7 mg/kg (Darrah ve diğ, 2013), 3,6 mg/kg (Kuo ve diğ, 2000) arasında olduğu rapor edilmiştir. Bu verilere göre, Erken Bizans dönemindeki bakır miktarı günümüz insan kemiğinde bulunandan 73 kat fazladır (Çizelge 4.7).

Elde edilen deney sonuçlarına göre (Çizelge 4.8), Erken Bizans döneminde kemikte bulunan ortalama bakır miktarı, Neolitik dönemde bulunandan 26 kat fazladır.

Çizelge 4.7 : Cu için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	12±2	4	12
	98	12±2	4	13
	106	(7) ±1	4	12
	107	18±2	5	14
	111	20±2	5	14
BİZANS	122	218±5	2	7
	124	76±3	4	12
	125	173±5	3	8
	126	1174±11	5	14
	127	715±9	3	10
	128	142±4	4	11
	129	54±2	4	11

Çizelge 4.8 : Cu için dönemlerdeki ortalamalar.

Bakır	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	14±2
Erken Bizans Dönemi	365±5
Günümüz	1-5

4.5 Demir

Demir insan metabolizmasında önemli bir yere sahip elementlerden biridir. Hayvansal besinlerde demirin proteinlere bağlı olması (heme demir) ve bitkisel besinlerde proteine bağlı olmaması (non-heme demir) demirin kimyasal özelliklerinde değişikliğe neden olur. Heme yapısında bulunan demir kaynakları karaciğer, deniz ürünleri, balık, yağsız et ve kümes hayvanları gibi hayvansal bazlıdır. Emilimi daha kolay olup kana kırmızı renk veren bu formdaki demirdir. Heme olmayan yapıdaki demir bitkisel kaynaklıdır ve emilimi vücudun ihtiyacına göre daha az olup en iyi kaynaklar pişmiş ıspanak, fasulye, yumurta, fındık, zenginleştirilmiş ekmek, tahıl ve undur (Gupta ve Gupta, 2013). Günümüz insan kemiklerinde demir 3 mg/kg ile 380 mg/kg arasında bulunur (Bowen, 1988). Buna göre, incelenilen bu 3 dönem arasında en düşük konsantrasyona sahip olan dönem günümüz insan kemiğidir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 : Fe için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	9302±52	57	171
	98	4371±42	38	113
	106	4371±40	32	95
	107	20738±64	67	201
	111	7938±57	64	193
BİZANS	122	1056±18	11	33
	124	731±18	12	35
	125	315±14	15	45
	126	334±13	12	35
	127	241±11	15	45
	128	350±14	18	54
	129	247±12	14	41

Sonuçlardan elde edilen verilere göre (Çizelge 4.10), Neolitik dönemdeki insan kemiğinde bulunan ortalama demir miktarı Erken Bizans Döneminde bulunandan yaklaşık 20 kat fazladır.

Çizelge 4.10 : Fe için dönemlerdeki ortalamalar.

Demir	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	9344±51
Erken Bizans Dönemi	468±14
Günümüz	3-380

4.6 Potasyum

Muz, narenciye meyveleri, patates, domates gibi meyve ve sebzeler potasyum kaynağıdır. Somon, pisi balığı, sazan gibi balık çeşitleri de K kaynağı olarak verilebilir (Url-5). Potasyum alımı ile menapoz öncesi kadınlarda lombar omurgaları arasında güçlü bir bağlantı olduğu gözlenmiştir (Chen ve Ho, 2010). Günümüz insan kemiğinde ortalama bulunan potasyum miktarı 2100 mg/kg civarındandır (Bowen, 1988). Buna göre, potasyum açısından üç dönem arası kıyaslama yapıldığında, günümüz insan kemiği Neolitik dönem kemiğinin 2 katı, Erken Bizans dönemindeki potasyum değerinin ise 9 katı kadar K içerir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 : K için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	1063±40	72	215
	98	ND±19	70	209
	106	598±30	61	182
	107	2004±57	73	218
	111	1480±47	76	227
BİZANS	122	563±27	55	164
	124	480±26	55	165
	125	131±21	65	196
	126	(86) ±19	62	187
	127	(73) ±19	62	187
	128	96±20	64	192
	129	109±19	60	181

Potasyumun kemikteki görevi kemiği aşındıran metabolik asitleri nötralize etmesidir. Bu asitler, asit yağmurlarında kireçten bir heykelin maruz kaldığı etkiden daha fazla

zarar verecek niteliktedir. Eksikliğinde kemik yapısında işlevsel ve yapısal anormallikler oluşur (Soetan ve diğ, 2010). Deney sonuçlarından elde edilen verilere göre (Çizelge 4.12), Neolitik dönemdeki insan kemiğinde bulunan ortalama potasyum miktarı Erken Bizans Döneminde bulunan ortalama potasyum miktarından yaklaşık 6 kat fazladır.

Çizelge 4.12 : K için dönemlerdeki ortalamalar.

Potasyum	Konsantrasyon ($mg.kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	1286±39
Erken Bizans Dönemi	230±21
Günümüz	2100

4.7 Magnezyum

Magnezyum vücutta kendiliğinde üretilemeyen, insan açısından hayati önem taşıyan 12 elementten biridir ve toprakta ve deniz suyunda bulur (Görmüş ve Ergene, 2003). İnsan vücudunda 20-28 g arasında Mg bulunur; bunun %60'ı kemiklerde kalsiyum ve fosfatla beraber bulunur (Görmüş ve Ergene, 2003). Mg, vücutta makro mineral statüsündedir. Kemik yapısının %0,5 ile %1'ini kapsar (Chen ve Ho, 2010). Vücutta depo edilemediğinde ise, kemiklerde depolanmış Mg tüketilmeye başlanır. Vücut ağırlığının yaklaşık %0,05'ini kaplamasına rağmen birçok enzimin yapısında ve çalışmasında yer almaktadır. Topraktaki magnezyum, bitkiler vasıtasıyla insan vücuduna alınır (Görmüş ve Ergene, 2003). Eksikliğinde osteoporozis hastalığı baş gösterir. Yapılan epidolomolojik çalışmalarda Mg alımı ile kemik yoğunluğu arasında veya Mg eksikliği ile kemik kaybı arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmüştür (Chen ve Ho, 2010). Vücutta bulunan Mg'un %50'si kemiklerde %50'si vücut dokuları ve organlarında bulunur. Mg vücutta sinir sistemi, kas sistemi ve güçlü kemiklerde önemlidir. Sebze ve meyvelerde hayli fazla bulunan Mg, alkali ortam oluşturarak Ca atılımının önüne geçer ve kemik yoğunluğunu arttırır. Mg eksikliğinde majör depresyon, zihinsel hastalıklar, IQ kaybı, ve bağımlılık gibi bozukluklar ortaya çıkabilir. Mg bakımından zengin gıdalar ıspanak gibi yeşil bitkiler, bezelye fasulye gibi taneli baklagiller, fındık, ayçiçeği, kabak çiçeği, soya, mısır, yer fıstığı olarak verilebilir (Gupta ve Gupta, 2013).

Günümüz erişkin kemiklerinde yapılan çalışmalar neticesinde Mg konsantrasyonu 3005,2 μg/g (Kuo ve diğ, 2000) ve 1900-3100 mg/kg (Bowen, 1988) olarak

bulunmuştur. İncelenen iki arkeolojik dönem, günümüz ile kıyaslanacak olursa Neolitik Dönem ile günümüz insan kemiklerindeki Mg miktarının Neolitik Dönem kemiklerinden 1,5-2 kat fazla, ancak Erken Bizans dönemindekinden 5 kat fazla olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13 : Mg için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	904±107	354	1060
	98	ND±102	384	1150
	106	(299) ±105	380	1140
	107	1767±111	328	985
	111	1761±124	376	1120
BİZANS	122	ND±99	369	1100
	124	(300) ±102	367	1100
	125	(369) ±106	377	1130
	126	ND±99	370	1110
	127	ND±97	363	1080
	128	ND±95	354	1060
	129	ND±89	335	1010

Elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.14), Neolitik dönemde ortalama Mg miktarının Erken Bizans dönemindeki ortalama Mg miktarının 4 katı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.14 : Mg için dönemlerdeki ortalamalar.

Magnezyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	1183±110
Erken Bizans Dönemi	334±89
Günümüz	1900-3100

4.8 Mangan

Mangan kemik yapısında önemli bir rol oynamakla birlikte kıkırdak gelişimi ve yara iyileşmesinde de etkilidir. Mangan fazlalığı vücutta toksik etki yapabilir. Buna karşın gıdalarda mangan heryerde gözlemlendiği içn Mn eksikliğine çok fazla rastlanmaz, ancak eksikliğinde iskelet yapısında bozukluklara yol açar (Gupta ve Gupta, 2013; Soetan ve diğ, 2010). Mn eksikliği düşük Mn alımı ya da düşük Mn emilimi, dismutaz etki (metal içeren antioksidant enzimlerin normal metabolizma esnasında

serbest oksijen radikallerinin oluşması), serumla beslenme veya yüksek Fe alımında ortaya çıktığı, buna karşın Mn fazlalığı dolayısıyla toksisitesi vejetaryen beslenmede ve Mn desteği alımında ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ancak yeterli ve dengeli bir beslenme Mn fazlalığı ya da eksikliğine yol açmaz. Mn alımı temel olarak gıda yoluyla olduğu gibi inhalasyon maruziyeti sonucu da alınabilir (Gupta ve Gupta, 2013). En iyi mangan kaynakları bitkisel kaynaklı gıdalardır; et, tavuk, balık, süt ve süt ürünlerinde bulunmaz (Allmae ve diğe, 2012). Başlıca mangan kaynakları yaban mersini, zencefil, yumurta sarısı, yeşil sebzeler, baklagiller, fındık, muz, zeytin ve avokadodur (Gupta ve Gupta, 2013; Allmae ve diğ, 2012). Kemiklerdeki Mn içeriği bitkisel beslenmenin iyi bir göstergesidir (Allmae ve diğ, 2012). Mn fazla emilimi kemikteki Ca ve P tarafından engellenir (Soetan ve diğ, 2010). Günümüzde insan kemiği 0,2- 100 mg/kg arasında mangan ihtiva etmektedir (Bowen, 1988). Neolitik Çağdan günümüze kadar gelen süreçte, kemik içeriğindeki mangan miktarı 128 kat azalma göstermiştir. Bizans Dönemine göre ise yaklaşık 5 kat azalmıştır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15 : Mn için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	12624±59	25	74
	98	5653±43	20	60
	106	3547±35	19	58
	107	27183±74	28	84
	111	15024±71	16	48
BİZANS	122	595±15	15	46
	124	423±14	16	47
	125	541±16	16	48
	126	340±12	15	46
	127	476±13	13	39
	128	589±16	16	49
	129	473±13	11	32

Elde edilen sonuçlara göre (Çizelge 4.16), Neolitik döneme ait kemikteki ortalama mangan miktarı Erken Bizans döneminde 26 kat azalmıştır.

Çizelge 4.16 : Mn için dönemlerdeki ortalamalar.

Mangan	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	12806±90
Erken Bizans Dönemi	491±41
Günümüz	0,2-100

4.9 Fosfor

Günümüzde insan kemiğinde 62000-71000 mg/kg arasında fosfor olduğu bilinmektedir (Bowen, 1988). Neolitik ve Bizans dönemlerindeki P miktarı günümüz kemik miktarı ile kıyaslanıldığında, günümüz insan kemiğine göre yaklaşık 4 kat daha fazla fosfor belirlenmiştir (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17 : P için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	16889±71	105	316
	98	20315±75	111	333
	106	17020±67	99	297
	107	12394±61	92	272
	111	21275±82	120	361
BİZANS	122	17980±70	103	308
	124	19115±73	107	320
	125	21493±77	112	337
	126	18089±67	100	299
	127	18504±68	101	302
	128	18046±67	99	298
	129	16867±62	92	276

XRF analiz sonuçları Neolitik Dönem ile Erken Bizans Dönemine ait kemiklerde ortalama fosfor miktarında önemli bir değişme gözlenmediğini göstermektedir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18 : P için dönemlerdeki ortalamalar.

Fosfor	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	17579±71
Erken Bizans Dönemi	18585±69
Günümüz	62000-71000

4.10 Kurşun

Kurşun, beslenmede önemli bir rolü olmamakla beraber, insan organizması için zararlıdır. Kemikte rastlanan kurşun, çevredeki kurşunun bir göstergesidir. Sindirim sistemi veya akciğer yoluyla alınan kurşun vücutta kemiklerde depolanır. Kurşun stronsiyum ve baryum gibi kalsiyumla yerdeğiştirebilir (Allmae ve diğ, 2012). Kurşun, su boruları, böcekler, yalıtım ve korozyon malzemelerinden kemiğe geçebilir (Soetan ve diğ, 2010).

Kurşuna maruz kalma sinir sistemi, endokrin sistemi, iskelet sisteminde ve böbreklerde hastalıklara yol açar. Kurşun, osteoporoz ve osteoarthtitis için potansiyel bir risktir. Kurşunun %95'i iskelet sisteminde depolanır (Pemmer ve diğ, 2013). Günümüzde kurşun miktarı 0,7- 25 mg/kg arasındadır (Bowen, 1988).

Neolitik dönem ile günümüz insan kemiği kıyaslandığında, günümüz kemikteki az miktarda artış endüstrileşmeyi göz önüne alındığında anlamlı gözükmektedir. Üç dönem kıyaslaması yapıldığında Erken Bizans dönemindeki kurşunun hem günümüze oranla hem de Neolitik döneme oranla hayli fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 4.19). Sonuçlardan elde edilen verilere göre (Çizelge 4.20), Neolitik dönem ile Erken Bizans dönemi kıyaslandığında, Erken Bizans dönemi insanının Neolitik Çağ insanına göre kemiklerinde ortalama 100 kat daha fazla kurşun taşıdığı görülmüştür.

Çizelge 4.19 : Pb için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	(8) ±2	5	14
	98	(10) ±2	4	13
	106	ND±1	4	13
	107	(7) ±1	4	11
	111	(15) ±2	5	16
BİZANS	122	621±7	4	12
	124	201±4	4	12
	125	354±5	5	15
	126	4660±18	5	15
	127	647±7	3	10
	128	351±5	5	15
	129	194±4	4	12

Çizelge 4.20 : Pb için dönemlerdeki ortalamalar.

Kurşun	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	(10) ±2
Erken Bizans Dönemi	1004±7
Günümüz	0,7-25

4.11 Kükürt

Kükürt, kalsiyum ve fosfordan sonra vücutta en fazla bulunan elementtir. Kolajen maddelerin sentezinde gerekli olduğundan, kemiğin yapısında da bulunur, dış iskeletin yapısına katılır (Gupta ve Gupta, 2013). Günümüz insanın kemikteki kükürt konsantrasyonu 500 mg/kg ile 2400 mg/kg arasındadır (Bowen, 1988). Bu bilgilere göre, günümüze ve Neolitik döneme ait insan kemiğindeki kükürt miktarı aynı kalırken, Erken Bizans döneme ait insan kemiğindeki kükürt miktarının bu dönemlerden 2 kat daha az olduğu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21 : S için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No.	Konsantrasyon (mg.kg-1)	Algılama limiti ($mg.kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg.kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	2719±19	8	27
	98	849±10	6	17
	106	1854±15	7	20
	107	2904±19	7	22
	111	1113±13	6	19
BİZANS	122	1274±13	10	30
	124	1093±12	8	24
	125	1402±14	10	30
	126	981±15	37	111
	127	1153±12	11	33
	128	1326±13	9	27
	129	106±11	6	18

Sonuçlar (Çizelge 4.22), Neolitik dönemdeki ortalama kükürt miktarının Erken Bizans Dönemine kıyasla yaklaşık 2 kat fazla olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.22 : S için dönemlerdeki ortalamalar.

Kükürt	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	1888±15
Erken Bizans Dönemi	1048±13
Günümüz	500-2400

4.12 Selenyum

Selenyum, özellikle bağışıklık sistemi için önemli ana elementlerden biridir. Selenyum, E vitamini ile birlikte faaliyet gösteren bir antioksidandır. Selenyumun en önemli faaliyet alanı seleno enzimlerin ve antioksidan enzimlerin yapısına katılmaktır ve bu enzimler vücutta hayati rol oynamaktadır (Soetan ve diğ, 2010). Selenyum kaynağı olan gıdalar et, deniz ürünleri ve selenyum bakımından zengin topraklarda yetişen bitkiler ve tahıllardır (Gupta ve Gupta, 2013). Günümüz insan kemiğinde Se miktarı 1-9 mg/kg arasında değişmektedir (Bowen, 1988). Günümüz insan kemiğindeki selenyum miktarı ile Erken Bizans dönemi selenyum miktarının aynı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23 : Se için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	ND±0,3	1,3	4,1
	98	ND	-	-
	106	ND	-	-
	107	ND	-	-
	111	ND	-	-
BİZANS	122	ND	-	-
	124	2,7±0,5	1,3	4,0
	125	5,2±0,6	1,5	4,6
	126	15,1±0,9	1,9	5,7
	127	4,7±0,6	1,5	4,5
	128	ND	-	-
	129	ND	-	-

Elde edilen verilere göre (Çizelge 4.24), Neolitik dönemdeki ortalama selenyum miktarı belirlenememiş olup, Erken Bizans döneminde tespit edilebilmiştir.

Çizelge 4.24 : Se için dönemlerdeki ortalamalar.

Selenyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	ND
Erken Bizans Dönemi	6,9±0,6
Günümüz	1-9

4.13 Silisyum

Silisyum, insan dokusunda en çok bulunan üçüncü iz elementtir. Ancak temel element olup olmadığı bilinememektedir. Silisyum, tahıl ve tahıl ürünlerinde, yeşil bezelye ve bakla ve bazı mineral sularında bulunmaktadır (Aksoy, 2006).

Silisyum, kemik mineralizasyonunda düzenleyici faktör olarak yer almaktadır. Kemikte, DNA sentezi ile hücre bölünmesini sağlamaktadır. Optimal bağ dokusu sentezi için de oldukça önemlidir. Eksikliğinde kemiklerde kemiklerin esnekliğini sağlayan fibrous ve bağ dokusu sentezi azalmaktadır (Aksoy, 2006) Silisyumuun görevi, dokuları bağlamak ve esnekliği sağlamaktır. Kireçlenmede ve kıkırdak bağ dokusunda önemli rol alır.

Silisyumun asit formu (silisic asit), bakır kullanımını göstermek için de iyi bir indikatördür. Kemik oluşumunda görülen silisyum eksikliği düşük bakır kullanımından kaynaklı olabilir. Ancak, düşük bakır kullanımı, silisik asitin alüminyumla etkileşimi sonucunda alüminyumdan kaynaklı olup olmadığı kesin değildir.

Otçul beslenen canlılarda günlük silisyum tüketimi oldukça fazladır (Soetan ve diğ, 2010). Osteoporozlu 53 kadından 8'ine silisyum takviyesi yapıldığında silisyum ile kemik yoğunluğu arasında pozitif bir korelasyon olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, silisyumun osteoporoz tedavisinde potansiyel bir çözüm olabileceği göstermiştir (Bronner, 2002).

Günümüzde erişkin bir insanda Si konsantrasyonu Aksoy (2006) tarafından 100-500 mg/kg ve Bowen (1988) tarafından 17 mg/kg olarak verilmektedir. Bu veriler dikkate alındığında, Neolitik Çağdan itibaren günümüze kadar olan süreçte insan kemiklerinde Si elementi konsantrasyonunda ciddi bir azalma görülmüştür (Çizelge 4.25).

Elde edilen sonuçlara bakıldığında (Çizelge 4.26) Neolitik Çağ insan kemiklerinde bulunan ortalama silisyum miktarı Bizans dönemine göre 5,5 kat daha fazladır.

Çizelge 4.25 : Si için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	24540±105	83	249
	98	1098±27	51	154
	106	13883±77	75	226
	107	44452±135	42	126
	111	25148±107	64	191
BİZANS	122	10844±71	94	281
	124	10798±72	93	282
	125	1617±32	52	157
	126	1239±27	49	148
	127	1215±27	46	137
	128	1458±29	48	145
	129	179±30	41	122

Çizelge 4.26 : Si için dönemlerdeki ortalamalar.

Silisyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	21824±90
Erken Bizans Dönemi	3907±41
Günümüz	17-500

4.14 Stronsiyum

Stronsiyum, bitkisel kaynaklı beslenmenin göstergesi olarak düşünülebilir. Stronsiyum, bitkiler tarafından toprak yoluyla alınır. Özellikle karbonatlı topraklarda yetişen bitkiler stronsiyum bakımından zengindir. Baharatlar, yeşil sebzeler, kök bitkileri, tahıllar, fasulye, bezelye, mercimek stronsiyumun fazla olduğu gıdaları açıklar. Omurgalı organizmalardaki stronsiyumun %99'u kemiklerde bulunur. Yapılan araştırmalarda stronsiyumun fizyolojik olarak kesin bir rolü olduğu tespit edilememiştir. Ancak kemik döngüsünde rol aldığı tespit edilmiş ve osteoporoz tedavisinde stronsiyum ranelat formu kullanılır (Allmae ve diğ, 2012; Pemmer ve diğ, 2013). Stronsiyum yapı itibariyle kalsiyuma benzer ve inorganik yapıda kalsiyum ile yer değiştirebilir. Stronsiyum konsantrasyonu düşük olan omurgalılarda et tüketiminin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum, deniz ürünlerinde daha

karmaşık bir hale gelmektedir. Çünkü stronsiyum miktarı, deniz ürünlerinde ve deniz suyunda fazladır. Stronsiyum denizel ve karasal beslenmeyi ayırt edebilmek için kullanılır (Allmae ve diğ, 2012). Günümüz insan kemiğinde 61,70 mg/kg (Darrah ve diğ, 2013); 40-150 mg/kg (Bowen, 1988) 100- 300 mg/kg (Özdemir ve Erdal, 2009) stronsiyum olduğunu belirleyen çalışmalar vardır. Buna göre, üç dönem kıyaslandığında günümüz insan kemiğinde stronsiyum miktarının diğer dönemlere kıyasla oldukça az olduğu görülmektedir (Çizelge 4.27).

Elde edilen sonuçlara göre (Çizelge 4.28), Erken Bizans dönemine ait kemiklerde ortalama stronsiyum miktarının Neolitik Çağ insan kemiğine göre, biraz fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.27 : Sr için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	400±3	1	3
	98	446±3	1	4
	106	381±2	1	4
	107	437±3	1	3
	111	501±3	1	2
BİZANS	122	428±3	1	3
	124	397±3	1	3
	125	1006±4	1	4
	126	824±4	1	4
	127	386±2	1	3
	128	827±4	1	2
	129	428±2	1	3

Çizelge 4.28 : Sr için dönemlerdeki ortalamalar.

Stronsiyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	433±3
Erken Bizans Dönemi	614±3
Günümüz	40-300

4.15 Vanadyum

Vanadyum, yerkabuğunda ortalama 110 mg/kg konsantrasyona sahiptir. İnsanlar için en iyi vanadyum deposu deniz ürünleri, tahıllar, mantar, karabiber, şarap, maydanoz,

mısır, soyadır (Gupta ve Gupta, 2013). Vanadyum ihtiva eden esas ürünler ciğer, bitki ve hayvan lipidleridir. Maydanoz, dereotu, turp ve marul gibi taze sebzeler, çilek gibi dağ meyveleri, yağlı balık ve ciğer de diğer vanadyum kaynaklarıdır. Kemikteki çinko ve bakır yüksek olduğunda hayvansal yağ içerdiğinden vanadyumun da yüksek olması beklenir (Allmae ve diğ, 2012). Günümüzde insan kemiğinde 0,0035 mg/kg miktarında vanadyum bulunur (Bowen, 1988). Üç dönem kıyaslandığında, günümüz insan kemiğinin vanadyum açısından diğer dönemlere göre en fakir dönem olduğu görülmüştür (Çizelge 4.29).

Çizelge 4.29 : V için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	29±7	22	66
	98	(9) ±6	19	57
	106	(11) ±5	16	48
	107	71±11	33	99
	111	40±9	25	75
BİZANS	122	21±5	10	30
	124	17±4	10	30
	125	11±4	12	35
	126	11±4	10	30
	127	12±4	9	28
	128	8±3	10	29
	129	5±3	9	28

Deney sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 4.30), Neolitik döneme ait kemiklerdeki ortalama vanadyum miktarının Erken Bizans dönemindekinden yaklaşık 3 kat fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.30 : V için dönemlerdeki ortalamalar.

Vanadyum	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	32±8
Erken Bizans Dönemi	12±4
Günümüz	0,0035

4.16 Çinko

Vücutta bulunan çinkonun %86'sı saçlar ve kemikte bulunur. Çinko, osteoblast ve osteoklastı (kemik matrisini yok ederek kemik dokusunu yıkıma uğratan fagositik bir hücre) dengede bulundurur (Güner, 2011).

Kemik oluşumuna çinkonun etkisi kemik mineralizasyonun artması, osteoblastın çoğalması şeklinde karakterize edilebilir (Luo ve diğ, 2014; Smith ve Hermann, 2013). Farklı dokularda çinko seviyeleri üzerine yapılan çalışmalar çinko miktarının çoğunun kemikte yoğunlaştığını göstermiştir. Bunun sebebi olarak da kalsifiye matrisinin temel bileşenlerinden birinin çinko olduğu düşünülmüştür (Pemmer ve diğ, 2013).

En iyi çinko kaynakları et, tavuk, istiridye, deniz ürünleri, süt ürünleri, fındık, tohumlar, tam tahıllar, baklagiller, balkabağı ve tahıl gevrekleri olarak belirlenmiştir (Gupta ve Gupta, 2013). Ette bulunan çinko miktarı, lifli tahıl ürünlerinde bulunandan dört kat daha fazladır.

Yapılan çalışmalarda fazla çinko alımı prostat kanserine, kramplara, ishal ve kusmalara sebep olurken, eksikliği ise obez bireylerde insülin direnciyle ilgisi olduğunu ve fitat (buğday tanelerinin dış kabuklarından bulunan mineral emilimini arttıran bir asit türü) alımı ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir (Gupta ve Gupta, 2013). Çinko etçiller ve otçulları ayırmada kullanılan önemli bir iz elementtir. Bütün et kaynaklı besinlerde bulunur istisna olarak bitkilerde yalnızca fındıkta bulunur. Ayrıca deniz ürünlerinin tüketimi kemiklerde çinko birikimine sebep olur.

Enerji piramidinde, prensip olarak çinko ile stronsiyum negatif korelasyona sahiptir. Bu da omnivorlarda (hem etçil hem otçul beslenen organizmalarda) etle ve otla beslenme oranını belirtir. Kemiklerdeki düşük Zn konsantrasyonu ve yüksek Sr konsantrasyonu, o toplumda etin daha az tüketiliyor olmasıyla yorumlanır (Allmae ve diğ, 2012).

Günümüzde insan kemik dokularında çinko miktarı 115 mg/kg (Kuo ve diğ, 2000); 124 mg/kg (Darrah ve diğ, 2013); 90-140 mg/kg (Bowen, 1988) olarak belirlenmiştir. Günümüz insan kemiği ile Erken Bizans dönemi kemiği çinko miktarında bir değişiklik gözlenmemekle beraber, Neolitik dönemle kıyaslandığında günümüz insan kemiğindeki çinko miktarının 3 kat fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 4.31).

Elde edilen sonuçlara göre (Çizelge 4.32), Erken Bizans dönemindeki ortalama çinko miktarı Neolitik dönem insan kemiğindeki çinko miktarının 2,5 katıdır.

Çizelge 4.31 : Zn için analiz sonuçları.

Dönem	Örnek No	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Algılama limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)	Hassasiyet limiti ($mg \cdot kg^{-1}$)
NEOLİTİK	97	43±2	3	8
	98	53±2	3	8
	106	51±2	3	8
	107	55±2	3	9
	111	68±3	3	9
BİZANS	122	147±4	3	10
	124	109±3	3	8
	125	184±4	4	11
	126	192±4	4	10
	127	130±3	3	10
	128	102±3	3	10
	129	91±3	3	8

Çizelge 4.32 : Zn için dönemlerdeki ortalamalar.

Çinko	Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)
Neolitik Dönem	54±2
Erken Bizans Dönemi	137±3
Günümüz	90-140

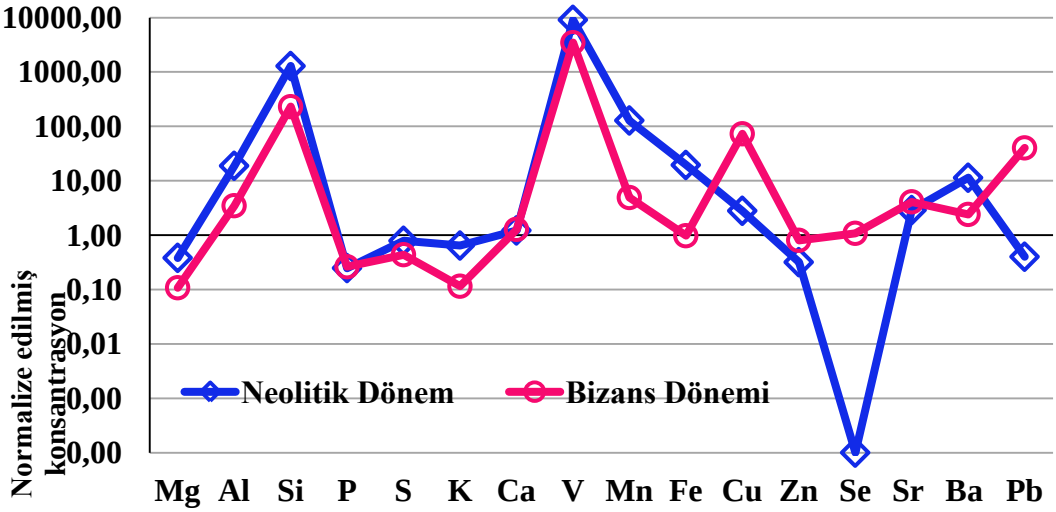
5. TARTIŞMA VE YORUMLAR

XRF analiz yöntemi ile Yenikapı kazılarından alınan Neolitik ve Bizans dönemi insan kemiği örneklerinde belirlenen Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, S, Se, Si, Sr, V ve Zn elementlerinin dönemlere göre değişimi tespit edilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda, Neolitik ve Bizans dönemi insanları hakkında kemik yoğunluğu, diyajenize süreçleri, beslenme alışkanlıkları, olası hastalıkları, zehirlenme vakaları ve dönem jeolojileri hakkında tahmin yürütmek de mümkün olmuştur.

5.1 Neolitik ve Erken Bizans Dönemi Kemiklerinin Parmak İzi

Dönemlerdeki elementel konsantrasyonları karşılaştırmak amacıyla kimyasal parmak izi grafikleri oluşturulmuştur (Sterba ve diğ., 2012; Sterba ve diğ., 2009; Bichler ve diğ, 2007). Çok değişkenli verilerin analizinde yaygın olarak kullanılan bu grafiklerde, veriler bir referans değerle normalize edildiğinden x ekseni linear ölçektedir; y-ekseni de logaritmik değerler arasındadır. Bu kapsamda atom numaralarına karşı günümüz insan kemiklerindeki element konsantrasyonlarıyla (Bowen, 1988) normalize edilmiş Neolitik ve Bizans dönemi kemiklerinin element konsantrasyonları ile parmak izi grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 5.1).

Neolitik ve Bizans dönemi kemiklerinin içerdiği element konsantrasyonlarına göre oluşturulan kimyasal parmak izi grafikleri karşılaştırıldığında, Neolitik dönemden Bizans dönemine geçiş sürecinde Al, Ba, Fe, K, Mg, Mn, S, Si, V elementlerinin konsantrasyonları azalırken; Cu, Pb, Se, Sr ve Zn elementleri konsantrasyonlarında artış olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1 : Neolitik ve Bizans Dönemi kemiklerinin kimyasal parmak izleri.

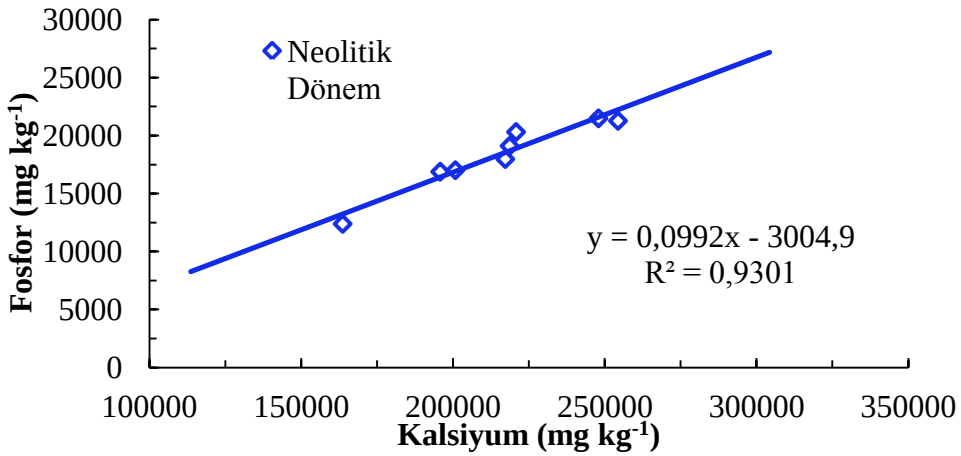
5.2 Kemiklerde Ca/P oranının değişimi

Birçok çalışma toplam kemik bütünlüğünü değerlendirmek ve diyajenetik süreçler hakkında bilgi edinmek için Ca/P oranının kullanımı konusunda hem fikirdir (Shafer ve diğ, 2008; Fabig ve Herrmann, 2002). Bu bilgilere dayanarak, Neolitik ve Bizans dönemi kemikleri için Ca/P oranı hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Elde edilen sonuçlarda bu oran 10,9 ile 13,2 arasında değişmektedir.

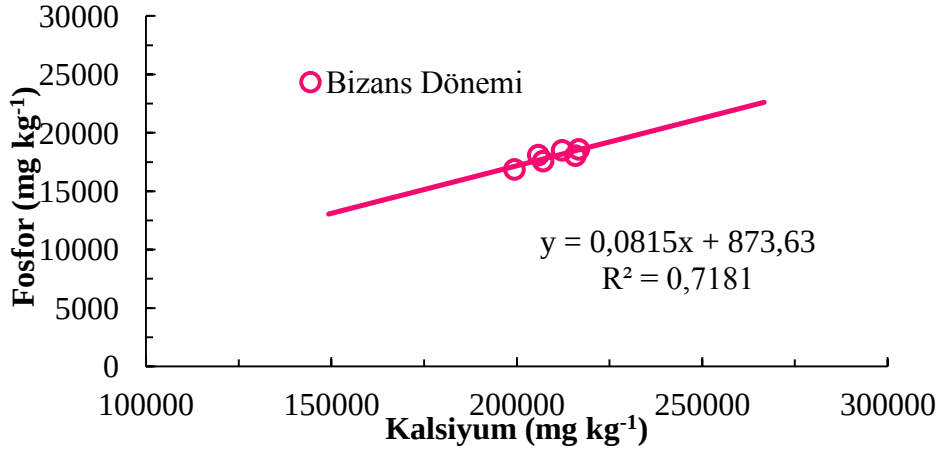
Çizelge 5.1 : Ca/P Oranı

Dönem	Örnek No	Ca	P	Ca/P oranı
NEOLİTİK	97	195746	16889	11,6
	98	220750	20315	10,9
	106	200747	17020	11,8
	107	163598	12394	13,2
	111	254327	21275	12,0
BİZANS	122	217178	17980	12,1
	124	218607	19115	11,4
	125	247898	21493	11,5
	126	205748	18089	11,4
	127	212178	18504	11,5
	128	215750	18046	12,0
	129	199318	16867	11,8

Neolitik ve Erken Bizans Dönemi örneklerindeki kalsiyum ve fosfor konsantrasyonlarının değişimleri Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Bu verilerle elde edilen grafiklerin doğru denklemlerine uygunluğu, her iki dönemde de kemiklerdeki kalsiyum ve fosforun konsantrasyonunun birbirleriyle orantılı değiştiğini göstermektedir.



Şekil 5.2 : Neolitik Dönem kemiklerinde kalsiyum/fosfor değişimi.



Şekil 5.3 : Erken Bizans Dönem kemiklerinde kalsiyum/fosfor değişimi.

Çizelge 5.2'de her iki dönem için elde edilen ortalama Ca/P oranları dikkate alındığında, hem Neolitik dönemde hem de Erken Bizans Döneminde kemiklerdeki ortalama Ca/P oranının değişmediği gözlenmiştir.

Çizelge 5.2 : İncelenen dönemlerdeki ortalamalar için Ca/P oranı.

Dönem	Ortalama Ca/P
Neolitik Dönem	11,8
Erken Bizans Dönemi	11,7

Günümüz insan kemikleri ile yapılan bir çalışmada Ca/P oranı ortalama 2,25 olarak verilmektedir (Tzaphlidou ve Zaichick, 2002; Zaichick ve Tzaphlidou, 2003). Bu değer, bu çalışmada incelenen Neolitik ve Erken Bizans Dönemin örneklerindeki Ca/P oranından hayli düşüktür. Bu nedenle, elde edilen sonuçların incelenen dönemlerdeki kemik olgunluğunun günümüzden çok daha iyi olduğunun ya da kemiklerin diyajenize hale geldiğinin göstergesidir denebilir.

5.3 Kemiklerde Sr/Ba oranının değişimi

Kemik örneklerinde yapılan bir araştırmada, Sr/Ba oranınından yararlanarak, Sr miktarının fazla Ba miktarının az olduğu durumlarda bu toplumların deniz ürünleri ile beslendikleri ifade edilmiştir (Allmae ve diğ, 2012). Ayrıca, deniz ürünleri ve karasal ürünler ile beslenen toplumların ayrımını yapmak için Ba ile Sr arasında logaritmik ilişkinin log(Ba/Sr) incelenmesi önerilmektedir. log(Ba/Sr) değeri arttıkça deniz ürünleriyle beslenme ihtimalinin daha fazla olduğu yorumu yapılmıştır. Bu bilgilere göre, dönem ortalamalarına bakıldığında Erken Bizans Dönemi insanlarının bitkisel kaynaklı beslenmeden ziyade deniz ürünleri ağırlıklı bir beslenme alışkanlığına sahip olduğu söylenebilir (Çizelge 5.3- Çizelge 5.4).

Çizelge 5.3 : Dönem örneklerinin log(Sr/Ba) değeri.

Dönem	Örnek No	Ba	Sr	Sr/Ba	log Sr/Ba
NEOLİTİK	**97**	307	400,0	1,3	0,1
	98	527	446,5	0,8	-0,1
	106	255	381,4	1,5	0,2
	107	2293	437,2	0,2	-0,7
	111	586	500,6	0,9	-0,1
BİZANS	**122**	132	427,9	3,2	0,5
	124	ND	397,4	-	-
	125	185	1006,3	5,5	0,7
	126	232	823,6	3,6	0,6
	127	143	385,6	2,7	0,4
	128	ND	827,0	-	-
	129	147	427,9	2,9	0,5

Çizelge 5.4 : log(Sr/Ba) için dönemlerdeki ortalamalar.

Dönem	Ba Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Sr Konsantrasyon ($mg \cdot kg^{-1}$)	Sr/Ba	log Sr/Ba
Neolitik	794	433,1	0,5	-0,3
Erken Bizans	168	613,7	3,7	0,6

5.4 Kemiklerde Sr/Zn oranının değişimi

Çırak (2010) tarafından yapılan çalışma, kemiklerdeki Sr ve Zn konsantrasyonlarının oranlarından toplulukların bitkisel veya hayvansal kaynaklı beslendiğini belirlemenin mümkün olduğunu açıklamaktadır. Erken Bizans ve Neolitik dönem ortalamalarından elde edilen sonuçlara göre, Neolitik dönemde Sr/Zn konsantrasyonları oranı 8,0 ve Erken Bizans Döneminde 5,3'tür. Dolayısıyla, her iki dönemde de bitkisel kaynaklı beslenmenin hayvansal kaynaklı beslenmeye göre daha fazla olduğu söylenebilir. Ancak bu oran Çizelge 5.5'te görüldüğü üzere Neolitik Dönemden Erken Bizans Dönemine geçerken düşmektedir. Diğer bir deyişle sonuçlar, Neolitik dönemden Erken Bizans dönemine geçerken çinko seviyesinin stronsiyuma oranla daha fazla arttığını göstermektedir. Bu nedenle de Erken Bizans döneminde Neolitik döneme göre daha fazla hayvansal kaynaklı beslenildiği söylenebilir.

Çizelge 5.5 : Sr/Zn için dönemlerdeki ortalamalar.

Dönem	Sr ($mg \cdot kg^{-1}$)	Zn ($mg \cdot kg^{-1}$)	Sr/Zn
Neolitik	433	54	8,0
Erken Bizans	726	136	5,3

5.5 Kemiklerde Mn, Sr, Ba ve V, Cu, Zn'nun değişimi

Mn, Sr ve Ba'un bitkisel kaynaklı, V, Cu ve Zn'nun hayvansal kaynaklı elementler olduğu bilinmektedir (Almaae, 2012). Beslenme tarzı hakkında bilgi veren bu elementlerin konsantrasyonları, karşılaştırma yapabilmek amacıyla kemiğin temel

elementi olan kalsiyum konsantrasyonu ile normalize edilmiştir (Çizelge 5.6) ve kalsiyum konsantrasyonu günümüz insan kemiklerindeki konsantrasyona (Bowen, 1988) eşdeğer alınmıştır.

Çizelge 5.6 : Bitkisel ve hayvansal kaynaklı elementlerin kıyaslaması.

Dönem	Bitkisel			Hayvansal		
	Ba/Ca	Mn/Ca	Sr/Ca	Cu/Ca	V/Ca	Zn/Ca
Neolitik	0,004	0,062	0,002	0,0001	0,0002	0,0003
Erken Bizans	0,001	0,002	0,003	0,0017	0,0001	0,0006

Çizelge 5.7'de bitkisel ve hayvansal kaynaklı element konsantrasyonlarının dönemlere göre oranları verilmiştir. Neolitik dönem örneklerindeki bitkisel kaynaklı elementlerin hayvansal kaynaklı elementlere oranının 141 olduğu görülür. Bu sonucun da Neolitik dönem insanının, fazlasıyla bitkisel kaynaklı beslendiğinin göstergesi olduğu söylenebilir. Erken Bizans dönemine bakıldığında bitkisel kaynaklı elementlerin konsantrasyonunun hayvansal kaynaklı elementlerin konsantrasyonuna oranı 2 olmaktadır. Bu sonucun da Neolitik döneme göre bitkisel kaynaklı beslenmenin bir hayli düştüğünün göstergesi olduğu söylenebilir.

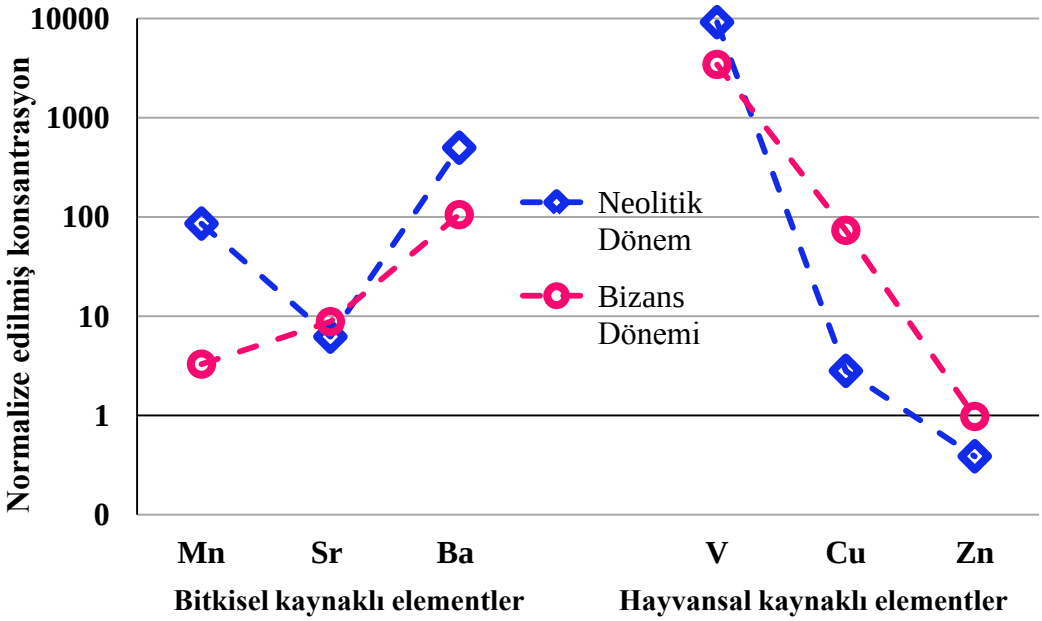
Çizelge 5.7 : Element konsantrasyonlarının dönemlere göre oranları.

Dönem	Bitkisel Toplam	Hayvansal Toplam	Bitkisel/ Hayvansal Oranı
Neolitik	0,068	0,0005	141
Erken Bizans	0,006	0,0024	2
Neolitik/Erken Bizans	11,5	0,2	-

Aynı sonuçlarda bitkisel kaynaklı elementlerin dönem kıyaslaması yapıldığında Neolitik dönemde insan kemiğinde biriken bitkisel kaynaklı elementlerin Erken Bizans dönemine oranı 11,5 çıkarken, hayvansal kaynaklı elementlerin oranı 0,2 olmaktadır. Buradan da anlaşılacağı gibi Neolitik dönemde insanlar çoğunlukla bitkisel kaynaklı tüketim gerçekleştirirken, Erken Bizans döneminde hayvansal kaynaklı tüketime hızlı ve keskin bir geçiş yapılmıştır. Neolitik dönem (Cilalı Taş devri) hakkında avcılık ve toplayıcılıktan besin üretimine geçildiği, yarın endişesinden, asalaklık ve tüketicilikten besin üretimiyle kurtulunduğu ve bu çağda öncelikle hayvan evcilleştirilmesine başlandığı ve daha sonra tarım faaliyetleri

üzerine yoğunlaşıldığı bilinmektedir (Güngör, 1998). Bu bilgiler ile elde edilen sonuçlar örtüşmektedir.

Neolitik ve Bizans Dönemlerinin bitkisel ve hayvansal kaynaklı olduğu düşünülen elementlerindeki değişimi izlemek için sonuçlar Şekil 5.4'de verilen kimyasal parmak izleri grafikleri ile karşılaştırılmıştır. Bitkisel kaynaklı olan Ba ve Mn elementlerinin Neolitik Dönemde ciddi miktarda azaldığı, Sr'un ise çok hafif bir yükseliş gösterdiği görülmektedir. Sr'un sadece bitkisel değil, deniz ürünlerinden de kaynaklandığının bilindiği dikkate alındığında, Sr miktarının artmasının sebebinin bitkisel kaynaklı besin tüketiminin azalması, buna karşın deniz ürünleri tüketiminin artması olduğu söylenebilir.



Şekil 5.4 : Bitkisel ve hayvansal beslenmenin kemiklerdeki kimyasal parmakizleri.

Hayvansal kaynaklı elementler için Şekil 5.4 incelendiğinde, Cu ve Zn'nun Neolitik Dönemde arttığı, V'un ise azaldığı görülmektedir. Ayrıca, bakır, çinko ve kurşunun cevherlerde birlikte bulunduğu gözönüne alınırsa, Cu ve Zn'nin artışında beslenme faktörünün yanısıra kurşun artışının da etkili olduğu düşünülebilir.

Erken Bizans dönemi örneklerinde, Neolitik dönemde neredeyse hiç belirlenemeyen selenyumun belirlenmesi ve günümüz değerlerine yakın olması, Se kaynağının kümes hayvanları olduğu dikkate alındığında, kümes hayvancılığının yaygın olarak uygulanması olarak yorumlanabilir.

5.6 Kemiklerdeki kurşun elementinin önemi

Dünyadaki kurşun üretiminin bakır çağında (MÖ 4000-2100) 11 milyon ton, Bronz çağında (MÖ 2100-1200) 9 milyon ton, Demir çağında (MÖ 1200-50) 17 milyon ton, Roma İmparatorluğu döneminde (MÖ 50 - MS 500) 21 milyon ton olduğu ve Romalıların antik çağlarda ve Roma impatorluğu zamanında tüm dünyada üretilen kurşunun %36'sını üretttiği ve yılda üretilen kurşun miktarının 100000 tonu geçtiği tahmin edilmektedir. Arktik kar katmanlarının tarihlendirilmesiyle ilgili bir çalışmaya göre, Roma İmparatorluğu döneminde troposferik kurşun miktarının dört kat arttığı bulunmuştur. Eski çağlardan sanayi devrimine kadar kurşun miktarının bu denli arttığı gözlenmemiştir (Nriagu, 2011).

Bu çalışmada da kurşun miktarının Neolitik Çağa ve günümüze göre bir hayli fazla olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan seramiklerde boya malzemesi olarak kurşun olma ihtimali ve tarihsel bilgiler ışığında Erken Bizans döneminde kullanılan şehir suyu temini için borularda kurşun kullanılması ile insan vücuduna nüfuz etmesi Neolitik dönem kemiklerindeki kurşun miktarının 100 kat artmasını açıklayabilmektedir.

5.7 Kemiklerde Al, Cu, K, Mg, Si, Sr, Zn konsantrasyonunun önemi

Neolitik dönem insanlarında alüminyum fazlalığı sebebiyle dönem insanlarında Alzheimer, Parkinson gibi hastalıkların yanı sıra kemik yumuşaması ve anemi gibi rahatsızlıkların baş gösterdiği tahmin edilebilir. Erken Bizans dönemi için vücutta biriken fazla alüminyum kaynağının ise alüminyumun boya sabitleştirici özelliğinden faydalanılan kaplardan kaynaklı olabileceği tahmin edilmektedir.

Endüstride, kurşun katkılı alaşımların sertleştiği ve kurşun katılan malzemenin mukavemetinin arttığı, bununla birlikte rengini sarı-beyaz tonlarına yaklaştırdığı bilinmektedir (MEGEP, 2007). Öğütme işlemleri esnasında Erken Bizans kemiklerinin çok zor öğütülmesi, Erken Bizans kemiklerinde yoğun kalsiyum beklentisini doğurmuştur. Ancak sonuçlara bakıldığında Neolitik dönem ortalaması ile önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu nedenle bu farklılığın sebebinin Erken Bizans kemiklerindeki kurşun maddesinin fazlalığından olduğu tahmin edilmektedir.

Bakır miktarının azlığının Alzhemir hastalığına, osteoproza ve kalbin daha az kan pompalamasına sebep olduğu bilinmektedir. Günümüz insanın da bu gibi şikayetleri olduğu bilinmekte ve bunun sebeplerinden birinin de bakır azlığı olduğu tahmin

edilmektedir. Bunun yanısıra bakır miktarının çinko tüketimini arttırdığı bilinmekte olup, Erken Bizans Dönemindeki Zn miktarı sonuçları, günümüz insan ve Neolitik dönem insanı ile kıyaslandığında bu bilgiyi doğrulamaktadır.

Potasyum analiz sonuçları, K eksikliği sebebiyle Neolitik dönem insanının osteoporoz problemi olduğunu, kemiklerinde anomaliler olabileceği kanısına vardırmaktadır. Magnezyum analiz sonuçları, Mg miktarının eksikliğine bağlı olarak Erken Bizans döneminde major depresyon, zihinsel hastalıklar, IQ düşüklüğü ve bağımlılık gibi sorunlar düşünülmesine yol açmaktadır.

Erken Bizans dönemi kemiklerindeki Si elementinin azlığı, toprak kaynaklı bir element olan silisyumun bu dönemdeki toprak kapların kullanımının azaldığının ya da kullanılan malzemelerdeki hammaddenin daha az silisyum içerdiğinin göstergesi şeklinde yorumlanabilir.

Neolitik dönemden Erken Bizans dönemine geçildiğinde stronsiyumdaki değişimin sebebinin besin kaynaklı olmasının yanında toprak yapısının karbonatlı olma ihtimalini, dolayısıyla bu kapsamda yapılacak diğer arkeojeolojik çalışmalar için önemini ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmanın, Neolitik Çağa ve Erken Bizans Dönemine ait arkeolojik kemik buluntular hakkında merak uyandıran soruların cevaplandırılması kapsamında Yenikapı Marmaray Metro Projeleri Arkeolojik Kazılarının değerlendirilmesi için önemli olan laboratuvar incelemeleri ile desteklenmesi ihtiyacının bir kısmını karşıladığı söylenebilir. Bu nedenle, elde edilen sonuçlar bu kapsamda yapılacak diğer arkeolojik çalışmalar için veritabanı oluşturacağından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Akman, Ö., Atasever, A., Güçlü, E., Gümüş, G. (2013). Alüminyum ve İnsan, *Başkent Üniversitesi Tıp Fakültesi XIII. Öğrenci Sempozyumu Çalışma Grubu Raporları*.

Akpınar, Y. (2006). *Yenikapı Kazı Buluntusu Sırlı Seramiklerinin Degerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, İstanbul.

Aksoy, T. (2006). *Silisyumun Bitki ve Toprakta Bulunuşu, Dağılımı ve İnsan Sağlığı İçin Önemi*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.

Allmae, R., Lımbo-Sımovart1, J., Heapost1, L., Verš, E. (2012). The Content of Chemical Elements in Archaeological Human Bones as a Source of Nutrition Research, *Papers On Anthropology*, ***21***, 27–49.

Asal, R. (2010). *Yenikapı Marmaray ve Metro Kurtarma Kazıları Buluntuları Işığında İstanbul'un Roma ve Bizans Dönemi Deniz Ticareti*, (Yüksek Lisans Tezi), Trakya Üniversitesi, Edirne.

Başaran, S. (2012). *"Demirden Yollar" ve "Marmaray Kıyısında Eski Bir Liman", Yenikapı'nın Eski Gemileri 1*, Ege Yayınları, 1-23.

Başgelen, N. (2007). *İstanbul Tarihi Yarımada ve Arkeoloji*, İstanbul.

Beşer, O. (2010). *Farklı Arkeolojik Dönemlere Ait İnsan İskeletlerinin Jeoarkeolojik ve Arkeometrik Yöntemler ile İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.

Bichler M., Steinhauser, G., Sterba H. J. (2007). ''Chemical fingerprints'' of pumice from Cappadocia (Turkey) and Kos (Greece) for archaeological applications, *Applied Radiation and Isotopes*, ***65***, 488-503.

Bowen, H.J.M. (1988). Trace Elements in Biological Samples, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, ***8***, 1-17.

Bronner, F. (2002). *Metals in Bone: Aluminum, Boron, Cadmium, Chromium, Lead, Silicon, and Strontium*, Principles of Bone Biology, Second Edition, 359-369.

Brouwer, P. (2006). *Theory of XRF Getting acquainted with the principles*, Second Edition, PANalytical.

Burton, **J.** (2007). *Bone Chemistry and Trace Element Analysis*, John Wiley & Sons, Inc.

Carvalho, M.L., Marques, A.F., Lima, M.T., Reus, U. (2004). Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from Middle Age by total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B*, ***59***, 1251– 1257.

Chen, Y.M. ve Ho, S.C. (2010). Fruit, Vegetables, and Bone Health, *Bioactive Foods in Promoting Health*, 173-194.

Corti, C., Rampazzi, L., Ravedoni, C., Giussani, B. (2013). On the use of trace elements in ancient necropolis studies: Overview and ICP-MS application to the case study of Valdaro site, Italy, *Microchemical Journal, **110***, 614–623.

Curet, L.A. ve Pestle, W.J. (2010). Identifying high-status foods in the archeological record, *Journal of Anthropological Archaeology*, ***29***, 413–431.

Çırak, M.T. (2010). Eski Anadolu Toplumunda Eser Element Analiziyle Beslenmenin Belirlenmesi, *Zeitschrift Für Die Welt Der Türken*, ***2/2***, 191-200.

Darrah, T.H., Campbell, M.E., Prustman-Pfeiffer, J.J., Poreda, R., Hannigan, R.E. (2013), Trace Element Composition of Modern Human Bone, *Medical Geochemistry Geological Materials and Health*, 167- 191.

Dobrovolskaya, M.V. ve Mednikova, M.B. (2011). **"**Copper People" of The Bronze Age: The Reconstruction of Their Health And Social Status, *Archaeology Ethnology & Anthropology Of Eurasia*, ***39/2***, 143–156.

Edmonds, A. (1969). *The Neolithic Revolution in Turkey*, 17048, İstanbul Arkeoloji Müzeleri Kütüphanesi.

Ergün, N. (2006). *Adana-Yüceören, Urfa-Teleilat ve Sivas-Ziyaretsuyu Kazılarından Ele Geçen Helenistik Döneme Ait Arkeolojik Buluntuların XRF Tekniği ile Degerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi, Ankara.

Fabig, A. ve Herrmann, B. (2002). Trace elements in buried human bones: intra-population variability of Sr/Ca and Ba/Ca ratios — diet or diagenesis? *Naturwissenschaften, **89/3***, 115–119.

Glen-Haduch, E., Szostek, K., Glab, H. (1997). Cribra Orbitalia and Trace Element Content in Human Teeth from Neolithic and Early Bronze Age Graves in Southern Poland, *American Journal of Physical Anthropology, **103***, 201–207

Gonchar, A.M., Kolmogorov, U.P., Gladkikh, E.A., Shuvaeva, O.V. (2005). The estimation of the possibilities of synchrotron radiation X-ray fluorescent analysis and atomic specrometry for the bone's elemental composition determination, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, 543***, 271–273.

Görmüş Solak, I.Z. ve Ergene, N., (2003), *Magnezyumun klinik önemi,* Genel Tıp Derg, ***12/2***, 69-75.

Gungor, A. (1998). Neolitik Dönemde Beslenmenin İnsan Morfolojisine Yansımaları, *Ankara Üniversitesi Dil Ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, ***38***, 367-379.

Gupta, U.C. ve Gupta, S.C. (2013). Sources and Deficiency Diseases of Mineral Nutrients in Human Health and Nutrition: A Review, *Pedosphere*, ***24/1***, 13–38.

Gül, Ş. (1983). *Atomik Soğurma Spektrofotometresiyle Arkeolojik Metal Örneklerde İz Element Analizleri*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.

Gülçur, S. (2008). Marmaray Yenikapı Kazısı Neolitik Buluntular konulu İstanbul. IV Numaralı Kültür ve Tabiat Varlıkları Koruma Kurulu Müdürlüğüne verilen dilekçe.

Güner, C. (2011). *Arkeolojik İnsan Kemiklerinde Toksik Metal ve İz Elementlerinin Analizi: Adramytteion (Örentepe) ve Resuloğlu Örnekleri*, (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi, Ankara.

Güneş Mehmetoğlu, B. (2008). *Tarihi Kent Merkezlerinde Metro Yapımı ve Arkeolojik Değerleri Koruma İlişkisi; İstanbul Tarihi Yarımada Örneği*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Jenkins, R. (1999). *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Second Edition, John Wiley & Sons.

Karataş, M. (2012). *Diş ve Kemik Gelişimi ile Metabolizmasını Etkileyen İlaçlar*, (Bitirme Tezi), Ege Üniversitesi, İzmir.

Kızıltan, Z., Asal, R., Çölmekçi, S., Öncü, Ö.E. (2014). *Fotoğraflarla Kazı Günlüğü*, İstanbul Valiliği.

Kızıltan[a], Z., 06.12.2014 tarihinde İstanbul Arkeoloji Müzeleri Müdürlüğünde gerçekleştirilmiş Özel Görüşme Notları.

Kuo, H.W., Kuo, S.M., Chou, C.H., Lee, T.C. (2000). Determination of 14 elements in Taiwanese bones, *The Science of the Total Environment*, ***255***, 45-54.

Lambert, J. B., Szpunar, C. B. Buıkstra, J. E. (1979). Chemical Analysis of Excavated Human Bone from Middle and Late Woodland Sites, *Archoeornetry*, ***21/2,*** 115-129.

Luo, X., Barbieri, D., Davison, N., Yan, Y., de Bruijn, J.D., Yuan, H. (2014). Zinc in Calcium Phosphate Mediates Bone Induction: In Vitro and In Vivo Model, *Acta Biomaterialia*, ***10***, 477–485.

MEGEP(Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), (2007). *Kuyumculuk Teknolojisi, Alaşım Metalleri ve Kimyasallar.* Milli Eğitim Bakanlığı.

Miller, J.N. ve Miller, J.C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th Edition, Pearson Prentice Hall, England, 268p.

Nayır, A. (1994). Alüminyum İntoksikasyonunda Tanı ve Tedavi, *Türk Nefrolou Diyaliz ve Transplantasyon Dergisi*, ***3,*** 15-17.

Nriagu, J. (2011). Environmental Pollution and Human Health in Ancient Times, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Environmental Health*, 489-506.

Özal, T.A. (2004). *Chemical Charactarization of Sinopean Archaeological Common Ware,* (Yüksek Lisans Tezi), Bilkent Üniversitesi, Ankara.

Özdemir, K. Ve Erdal, Y.S. (2009). Erken Tunç Çağı İkiztepe Topluluğunda Stronsiyum-Kalsiyum Oranı ile Sütten Kesme Yaşının Belirlenmesi, *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, ***52***, 128-140.

Pemmer, B., Roschger, A., Wastl, A., Hofstaetter, J.G., Wobrauschek, P., Simon, R., Thaler, H.W., Roschger, P., Klaushofer, K., Streli, C. (2013). Spatial Distribution of The Trace Elements Zinc, Strontium and Lead in Human Bone Tissue, *Bone*, ***57***, 184–193.

Shafer, M.M., Siker, M., Overdier, J.T., Ramsl, P.C., Teschler-Nicola, M., Farrell, P.M. (2008). Enhanced Methods for Assessment of The Trace Element Composition of Iron Age Bone, *Science of The Total Environment*, ***401***, 144- 161.

Smith, B.J. ve Hermann, J. (2013). Chapter 31 - Aging, Zinc, and Bone Health, *Bioactive Food as Dietary Interventions for the Aging Population*, 433- 444.

Soetan, K.O., Olaiya, C.O., Oyewole, O.E. (2010). The Importance of Mineral Elements for Humans, Domestic Animals and Plants: A Review, *African Journal of Food Science*, ***4/5***, 200-222.

Sterba, J. H., Foster, K.P., Steinhauser, G., Bichler, M. (2009). New Light on Old Pumice: The Origins of Mediterranean Volcanic Material from Ancient Egypt, *Journal of Archaeological Science*, ***36***, 1738–1744.

Sterba, J.H., Munnik, F., Pearce, N.J.G. (2012). Raising The Temper-μ-Spot Analysis of Temper Inclusions in Experimental Ceramics, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, ***291***, 25–35.

Thompson, A., Attwood, D., Gullikson, E., Howells, M. (2009). X-Ray Data Booklet, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, *Lawrence Berkeley National Laboratory*.

Tzaphlidou, M. ve Zaichick, V. (2002). Neutron Activation Analysis of Calcium/Phosphorus Ratio in Rib Bone of Healthy Humans, *Applied Radiation and Isotopes*, ***57***, 779–783.

Van Der Merwe, N.J. ve Vogel, J.C. (1978). ^{13}C Content of Human Collagen as a Measure of Prehistoric Diet in Woodland North America, *Nature*, ***276***, 815-816.

Weiss, N.A. (2002). *Elementary Statistics, Pearson Education*, Inc, U.S.A.

Zaichick, V. ve Tzaphlidou, M. (2003). Calcium and Phosphorus Concentrations and The Calcium/ Phosphorus Ratio in Trabecular Bone from The Femoral Neck of Healthy Humans as Determined by Neutron Activation Analysis, *Applied Radiation and Isotopes*, ***58***, 623–627

Url-1

<http://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1220/mod_resource/content/2/Kemiklerin%20Genel%20%C3%96zellikleri.pdf>, alındığı tarih: 01.06.2015.

Url-2 <http://www.dicle.edu.tr/Contents/0b9681b7-f8cb-4d60-9cd6-ad46294d8324.pdf >, alındığı tarih: 02.06.2015.

Url-3 <www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/>, alındığı tarih: 05.11.2014.

Url-4 <www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2556583/>, alındığı tarih: 01.12.2014.

Url-5 <www.betterbones.com/bonenutrition/potassium/benefits.asp>, alındığı tarih: 23.10.2014.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad **:** Rüveyda Kübra İleri

Doğum Yeri ve Tarihi **:** İstanbul/ 16.04.1989

E-Posta **:** ruveyda_ileri@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2012, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı, Radyasyon Bilim ve Teknoloji Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Şubat (2014)-Haziran (2015) Istanbul Teknik Üniversitesi
Yarı zamanlı çalışan öğrenci

Eylül (2013)-Eylül (2014) TUBITAK Avrupa Birliği 7. Çerçeve Programı – TÜBİTAK Çoklu İşbirliği Projesi
Proje Destekli Bursiyer

ARAŞTIRMA PROJELERİ :

Proje ismi: Nötron Aktıvasyon Analizinde Ölçüm Süresinin Analiz Sonuçlarına Etkisinin İncelenmesi, Istanbul Teknik Üniversitesi- Lisanüstü Destekleme Bilimsel Araştırmalar Projesi, 2014-.

Proje ismi: Elemental characterization of Neolithic and Byzantine archeological samples using k0-NAA, Center of Accelerators and Nuclear Analytical Methods TÜBİTAK İkili İşbirliği Projesi, 2013.

Proje ismi: Long-Term Consequences of Enhanced Radioactivity and Conventional Chemical Pollutants for Biota at The Scale of Individuals, Populations and

Communities, Avrupa Birliği 7. Çerçeve Projeleri ERA.NET-RUS Projesi, 2013-2014.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- S.Haciyakupoğlu, R.Ileri, S. Erenturk, Characterization of Neolithic and Early Byzantine Human Bones From Yenikapı Excavations by X-Ray Fluorescence Method, 11th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, 23- 28 August 2015, Delft, Netherlands.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- R.K. Ileri, S. Haciyakupoglu, A.N. Esen, E. Orucoglu, S. Erenturk. Assessment of Environmental Risk from Coal Using Neutron Activation Analysis, Acta Physica Polonica A, (in press) 2015.
- A. H. Varan, R. K. İleri, M. Kubešová, I.Krausová, S. Hacıyakupoğlu, S. Erentürk, J. Kučera, Provenance investigation of Early Byzantine period ceramics from excavations of Theodosius Harbor, 14th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, 23-28 August 2015, Delft, Netherlands
- R.K. İleri, S. Haciyakupoglu, A.N. Esen, E. Orucoglu, S. Erenturk, The Assessment of Environmental Risk From Coal Using Neutron Activation Analysis, The Int.Advances Applied Physics and Materials Science Congress-APMAS-2014, 24-27 April 2014, Book of Abstracts 483 Fethiye-Turkey.
- S. Erenturk, S. Haciyakupoglu, A.N. Esen, R.K. Ileri, S. Yusan, Turkozu D.A., F. Gur Filiz, M. Belivermis, O. Kılıc, F. Kocbas, M. Akiner, R. Oral, Assessment of radiation and chemical risk in soils by radiometric and radioanalytical methods. 17.Radiochemical Conference, RadChem 2014, Booklet of Abstracts 98, 11-16 May 2014, Marianske Lazne, Czech Republic.
- S. Erenturk, S. Haciyakupoglu, E. Orucoglu, R.K. Ileri, Kinetic and Thermodynamic Modeling Approaches of Selenium by Man-Made and Natural Geological Barriers for Nuclear Waste Management, 17.Radiochemical Conference, RadChem 2014, Booklet of Abstracts 345, 11-16 May 2014, Marianske Lazne, Czech Republic.
- R. İleri, A.N. Esen, S. Haciyakupoğlu, S. Erentürk, Nuclear Activation Analysis at Istanbul Technical University Energy Enstitute, Nuclear Radiation Nanosensors and Nanosensory Systems Advances Research Workshop, Tiflis (Georgia), NATO ASI.