

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ
İLE GÖLSEL GASTROPODA KAVKILARININ
TARİHLENDİRİLMESİ

Kübra EREN

Temmuz, 2012
İZMİR

ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE GÖLSEL GASTROPODA KAVKILARININ TARİHLENDİRİLMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Kübra EREN

Temmuz, 2012
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

KÜBRA EREN tarafından DOÇ. DR. BİROL ENGİN yönetiminde hazırlanan “ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE GÖLSEL GASTROPODA KAVKILARININ TARİHLENDİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Birol ENGİN

Danışman



Prof. Dr. Harma Polat

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Nurgül Horaz

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimde bana rehber olan, desteğini her zaman hissettiren, eleştiri ve önerileriyle beni yönlendiren değerli hocam, danışmanım Doç. Dr Birol ENGİN'e,

Lisans ve Yüksek lisans sürecinde her zaman yanımda olan manevi anlamda desteklerini esirgemeyen, motivasyon kaynağım olan kardeşlerim Bircan GİŞİ ve Yenal KARAASLAN'a,

Yüksek lisansım boyunca gerek tez çalışmalarında gerek manevi anlamda yanımda olan desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşım Araş. Gör. Ufuk PAKSU'ya,

Tez kapsamında incelenen Elektron Spin Rezonans (ESR) verilerinin toplanması konusundaki yardımlarından ötürü Prof. Dr. Mustafa POLAT'a,

Tez kapsamında incelenen örneklerle ait X-ışını kırınım verilerinin toplanması konusundaki yardımlarından ötürü Doç. Dr. Lütfi ÖZYÜZER'e, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi ve Termal Gravimetrik Analiz verilerinin toplanması konusundaki yardımlarından ötürü Araş. Gör. Aylin ALTINIŞIK'A,

Bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, arkadaşlarım Özlem BİLGİLİ, E. Burcu CEVİZCİ, Hasan DURMUŞ, Merve GÜNNAR ve Aslı ÇITAK'a ,

Son olarak bu uzun yolculukta hep desteğini hissettiğim, güç aldığım canım aileme teşekkür ederim.

Kübra EREN

ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE GÖLSEL GASTROPODA KAVKILARININ TARİHLENDİRİLMESİ

ÖZ

Burdur gölünden toplanan aragonit yapıdaki gölssel gastropoda kabuklarını tarihlendirmek için Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanıldı. Öncelikle Fourier Dönüşümlü Infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınımı (XRD), Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) teknikleri kullanılarak kabuk örneklerinin ısı davranışları ve mineral yapısı belirlendi.

Aragonit yapıdaki jeolojik tatlı su kabuklarının ESR sinyallerinin karakteristiklerini ve ısı davranışlarını belirlemek için “eş ısı” ve “eş süreli” ısıtma deneyleri gerçekleştirildi. Örnekler için ESR sinyallerinin doz-cevap eğrisi ve ısı kararlılığı sinyalin jeolojik örneğin yaşının belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. Eklemeli gama ışınlaması ile elde edilen ESR sinyalinin büyüme eğrisinin doygunluğa erişen iki adet üstel fonksiyonun toplamı biçimindeki matematiksel fonksiyona en iyi şekilde uyduğu belirlendi. Bu model esas alınarak tarihlendirme için jeolojik doz değeri belirlendi.

İç ve dış doz hızı değerlerini belirlemek için kabuklarda ve kabukların etrafını çevreleyen sedimentlerdeki U (ikiyüzotuzsekiz), Th (ikiyüzotuziki) ve K (kırk)’ın miktarları indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) analiz yöntemi ile ölçüldü. Örneklerin toplam yıllık doz değeri bulundu.

Tatlı su kabuklarının ESR yaşı yirmüçbin yıl olarak belirlendi. Bu sonuçlar ESR yaşının jeolojik zaman ölçeğinde erken pleistosen dönemine ait olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: elektron spin rezonans (ESR), tarihlendirme, gama ile ışınlama.

DATING OF LIMNIC GASTROPODA SHELLS WITH ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) TECHNIQUE

ABSTRACT

Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy technique has been employed to date the aragonitic limnic gastropoda shells that were collected from Burdur lake . Firstly, mineral structure and thermal behaviour of shells were determined by using of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Electron Spin Resonance (ESR) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) techniques.

To examine and determine thermal stabilities and charactersitics of ESR signals of aragonitic geological fresh-water shells, samples were annealed isochronally and isothermally.

The thermal stability and dose response of the ESR signals were found to be suitable for an age determination using a signal. The ESR signal growth curve on additional γ -irradiation has been best fitted by sum of two exponential saturation function. Based on this model, geological dose (GD) value for dating is obtained. To determine the internal and external dose rates, the concentrations of radioactive elements U(two hundred thirty eight), Th (two hundred thirty two) and K (forty) in the shells and surrounding sediments were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) analysis. The total annual dose rate of the shell samples was found.

We have determined the ESR age of the limnic gastropoda shells to be twenty – three thousand year. The results show that the ESR age falls into the Early Pleistocene epoch of the geological time scale.

Keywords: electron spin resonance (ESR), geological dating, γ -irradiation.

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZ.....	v
ABSTRACT	vi
 BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
 BÖLÜM İKİ – ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ	4
2.1 Elektron Spin Rezonans	4
2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	8
2.3 Spektroskopik Yarılma Çarpanı	10
2.4 Sinyal Şiddeti	11
 BÖLÜM ÜÇ –ARKEOLOJİ ve JEOLojİDE TARİHLEME YÖNTEMLERİ ...	12
3.1 Radyoaktif Parçalanmaya Dayalı Tarihleme Yöntemleri.....	13
3.1.1 Radyokarbon (¹⁴ C) Yöntemiyle Tarihleme	13
3.1.2 Potasyum-Argon Yöntemiyle Tarihleme	14
3.1.3 Uranyum Serileri Yöntemiyle Tarihleme.....	14
3.2 Radyasyondan Dolayı Enerji Birikimine Dayalı Tarihleme Yöntemleri	15
3.2.1 Fizyon İzi Yöntemiyle Tarihleme	16
3.2.2 Termolüminesans Yöntemiyle Tarihleme.....	16
3.2.3 Elektron Spin Rezonans (ESR) Yöntemiyle Tarihleme	18
3.2.3.1 Doz Ekleme Yöntemi	21
 BÖLÜM DÖRT –BURDUR GÖLÜ OLUŞUMU	23
 BÖLÜM BEŞ –DENEYSEL KESİM	25

5.1 İncelenen Örnekler	25
5.2 Örneklerin Hazırlanması	26
5.3 Fourier Dönüştürümlü Infrared Spektroskopisi	26
5.3.1 Örneklerin Hazırlanması ve Spektrum Alınması	29
5.4 X-Işınlari Kırınımı (XRD)	30
5.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	32
5.6 Tarihlendirilmesi Yapılacak Olan Aragonit Kristali	34
5.7 Örneklerin Işınlanması.....	36
5.8 ESR Spektroskopisi ve Özellikleri	36
5.9 Doz Hızı Ölçümleri	39
5.9.1 İndüktif-Eşleşmiş-Plazma-Kütle-Spektrometri (ICP-MS).....	40
5.9.2 Radyoaktif Safsızlıkların Miktarının Belirlenmesi.....	41
5.9.3 İç Doz Hızı	43
5.9.4 Dış Doz Hızı	44
5.9.5 Kozmik Doz Hızı	45
5.9.6 Doz Hızı İçin Nem Düzeltmesi	46
5.9.7 Toplam Doz Hızı	46
BÖLÜM ALTI –DENEYSEL BULGULAR	47
6.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Verileri	47
6.2 X-Işınlari Kırınımı (XRD) Verileri	51
6.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Verileri	51
6.4 Elektron Spin Rezonans Tekniğı ile Örneklerin Yapı Tayini	54
6.5 Elektron Spin Rezonans (ESR) Ölçümleri	59
6.5.1 Gözlenen ESR Spektrumları	59
6.5.2 Paramanyetik Merkezlerin Isıl Kararlılığı	61
6.5.2.1 Eş Süreli Isıtma Deneyleri	61
6.5.2.2 Eş Isıl Isıtma Deneyleri	65
6.5.3 Paramanyetik Merkezlerin Isıl Ömürlerinin Bulunması	66
6.5.4 Işınlama Çalışmaları ve Büyüme Eğrisi	69

BÖLÜM YEDİ-SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	77
KAYNAKLAR.....	81

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Günümüzdeki bilimsel ve teknolojik gelişmeler sayesinde, arkeoloji, jeoloji ve antropoloji gibi bilim dallarında çok önemli gelişmeler olmuştur. Bu gelişmelerle birlikte bu dallar, C^{14} , K-Ar, arkeomanyetik, fizyon izleri, Termolüminesans (TL), Optik Uyarmalı Lüminesans (OSL) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) gibi yaş tayini yöntemleri; hava fotoğrafları, manyetometrik, akustik gibi arama yöntemleri; X-ışını floresansı, nötron aktivasyon analizi ve diğer kimyasal analiz yöntemleri gibi, bilim ve teknolojinin son gelişmelerinden, son derece etkin bir şekilde faydalanan bilim dalları haline gelmiştir. Fakat hala bu teknolojik yöntemler arkeolojinin, jeolojinin ve antropolojinin içinde bütünleşmeyip, jeoloğu, kimyacısı, fizikçisi tarafından değerlendirilip, onlara sunulmaktadır.

Arkeolojik ya da jeolojik maddelerde, doğal ışımayla oluşan çiftlenimsiz elektrona sahip tuzaklar Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi ile incelenebilmektedir. Çiftlenimsiz elektrona sahip olan maddeye dışarıdan uygulanan durgun manyetik alan, Zeeman etkisi ile bu serbest radikallerin enerji seviyesini ikiye yarar. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına eşit Mikrodalga (MD) enerjisinin soğurulmasıyla ESR spektrumu gözlenebilmektedir. Arkeolojik, jeolojik zamanlar boyunca örneğin maruz kaldığı doğal radyasyon, örneğin içinde geçen zamanla birlikte doz birikimine neden olmaktadır. Biriken doz, ESR sinyal şiddetinin yapay ışımayla değişim eğrisinin geriye ekstrapolasyonu yapılarak, doz eksenini kestiği noktanın belirlenmesiyle hesaplanmaktadır. Örneğin bir yıl içindeki aldığı doz hesabından yıllık doz bulunduktan sonra örneğin jeolojik yaşı, biriken dozun yıllık doza oranından hesaplanır.

ESR ile tarihleme fikri kömür örneklerini tarihlemek üzere ilk kez Duchesne ve arkadaşları tarafından (1961) ortaya atılmış; ancak kömürdeki radikallerin doğal ışıma ile değil, kimyasal reaksiyonlarla oluşmuş olmasından ötürü çalışma başarılı olamamıştır. Zeller (1967) 'in tarihleme çabası da, incelediği minerallerin ESR tarihleme için çok yaşlı olması nedeniyle sonuçsuz kalmıştır.

ESR tarihleme yönteminin ilk başarılı uygulaması, Akiyoshi mağarası (Japonya)'dan sarkıt örnekler için gerçekleştirilmiştir (Ikeya, 1975). Bu öncü çalışmanın ardından bu alandaki çalışmalar hızlı bir gelişme sürecine girmiştir (Ikeya, 1988; Grün, 1989).

Sedimentlerdeki kabukların ESR tarihlemesi ise ilk olarak Ikeya ve Ohmura tarafından yapılmıştır (Ikeya ve Ohmura, 1983). Derin deniz sedimentlerindeki planktonik deniz hayvanları için de çalışma yapılmıştır (Sato, 1982). Mağaralarda bulunan doğal alçı taşı da mağara tortularının ESR tarihleme çalışmasında incelenmiştir (Ikeya, 1978, 1985) .

Kimyasal ESR tarihlemede ilk olarak patates cipsi ve sonra tavşan derisindeki lipid peroksit radikalleri kullanılırken (Ikeya ve Miki, 1986), ilk kemik tarihleme çalışması çeşitli bölgelerden alınan kemiklerde gerçekleştirildi (Ikeya, Miki ve Tanaka, 1982).

Jeotermal mineraller ve volkanik malzemelerin ESR yöntemiyle yaş tayini çalışmaları ise Ikeya (1983) tarafından yapılmıştır. Diğer yandan, sıvı azot sıcaklığı (77°K)'nda yapılan ölçümlerle gerçekleştirilen yaş tayini çalışmaları ise Shimokawa ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Shimokawa, Imai ve Mariyoma, 1988)).

Ayrıca volkanik küller, volkanik kayalar ve lav akıntılarıyla yanmış sedimentlerin (Imai ve Shimokawa, 1985) yanı sıra diş minesi (Grün ve Invertani, 1985), kemik (Ikeya ve Miki, 1986), jips (Ikeya, 1985) ve kuvars'ların (Ikeya, Miki ve Tanaka, 1982) ESR tarihleme çalışmaları da yapılmıştır. Bu alandaki kaynak çalışmalar (Ikeya, 2001)' de derlenmiştir. Literatürde rastlanan bu alandaki çalışmalarda, bu yöntemin bölge jeolojisinin kronolojik açıdan incelenmesindeki önemini açıkça ortaya koymaktadır. Ülkemizdeki farklı yörelerden alınmış kalsit örneklerinde de ESR tekniği ile başarılı tarihlendirme çalışmaları yapılmıştır (Engin, Aydaş, Özkul, Zeyrek, Büyüm, Gül, 2010; Küçüküysal, Engin, Türkmenoğlu, Aydaş, 2011; Engin, Yeşilyurt, Taner, Demirtaş, Eken, 2006).

Bu çalışmada, Burdur Gölü çevresinden alınan göl kabuklarının Fourier Dönüştümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD), Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) teknikleri ile incelenmesi ve ESR tekniği ile jeolojik yaşlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma Burdur gölü civarındaki kabuklar için özellikle ESR tekniği ile yapılan ilk çalışmadır. Tezin 1. Bölümünde çalışmada kullanılacak ESR spektroskopisi ve yapılacak çalışma hakkında genel bilgi verilmiştir. 2. bölümünde konuyla ilgili temel kavramlar anlatılmış olup 3. Bölümünde jeoloji ve arkeolojide kullanılan tarihleme yöntemlerinden bahsedilmiştir. 4. Bölümde ise göl oluşumu hakkında bilgi verilmiştir.

Kullanılan ESR spektrometresi, örneklerin karakterizasyonunun Fourier Dönüştümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD), ESR ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile yapılması, örneklerin hazırlanması ve ESR tarihleme için yapılması gereken deneysel işlemler “Deneysel Kesim” adı altında 5.bölümü oluşturmaktadır. Elde edilen sonuçlar ve bunların değerlendirilmesi “Deneysel Bulgular” ve bu sonuçların tartışılmasıyla yorumlanması da “Sonuç ve Tartışma” adı altında tezin, 6. ve 7. bölümünde toplanmıştır.

BÖLÜM İKİ

ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR)

Spektroskopi, ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların, üzerlerine uygulanan manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopiler, sırasıyla, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) adını alırlar.

Burada rezonans deyimi dış bir etkenin, manyetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirlemektedir. Doğal frekans, manyetik alan içindeki manyetik momentlerin Larmor dönü hareketinin frekansıdır. Dış etken ise manyetik sistemin doğal frekansı ile uyum içerisinde olan bir frekansa sahip radyodalga (çekirdek) ve mikrodalga (elektron) fotonu enerjisidir.

NMR’da manyetik moment çekirdeğin manyetik momentidir. ESR’da manyetik moment ise elektronun manyetik momentidir. Bu durumda ESR, çiftlenimsiz elektrona sahip atom, molekül veya molekül parçalarından oluşan paramanyetik sistemleri incelemektedir. Elektronlar bağlı oldukları çekirdek etrafında dolanırken kendi eksenleri etrafında da spin hareketi yaparlar ve bir enerji düzeyinde spinleri zıt yönde yönelmiş elektron çiftleri şeklinde bulunurlar. Bu elektron çiftlerinden birinin yerinden koparılması halinde geride tek elektron kalır. Buna çiftlenimsiz elektron da diyebiliriz. Böyle bir elektronun spin hareketi bu elektrona manyetik bir özellik kazandırır ve bu elektron bir mıknatıscık gibi düşünülebilir. Bu özelliğe sahip maddelere paramanyetik maddeler denir. Paramanyetik maddeler, manyetik alana konmadığı takdirde, madde içindeki bu mıknatıscıklar gelişigüzel yönlerde dağılmışlardır ve hepsi aynı enerjiye sahiptirler. Madde manyetik alana konduğunda bu mıknatıscıklar ya manyetik alan yönünde ya da buna zıt yönde yönelirler. Böylece eş seviyede bulunan enerji düzeyleri farklı enerji düzeylerine yarılır.

Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi; çiftlenimsiz elektrona sahip olan atom, iyon, molekül veya molekül parçalarının manyetik alan içine konularak, rezonans koşulunun sağlanmasıyla üzerlerine uygulanan mikrodalga enerjisini soğurarak içlerindeki manyetik birimler hakkında bilgi edinilmesini sağlayan spektroskopi dalıdır (Ulusoy,1995).

ESR spektroskopisiyle incelenen maddeleri, taşıdıkları özelliklere göre,

- a) Işınlama sonucunda içinde serbest radikal oluşan kimyasal bileşikler
 - b) Mn, Cu, Fe ve benzeri III. Grup geçiş elementi içeren paramanyetik maddeler
 - c) Kristal kusurları içine tuzaklanmış olan çiftlenimsiz elektron içeren kayaç ya da mineraller
 - d) Kimyasal tepkimeler ile içinde serbest radikal oluşan bileşikler
- olarak sınıflandırabiliriz.

Bir serbest elektronun manyetik momenti $\vec{\mu}$, spin açısal momentum vektörü $\vec{S}$ olmak üzere

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{S} = -g\beta \vec{S} \quad (2.1.1)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada γ ; jiromanyetik oran, β ; Bohr magnetonu, g ; elektronun çekirdek etrafında dolanmasının ve spin hareketinin mıknatıs özelliğine katkı derecesini gösteren Lande g - faktörü veya spektroskopik yarıлма çarpanı olup, serbest elektron için 2,0023 değerindedir. Ancak çiftlenimsiz elektron, madde içinde ortam içinde olduğu için g spektroskopik yarıлма çarpanı, maddenin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini yansıtan bir fiziksel nicelik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Manyetik momenti (2.1.1) eşitliğinde verilen sistemin üzerine H dış manyetik alanının uygulanması durumunda, manyetik alan ile $\vec{\mu}$ manyetik moment vektörü arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -|\mu| \cdot |H| \cos\theta \quad (2.1.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada θ , $\vec{\mu}$ ile $\vec{H}$ arasındaki açıdır. Spin kuantum sayısı $s=1/2$ olan bir serbest elektronun üzerine z eksenini doğrultusunda dış manyetik alan uygulanırsa, (2.1.2) eşitliği ile verilen enerji,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H_z \quad (2.1.3)$$

biçiminde olacaktır. Burada (2.1.1) eşitliğinde verilen manyetik momentin z yönündeki bileşeni,

$$\mu_z = -g\beta S_z \quad (2.1.4)$$

(2.1.3) eşitliğinde yerine konursa,

$$E = g\beta H_z S_z \quad (2.1.5)$$

bulunur. Burada serbest elektron için $S_z = \pm 1/2$ olmak üzere iki değer alacağından iki farklı enerji ifadesi

$$E_\alpha = + \frac{g\beta H_z}{2} \quad (2.1.6)$$

$$E_\beta = - \frac{g\beta H_z}{2}$$

bağıntılarıyla verilir. Buradan, elektron spinini $S_z = \pm 1/2$ olan bir elektron üzerine dış manyetik alan uygulandığında Şekil 2.1 'deki gibi çakışık olan enerji seviyelerinin aralarında ΔE kadar fark olan iki enerji seviyesine yarıldığı görülmektedir. Eğer sistem üzerine ΔE enerji farkına eşit enerjide bir mikrodalga fotonu gönderilirse, sistem uygulanan mikrodalga fotonundan enerji soğurur. Bu net enerji soğurmasını yaratan ve

$$h\nu = \Delta E \quad (2.1.7)$$

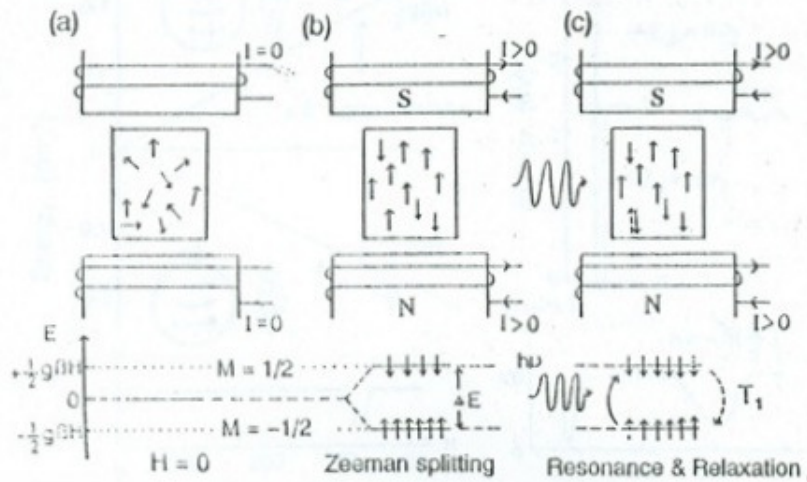
eşitliği ile verilen koşula rezonans koşulu denir. Burada h ; Planck sabiti ve ν de mikrodalga fotonunun frekansıdır. Manyetik alan bir H_0 değerinde iken düzeyler arası enerji farkı,

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0 \quad (2.1.8)$$

ifadesi ile verilir. Eşitlik (2.1.7)'de verilen rezonans koşulu ise,

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2.1.9)$$

değerini alır. Bu bağıntıya uyacak şekilde spin sisteminin soğurduğu net enerjinin gözlenmesi ESR spektrumu olarak nitelenir (Apaydın,1996).

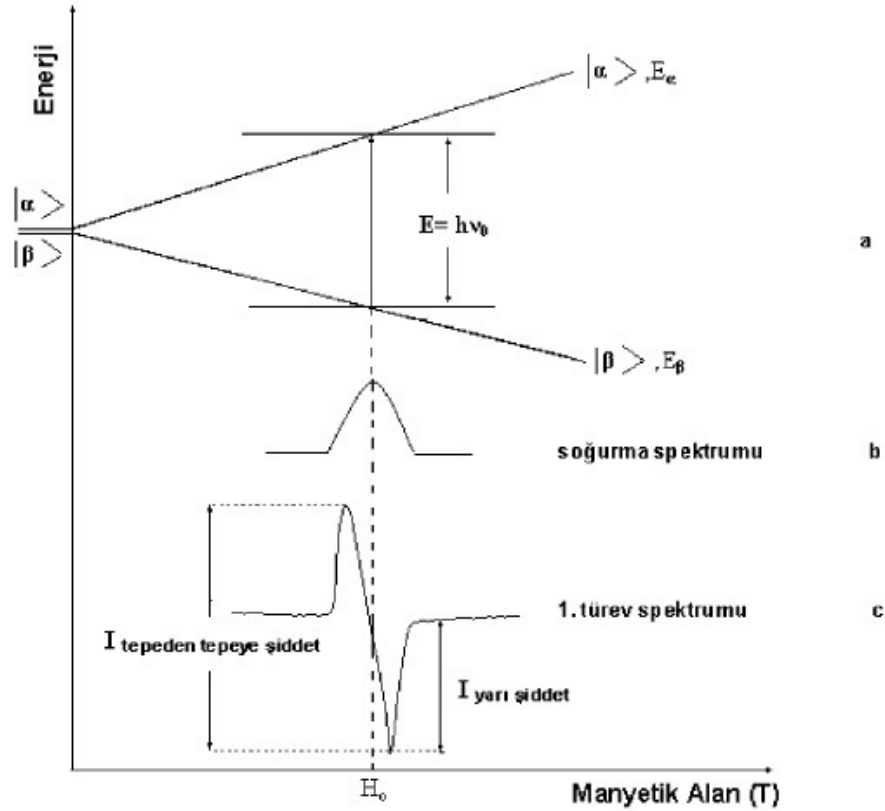


Şekil 2.1 Manyetik alan uygulanarak çiftlenimsiz elektronların enerji düzeylerinin yarılması

- a) Manyetik alanın olmaması durumunda spinlerin gelişigüzel dağılması
- b) Manyetik alan uygulanması durumunda spinlerin yönlenmesi
- c) Mikrodalga enerjisinin soğurulması ile elektron spininin ters yöne çevrilmesi (Ikeya, 1993).

Eşitlik (2.1.9)'da ki rezonans koşulunun sağlanması için ya manyetik alan değişmez tutulup frekans değiştirilir ya da ν frekansı değişmez tutulup H manyetik alanı değiştirilir. Bu eşitliği sağlayacak biçimde serbest elektronun soğurduğu enerji tek çizgili bir “ESR spektrumu” olarak gözlenir. ESR spektrumları uygulama kolaylığı nedeniyle, genellikle, ν mikrodalga frekansının değişmez tutulup, manyetik alanın değiştirildiği soğurma eğrisi ya da bu eğrinin birinci türevi olarak çizdirilmektedir (Şekil 2.2). Rezonans koşulunun gerçekleşmesi durumunda β enerji seviyesinde bulunan çiftlenimsiz elektronlar mikrodalga enerjisini soğurarak α enerji

seviyesine çıkmaktadır. Dolayısıyla bu yolla çizdirilen birinci türev spektrumlarının tepeden tepeye yüksekliği ya da soğurma eğrisinin altında kalan alan örnek içindeki çiftlenimsiz elektron sayısının bir ölçüsü olacaktır. İncelenen örneklerin ESR spektrum çizgilerinin tepeden tepeye çizgi genişlikleri (ΔH_{pp}), yapılan işlemlere bağlı olarak önemsenecek bir değişme göstermemiş ise, spektrum çizgisinin tepeden tepeye yüksekliği sinyal şiddeti olarak alınabilir.



Şekil 2.2 Çiftlenimsiz bir elektronun manyetik alan içerisindeki a) Enerji düzeyleri b) Enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşı gelen soğurma eğrisi c) Soğurma eğrisinin birinci türev spektrumu.

2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir spin sisteminde, çekirdeğin “ $\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I}$ ” magnetik momenti (g_n , β_n , $\vec{I}$ sırasıyla çekirdeğe ait spektroskopik yarıma çarpanı, nükleer magneton ve çekirdek spin açısal momentumu olmak üzere) ile çiftlenimsiz elektronun μ_e magnetik momenti arasındaki etkileşmeye “aşırı ince yapı etkileşmesi” denir .

Burada ince yapı etkileşmesini, elektronun manyetik momentinin çekirdeğin oluşturmuş olduğu manyetik alanın etkisinde kalması biçiminde tanımlayabiliriz. Çekirdeğin çiftlenimsiz elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alana yerel alan H_Y denirse, çiftlenimsiz elektronun etkisi altında kaldığı toplam manyetik alan,

$$H_T = H_0 + H_Y \quad (2.2.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada H_0 elektron üzerine dışarıdan uygulanan manyetik alanın değerini göstermektedir. Çekirdeğin m_I manyetik kuantum sayısı $-I$ 'dan $+I$ 'ya kadar toplam $(2I+1)$ değer aldığından yerel manyetik alan da $(2I+1)$ tane değere sahip olur. Çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan yokken, dış manyetik alanın bir tek H değeri için rezonans koşulu gerçekleşirken, yerel manyetik alanın ortaya çıkmasıyla dış manyetik alanın $(2I+1)$ farklı değerinde rezonans koşulu sağlanır. Dolayısıyla ESR spektrum çizgisi de $(2I+1)$ tane çizgiye yarılır. Bu yolla enerji düzeylerinde oluşan yarılmalara “aşırı ince yapı yarılmaları” denir (Apaydın, 1996).

Aşırı ince yapı etkileşmesi, yönser ve yönsemez aşırı ince yapı etkileşmeleri olarak iki farklı grupta incelenmektedir. Yönser aşırı ince yapı etkileşmesi, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanır. Yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesi (Fermi Değme Etkileşmesi) ise elektronun çekirdek üzerindeki bulunma olasılığının bir ölçüsüdür (Wertz ve Bolton, 1972).

Sistemin enerji hamiltoniyeninde elektronik Zeeman terimi yanına aşırı ince yapı etkileşme terimi de eklenirse, toplam enerji hamiltoniyeni,

$$H = g\beta\overline{H_0}.\overline{S} + hA\overline{S}.\overline{I} \quad (2.2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada ilk terim Zeeman enerji katkısını ve ikinci terim ise aşırı ince yapı etkileşme enerjisini göstermektedir. Bu ifadede A aşırı ince yapı sabitidir ve rezonans çizgileri arasındaki uzaklığın bir ölçüsü olup elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı ile orantılıdır. I çekirdek spin operatörüdür. Hamiltoniyenin öz enerjisi,

$$E = g\beta H_0 m_s + hA m_s m_I \quad (2.2.3)$$

bağıntısı ile verilir. Burada m_s elektronun spin kuantum sayısını, m_I ise çekirdek spin kuantum sayısını göstermektedir. Bu enerji düzeyleri arasında izinli ESR geçişleri $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$ koşulunu sağlamaktadır. Geçiş sırasında, elektron yönelim değiştirirken; çekirdeğin manyetik momentinin yöneliminde değişiklik olmaz. Çiftlenimsiz elektronun, spini $I=1/2$ olan n tane özdeş protonla etkileşmesi durumunda $(2nI+1)$ tane aşırı ince yapı çizgisi gözlenir. Bu çizgilerin sayıları ve şiddet oranları Paskal üçgeni katsayıları ile tanımlanır (Apaydın,1996).

ESR spektrumunda aşırı ince yapı çizgilerinin sayısından ve birbirlerine göre şiddet oranlarından, bir molekül içindeki özdeş ya da özdeş olmayan çekirdeklerin sayıları belirlenip yapı tanımlanabilmektedir. Sonuç olarak göz önüne alınan bir sistemi oluşturan atomların çekirdek spin kuantum sayıları sıfırdan farklı ise, aşırı ince yapı etkileşmelerinden söz edilir ve bu etkileşmeler ESR spektroskopisi ile incelenebilir.

2.3 Spektroskopik Yarılma Çarpanı

ESR sinyalinin g değeri diğer bir deyişle spektroskopik yarılma çarpanı çok önemli bir parametredir ve kimyasal çevreleri farklı olan çiftlenimsiz elektronların g değerleri birbirinden farklıdır. Elektronun çekirdek etrafında dolanmasının ve spin hareketinin mıknatıs özelliğine katkı derecesini göstermektedir ve incelenen örneğin elektriksel, manyetik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi verir. Herhangi bir örnek ve kullanılan standardın H_0 ve H_s rezonans alanlarına karşılık gelen ESR sinyallerinin g_0 ve g_s değerleri, (2.1.9) eşitliğinden,

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_0} \quad (2.3.1)$$

$$g_0 = \frac{h\nu}{\beta H_0}$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadelerin oranlanması ile örneğin g_0 spektroskopik yarıлма çarpanı (2.3.2) ifadesinden bulunabilir. Burada g_0 örneğin spektroskopik yarıлма çarpanıdır.

$$g_0 = g_s H_s / H_0 \quad (2.3.2)$$

Burada g_s ise örnek ile aynı koşullarda spektrumu alınan standart maddeye ilişkin spektroskopik yarıлма çarpanıdır. İncelen örneğin g_0 değeri, standardın bilinen g_s değerine göre kolayca hesaplanabilmektedir (Apaydın, 1996).

2.4 Sinyal Şiddeti

ESR spektrum çizgisi sinyal şiddeti, incelenen örnekteki o spektrum çizgisini simgeleyen radikalin yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir (Anbar, 2006). Soğurma spektrumunun altında kalan alan çiftlenimsiz elektron (serbest radikal) sayısının bir ölçüsüdür. Ayrıca, herhangi bir deneysel işlem sırasında çizgi genişliğinin sabit olması durumunda birinci türev eğrisinin yüksekliği de uygulamalarda çiftlenimsiz elektron sayısının bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir (Poole, 1967).

ESR sinyal şiddeti, mikrodalga gücünün karekökü ile orantılıdır. Mikrodalga gücünün örneğe ve paramanyetik merkeze göre değişebilen çok yüksek değerlerinde, güç artırılrsa bile sinyal şiddeti daha fazla artmaz, şiddet düşer ve tepeden tepeye çizgi genişliği (ΔH_{pp}) artar. Bu durum sinyalin doyuma (satürasyon) ulaşması anlamına gelir (Apaydın, 1996).

BÖLÜM ÜÇ

ARKEOLOJİ VE JEOLojİDE TARİHLEME YÖNTEMLERİ

Arkeoloji ve jeolojide kullanılan tarihlendirme yöntemleri üç bölümde incelenmektedir. Bu yöntemler; radyoaktif yöntemler, radyoaktif olmayan fakat başka periyodik ve sürekli değişimlere dayanan yöntemler ve kimyasal tepkimeleri kullanan tarihleme yöntemleridir. Radyoaktif yöntemler ise yine kendi içinde iki ayrı bölümde incelenmektedir. Bu yöntemlerden birincisi, radyoaktif maddelerin miktarının zamanla azalmasına dayanan yöntemlerdir. Bunlara örnek olarak ^{14}C , Potasyum-Argon ve Uranyum serileri tarihleme yöntemleridir. İkincisi, radyoaktiviteden dolayı çıkan enerjinin madde içinde birikmesi olayına dayanır. Fizyon izi, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termoluminesans (TL) tarihleme yöntemleri de bu grupta incelenmektedir. Üçüncüsü ise kimyasal tepkimeler nedeniyle geçen zamanla birlikte maddedeki değişimi esas alır. Bu grupta ise amino asit tarihleme yöntemi, obsidiyen-hidrasyon tarihleme yöntemi ve cam tabakası sayımı yöntemi bulunmaktadır. Radyoaktif tarihlendirme yöntemlerinin tümü radyoaktifliğin doğası nedeniyle mutlak tarihlendirme yöntemidir. Oysa radyoaktif olmayan sürekli ve periyodik değişimlerin çoğu doğal çevre şartlarına bağlı olmalarından dolayı, genellikle bağıl tarihlendirme yöntemi olarak kullanılırlar. Radyoaktif elementler kararsız olup,

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (3.1)$$

eşitliğine göre bozularak α , β ve γ gibi yüksek enerjili parçacık veya ışıınım salarlar. Burada, N_0 , $t=0$ anındaki ve N , herhangi bir t anındaki radyoaktif atom sayısı olup λ radyoaktif bozunum sabitidir. Belli bir elementin parçalanma hızı hiçbir şekilde çevre koşullarına bağlı değildir. Dünyanın her yerinde her türlü aşırı çevre şartlarında hep aynı hızla parçalanır. Bu nedenle radyoaktif elementler, bulundukları çevrede kaldıkları sürece o çevre için geçen zamanın iyi bir belirleyicisi olurlar (Engin, 1996; Ulusoy, 1995). Nükleer teknolojinin gelişimi radyoaktivitenin güvenilir bir şekilde ölçümünü olanaklı kıldığı için tarihleme de duyarlılıkla yapılabilmektedir.

3.1 Radyoaktif Parçalanmaya Dayalı Tarihleme Yöntemleri

3.1.1 Radyokarbon (^{14}C) Yöntemiyle Tarihleme

Radyokarbon tarihleme yöntemi ilk kez 1946'da Libby tarafından önerilmiştir (Ulusoy,1995). Radyokarbon tekniğinde, ^{14}C miktarı tayin edilerek tarihlendirme yapılmaktadır. Kozmik ışınlar, güneş ve yıldızlardan dünya atmosferine gelip atmosferin üst kısımlarında nötron oluşturmaktadırlar. Bu süreçte oluşan nötronlar da atmosferi oluşturan gaza ait atom ve moleküller ile etkileşerek çeşitli çekirdek tepkimeleri vermektedirler. Bu tepkimelerin en önemlisi de



tepkimesidir. Kozmik ışınların oluşturduğu nötronların pek çoğu atmosferde bol miktarda bulunan ^{14}N ile etkileşerek ^{14}C oluştururlar. ^{14}C izotopunun yarı ömrü 5730 yıl olup bir β^- parçacığı vererek (3.1.1.2) eşitliğinde verilen tepkimeye göre ^{14}N 'e dönüşmektedir.



Oluşan ^{14}C izotopu kısa bir zaman diliminde oksijenle birleşerek CO_2 'e dönüşmektedir. Daha sonra canlılara ve tüm su yığınlarına geçmektedir. ^{14}C izotopu bir taraftan oluşurken, diğer taraftan yukarıda verilen tepkimeye göre bozunmaktadır. Bu süreç milyonlarca yılda gerçekleştiğinden atmosferdeki ^{14}C 'un oluşma ve bozunma hızları dengeye gelmiştir. Herhangi bir canlı ise tüm yaşamı boyunca çevresiyle dinamik olarak denge içerisinde. Bitkiler fotosentez yaparak atmosferden, ya da kökleri ile sudan emerek değişik bileşimlerde karbon almaktadırlar. Hayvanlar ve insanlar ise bunlarla beslenirler. Dolayısıyla herhangi bir canlı ölünceye kadar bünyesinde yaklaşık olarak atmosferdekine eşit oranda ^{14}C bulunmaktadır. Canlı öldüğünde ise, organizmadaki ^{14}C miktarı artık yenilenemeyeceğinden (3.1.1.2) eşitliği ile verilen tepkimeye göre bozunmaya başlayacaktır. Dolayısıyla eski zamanlardan kalan bir organizmanın içerdiği ^{14}C miktarına bakılarak organizmanın yaşı (3.1.1.2) eşitliği ile verilen tepkimeden yararlanılarak bulunmaktadır. Bir radyoaktif türün on yarı-ömürlük sürenin

sonrasında tamamının bozunduğu kabul edildiğine göre bu yöntemle 50000 yıla kadar tarihleme yapılabilmektedir (Engin, 1996).

3.1.2 Potasyum-Argon Yöntemiyle Tarihleme

Kayaçlarda bulunan ^{40}Ar miktarının belirlenmesine dayanan bir tekniktir. ^{40}K doğada en çok bulunan radyoizotoplardan birisidir ve bozunarak (%89,5) ^{40}Ca ve (%10,5) ^{40}Ar vermektedir (Aitken 1985). Kayacın Potasyum yapısı bilinirse eğer, ^{40}Ar miktarı tayin edilip oranlamayla değerlendirilerek yaş tayini yapılır (Aitken,1990). Kayaçlardaki bulunan ^{40}Ar , miktar olarak az olduğundan, eski kayaçların tarihlemesinde bu yöntem uygundur. Genç kayaçlara uygulanabilmesi için, kayaç yapısında bulunan potasyum miktarının fazla olması gerekmektedir. Bu yöntemle binlerce yıldan birkaç milyon yıla kadar farklı yaşlardaki örnekler tarihlenebilmektedir.

3.1.3 Uranyum Serileri Yöntemiyle Tarihleme

Doğal uranyum, ^{238}U ve ^{235}U radyoaktif izotoplarından oluşmaktadır. ^{238}U radyoaktif izotopunun parçalanma ürünlerinden ^{234}U ise, $2,48 \times 10^5$ yıl yarılanma ömrüyle ^{230}Th 'a bozunmaktadır. ^{230}Th ise, $7,52 \times 10^4$ yıl yarı ömrüyle ^{222}Rn 'ye kadar bozunmaktadır.

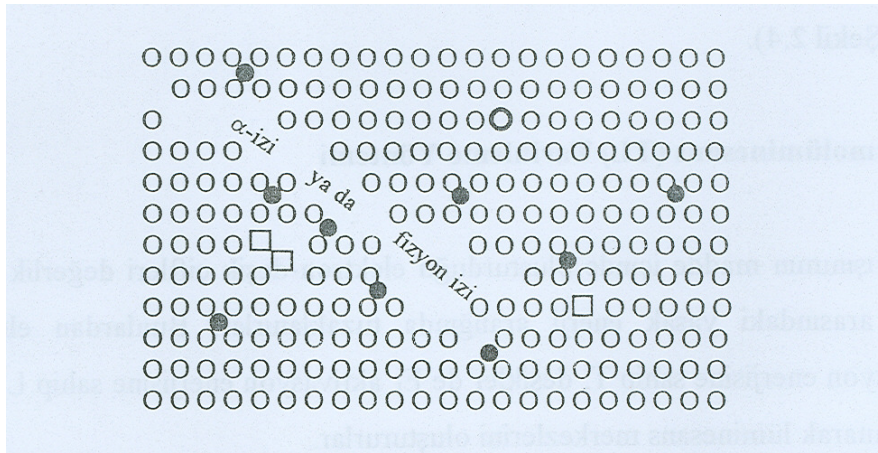
Kararlı olmayan radyoaktif izotopların bozunmasıyla başlangıçta var olmayan ^{230}Th ilerleyen zamanla beraber birikmeye başlar. Biriken ^{230}Th miktarı ile tarihte yolculuk başlamaktadır. İlerleyen zamanla ^{230}Th 'un kendisi de bozunmaya devam eder ve ^{230}Th miktarının artışı zaman içerisinde radyoaktif dengeye ulaşır. Bunun sonucu olarak $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ aktivite oranları örneğin jeolojik yaşının fonksiyonu olarak belirlenebilir ve örneğin yaşı bulunabilir (Wintle, 1978). Bu yöntemle belirlenebilecek yaş sınırları binlerce yıl ile 350000 yıl arasında değişmektedir.

Uranyum Serileri Tarihleme yöntemi kapalı bir sistem olan mercanlar için başarılıdır fakat mağara yatakları ve kabukları incelerken kısmen açık sistemler oldukları için daha az güvenilirlerdir.

3.2 Radyasyondan Dolayı Enerji Birikimine Dayalı Tarihleme Yöntemleri

Kararsız radyoaktif elementler, kararlı hale gelebilmek için radyoaktif bozunmayla α , β parçacıkları ve γ ışınları salarak bir katı içinde elektronik ya da atomik kusurlar oluşturmaktadır.

α yüksek enerjili parçacığı yapı içinde yol alırken bir yandan kusur ve boşluk oluşturup diğer yandan yabancı atomların örgü noktaları arasına girmesine neden olur. Yapı içinde aldığı bu yola α -izi denir (Şekil 3.1) . Bir diğer yüksek enerjili parçacık olan β ve γ ışınları ise madde içinde uyarılmış elektron-deşik çiftlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşturulan uyarılmış elektron-deşik çiftleri ise yalıtkan madde içinde örgü arası atom ve boşlukların ya da lüminesans merkezlerinin oluşmasına neden olur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Bir madde içinde oluşan α ya da fizyon izleri: • örgü noktaları arasına yerleşen yabancı atom, □ : örgü noktalarında oluşan boşluk (Ikeya, 1993).

3.2.1 Fizyon İzi Yöntemiyle Tarihleme

Uranyum (^{238}U) çekirdeği, kendiliğinden iki eşdeğer çekirdeğe bölünmektedir ve çekirdeklerin oluşma sürecinde meydana gelen geri tepme ile çarpışmalar, içinde bulundukları kristal yapıda izler bırakmaktadır. Bu izler tünel biçiminde olup, uzunlukları ise yaklaşık olarak 0.01-0.02 mm ve çapları da 25-40 Å civarındadır. Yaş hesabı yapılırken, tarihlenecek örneğin ρ_s ve ρ_i iz yoğunluklarının karşılaştırılması yapılmaktadır. Burada ρ_s , geçmişten bugüne örneğin içinde doğal yolla birikmiş olan iz yoğunluğudur. ρ_i ise, örnek içinde bulunan ^{238}U 'ın nükleer reaktörde yapay yolla bölünmesiyle oluşacak olan toplam iz yoğunluğuna karşı gelmektedir. Bu nedenle ρ_s/ρ_i oranı, örneğin etkilendiği son ısı işleminden bu yana geçen zamanla orantılıdır. Burada, örneğin etkilendiği son ısı işlemi örnek içindeki tüm izleri siler. Yani bu işlem tarihleme saatini çalıştırmaya başlamaktadır. (Aitken 1990).

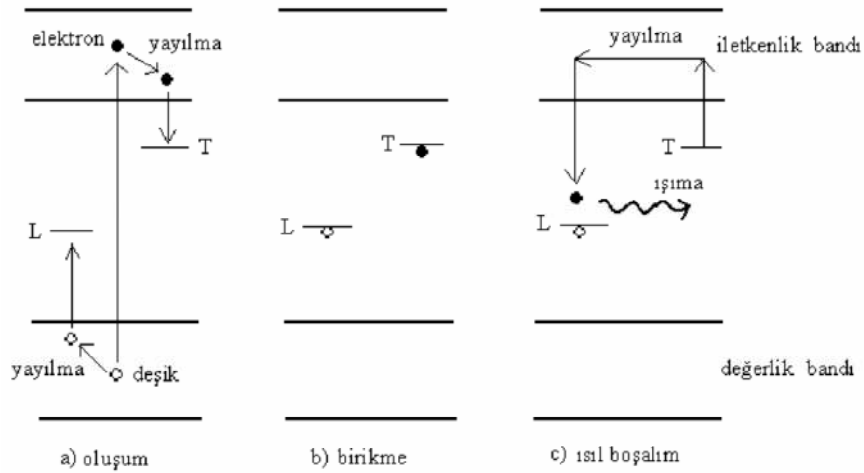
Fizyon izi yöntemiyle zirkon, mika, obsidiyen ve apatit gibi örnekler tarihlenebilmektedir. Bu yöntemde, örneğin yapısındaki ^{238}U miktarı ne kadar fazla ise bulunan sonuçlar o kadar güvenilirdir. Yaş tayininin hassasiyeti, yapıdaki uranyum miktarına bağlı olmaktadır. 5ppm ^{238}U içeren zirkon için belirlenebilecek en küçük yaş 20000 yıl iken, 100-1000 ppm ^{238}U içeren zirkon için belirlenebilecek en küçük yaş 1000-100 yıl aralığına düşer. Bazı obsidiyenlerde ulaşılan en üst yaş sınırı 2×10^6 yıldır (Aitken 1990).

3.2.2 Termoluminesans (TL) Yöntemiyle Tarihleme

Kayaç ve minerallerin birçoğunun yapısında, çok az miktarda da olsa, radyoaktif element bulunmaktadır. Bu kararsız radyoaktif elementlerin başında Uranyum (^{238}U), Toryum (^{232}Th) ve Potasyum (^{40}K) gelmektedir. Jeolojik zamanlar boyunca, kayaç ve minerallerdeki bu radyoaktif elementler, radyoaktif bozunmaya uğramaktadır ve γ ışınları ya da β , α parçacıkları salmaktadırlar. γ ışınları ya da β , α parçacıkları kayaç ya da mineral içinde bulunan kristal yapıdaki bazı elektronları kopararak serbest hale getirirler. Kristal yapıdan koparılan elektronların bazıları yapı içindeki safsızlıklar

tarafından tuzaklanırlar. Kristalin ısıtılmasıyla tuzaklardan kurtulan elektronlar hollerle birleşir ve Termoluminesans (TL) ışınması gözlenir (Şekil 3.2).

Gözlenen TL ışınma piklerinin şiddeti, tuzaklanmış elektron sayısının bir ölçüsüdür ve tuzaklanmış elektron sayısı da örnek içindeki radyoaktif elementlerin bozunması sonucu oluşan ışınlama ile ilişkilidir. TL yöntemiyle bu ilişkiyi ortaya çıkarmak demek, göz önüne alınan arkeolojik maddenin ya da jeolojik mineralin oluşumundan bu yana, radyoaktif bozunmadan ötürü örneklerin aldığı doz hakkında bilgi edinmek demektir. Bu dozun, zamana çevrilmesi işlemi, o örneğin jeolojik yaşını belirler(Ikeya, 1978).



Şekil 3.2 İyonik bir kristalde oluşan TL süreci; a) elektron ve boşluklar doğal ışınlama ile oluşturulmaktadır ve oluşan elektronlar T, boşluklar de L tuzaklarında tuzaklanır, b) T ve L tuzaklarındaki elektron ve boşluklar zamanla birikir, c) elektronlar ısıtılma yoluyla T tuzaklarından boşalır ve L'deki boşluklarla birleşir. Fazla enerji ışıma yoluyla salınır (Aitken, 1990).

Burada jeolojik ya da arkeolojik dozun zamana çevrilmesi ise ESR yöntemiyle tarihlendirmede ayrıntılı olarak anlatılacak olan doğal ışınlamanın yıllık doz miktarının (doz hızının) belirlenmesi ile mümkündür. TL ve ESR yöntemleri, tuzaklanan boşluk (hol) ve elektronları inceledikleri için birbirine benzemektedir. Aralarındaki belirgin fark, TL'nin tuzaklanmış elektronların boşluklarla yeniden birleşmesi halinde

gözlenmesine karşılık, ESR'nin tuzaklar boşaltılmaksızın incelenebilmesidir (Grün, 1991).

3.2.3 Elektron Spin Rezonans (ESR) Yöntemiyle Tarihleme

Elektron Spin Rezonans yöntemi ile tarihlemede, geçmişten bugüne kadar α , β parçacıkları, γ ışınları ve kozmik ışınlar ile doğal olarak ışınlanmış olan jeolojik veya arkeolojik örneklerde geçmişten günümüze kadar geçen sürede biriken toplam radyasyon dozu ile örneklerin bir yılda yuttuğu doz olan yıllık dozun (D_{top}) hesaplanması gerekmektedir. Bu hesaplamalarda incelenen örneğin geçmişten günümüze kadar doğada sabit bir hızla ışınladığı, ışınlam hızının ölçülebilir olduğu varsayımı yapılmaktadır. Tuzaklanan elektronların sayısının ise soğurulan doz miktarının bir ölçüsü olduğu bilinmektedir. Örneğin jeolojik yaşı,

$$T = \frac{JD}{D_{top}} \quad (3.2.3.1)$$

bağıntısından bulunur (Ikeya, 1993). Burada T örneğin yaşını, JD jeolojik örneğin oluşumundan günümüze kadar geçen sürede aldığı toplam doğal radyasyon dozunu ve D_{top} ise örneğin bir yılda aldığı doz değerini göstermektedir.

Kayaç ve minerallerin yapısında kararsız radyoaktif elementler bulunur. Bu elementlerin arasında çok uzun yarı ömre sahip olan Uranyum (^{238}U), Toryum (^{232}Th) ve Potasyum (^{40}K) radyoaktif izotopları da vardır. Bu kararsız radyoaktif izotoplar jeolojik zaman boyunca radyoaktif bozunmaya uğrarlar. Bu bozunma sürecinde α , β parçacıkları ve γ ışınları salmaktadırlar. Salınan α , β parçacıkları ve γ ışınları kristal yapıdaki bazı elektronları kopararak serbest hale getirmektedir. Kristal yapı içindeki safsızlıklar ve bozukluklar ise bu serbest elektronları tuzaklarlar ve böylece ESR'ye duyarlı paramanyetik merkezler oluşmaktadır (Ikeya, 1993; Engin, 1996; Ulusoy, 1995; Anbar, 2006).

Jeolojik ve arkeolojik örneklerde gözlenen bu tür paramanyetik merkezler, ESR yöntemi ile bu alanda tarihlendirme yapılabilmesine olanak sağlamıştır. ESR

yöntemi ile gözlenen spektrumlarda sinyal şiddeti tuzaklanan elektron sayısının bir ölçüsüdür. Tuzaklanan elektron sayısı ise jeolojik ya da arkeolojik örneğin içindeki kararsız radyoaktif elementlerin bozunması ile oluşan ışınlama orantılıdır.

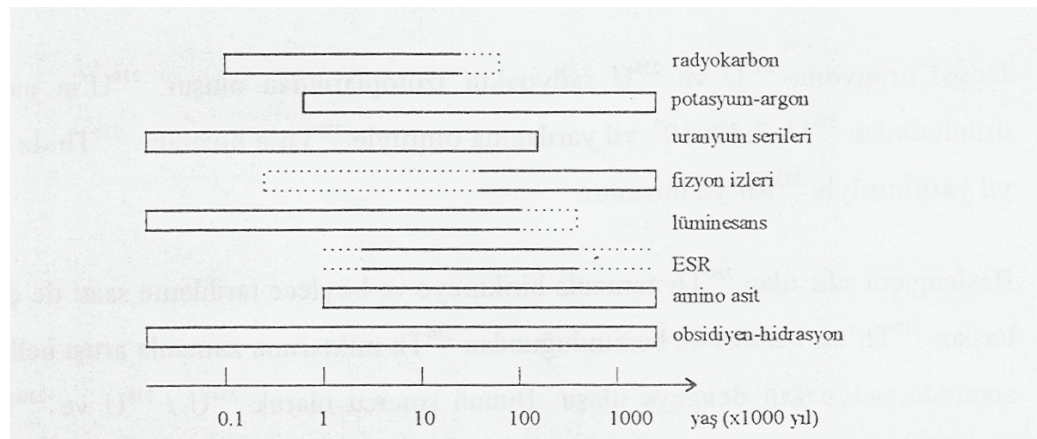
Bu orantıdan yola çıkarak jeolojik, arkeolojik kayaç ya da mineralin oluşmuş olduğu tarihten bugüne, radyoaktif bozunmayla oluşan enerji dozu hakkında bilgi edinilebilir. Elde edilen dozun zamana dönüştürülmesi bize örneğin jeolojik yaşını verecektir.

ESR spektroskopisinin tarihlendirme yöntemi olarak jeolojik ya da arkeolojik maddelere uygulanması 1970'li yıllardan sonra başlamıştır. Günümüzde jeolojik ya da arkeolojik örneklerin yaş tayini, Termolüminesans (TL), Fizyon İzleri (Fission Track, FT) ve Optik Uyarmalı Luminesans yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Maddenin manyetik ve yapısal özellikleri hakkında da bilgi veren ESR spektroskopisinin, diğer tarihleme yöntemlerinin arasına girmesi bu alanda yapılan çalışmalara oldukça büyük katkı sağlamıştır (Akdeniz, 1991).

ESR sinyal şiddeti, tuzaklanmış elektron sayısının bir ölçüsüdür. Bu durumda elektronların tuzaklardan ayrılması ile tuzaklanan elektron sayısı azalacak ve ESR sinyal şiddeti düşecektir. O halde, tuzaklanmış elektron sayısı, bu tuzakların boşalmasına neden olan herhangi sıfırlayıcı bir olaydan bugüne geçen zamana ve ışınlama doz hızına bağlıdır. Sıfırlayıcı olaylar yeniden kristallenme, ısınma, optik beyazlanma, mekanik beyazlanma ya da tavlama ve asit ya da asitik su ile yıkanma olarak sınıflanabilir (Ulusoy, 1995).

- a) Yeniden Kristallenme: Karbonat, kabuk, mercan, kemik ve mineraller belli bir T (jeolojik yaş) yaşında iken, ESR spektroskopisi ile incelenebilen jeolojik örneklerdir. Bu örnekler herhangi bir nedenden dolayı yeniden kristalleşmeye başladığında ESR spektroskopine duyarsız hale gelirler. Yeniden kristalleşme bu tür örnekler için sıfırlayıcı bir olaydır.
- b) Isınma: Kuvars, feldspar gibi mineraller de ise dolu tuzakların boşaltılması ısı tavlama işlemiyle gerçekleşmektedir. Isıl tavlama işlemi de bu tip örnekler için sıfırlayıcı bir olaydır.

- c) Optik Beyazlanma: Bazı sedimentlerin, karanlıktan çıkartılıp gün ışığına maruz kaldığında ESR sinyal şiddetleri zayıflamaktadır ve kısa bir zaman sonrasında yok olmaktadır. Bu durumda gün ışığı da sıfırlayıcı bir olaydır.
- d) Mekanik Beyazlanma ya da Tavlanma: Çiftlenimsiz elektron içeren katıda oluşan şekilsel bozukluklar atomların katı içinde yer değiştirmesine neden olmaktadır. Bu yer değiştirmeler de tuzakların boşalmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla kum ve sediment oluşumuna neden olan buzul ve fay hareketleri de bu örnekler için sıfırlayıcı bir etkidir.
- e) Asit ya da Asitik Su ile Yıkanma: Bir mineralin yüzeyinde mekanik etkiler ya da α ışınlarıyla oluşturulan kusurlar, yüzeyin asit ya da asitik su ile yıkanmasıyla giderilebilir. Bu durumda mineralin doğal yollarla yıkanması da sıfırlayıcı bir olay olarak karşımıza çıkar.



Şekil 3.3 Tarihlendirme yöntemleri için yaş sınırları. Gerçek sınırlar örneğin bulunduğu koşullara bağlı olarak değişebilir (Aitken, 1990).

Jeolojik ya da arkeolojik örneklerin ESR Spektroskopisi ile tarihlendirme çalışmalarında genellikle doz ekleme yöntemi kullanılmaktadır (Ikeya,1993).Tez çalışmasına konu olan kabuk örnekleri de doz ekleme yöntemi kullanılarak tarihlendirildi. Yukarıda anlatılan tarihlendirme yöntemleri için ulaşılabilen yaş sınırları şekil (3.3)'te gösterilmiştir.

3.2.3.1 Doz Ekleme Yöntemi

ESR sinyal şiddeti çiftlenimsiz elektron yoğunluğu diğer bir deyişle serbest radikal sayısı ile orantılı olup, bu sinyal şiddetinin doza göre ölçeklendirilmesi gerekmektedir. Böylece jeolojik örneğin en son kristalleşmeden günümüze kadar geçen sürede aldığı toplam radyasyon doz değeri belirlenmektedir. Örneğin gelecekteki çiftlenimsiz elektron yoğunluğu bilindiğinde şimdiki çiftlenimsiz elektron sayısı kullanılarak geçen zaman hesaplanabilmektedir. Doğal bir örneği gelecekteki kusur yoğunluğuna ulaştırmak için yapılması gereken iş, örneği yapay olarak laboratuvar ortamında ışınlamaktır (Zeller, Levy ve Mattern 1967). O halde, seçilen örnek ^{60}Co ya da ^{137}Cs gama kaynakları ile yapay olarak ışınladığı zaman, ^{60}Co ya da ^{137}Cs kaynaklarından gelen γ -ışınları, şimdiki kusur yoğunluğunu gelecekteki durumuna götüren bir zaman makinesi görevi yapacaktır. Bu yöntemle “doz ekleme yöntemi” denir (Ikeya, 1993).

ESR sinyal şiddeti, yapay ışınlamayla soğurulan D dozunun fonksiyonu ile artacaktır. $D \propto$ yapay ışınlama doz hızı olup $t \propto$ ışınlama süresi kadar ışınladığında soğurulan doz $D = D \cdot t$ olacaktır. Böylece, ED, eşdeğer doz, ESR sinyal şiddetinin artışından yola çıkarak hesaplanabilmektedir. Burada ED ile sinyal şiddeti arasındaki ilişki doğrusal ise,

$$I(D) = I_0 \left(1 + \frac{D}{ED} \right) \quad (3.2.3.1.1)$$

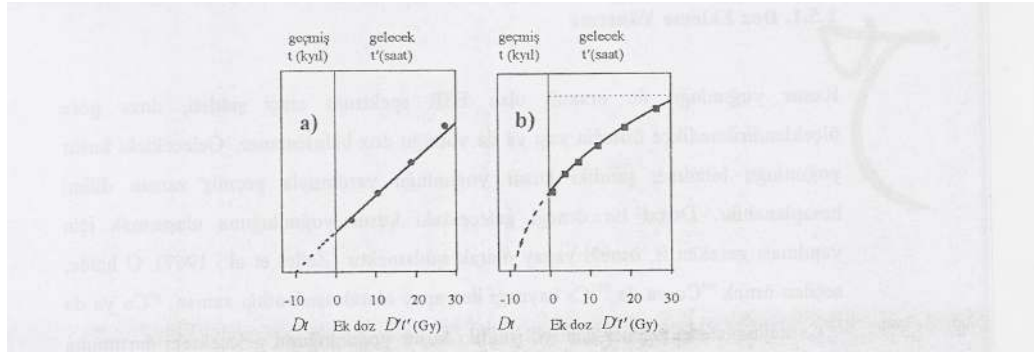
ifadesinden yararlanılmaktadır. Burada I_0 ışınlamadan önce, $I(D)$ ise ışınlamadan sonra elde edilen ESR sinyal şiddetidir. ED ile sinyal şiddeti arasındaki ilişki doğrusal değil ise bu durumda ESR sinyal şiddetinin davranışı,

$$I(D) = I_d (1 - e^{-(D+ED)/D_d}) \quad (3.2.3.1.2)$$

ifadesiyle tanımlanabilir. Burada I_d doyum durumundaki ESR sinyal şiddeti değeri ve D_d de bu değere karşı gelen yapay ışınlama dozudur.

Deneysel olarak elde edilen ESR sinyal şiddeti değerlerinin doza göre değişimi, en küçük kare benzetişim yöntemi ile yukarıda verilen fonksiyonlardan biri ya da

başka bir matematiksel fonksiyonla belirlenebilir. Bu şekilde elde edilen eğrilere büyüme eğrileri (doz-cevap eğrileri) denir (Şekil 3.4). Elde edilen eğrinin geriye ekstrapolasyonu ile x eksenini kestiği nokta bulunur ve bu nokta ED değerini vermektedir. Eğer yıllık doz (doz hızı) biliniyorsa (3.4) eşitliğinden yararlanılarak örneğin jeolojik yaşı bulunur.



Şekil 3.4 Doz ekleme yöntemiyle elde edilen büyüme eğrileri (Ikeya, 1993) a) doğrusal b) üstel bağımlılık .

BÖLÜM DÖRT

BURDUR GÖLÜ OLUŞUMU

Oluşması genellikle tektonik, volkanik v.b. olaylara bağlı olan, toprakla çevrili, derin ve geniş tuzlu veya tuzsuz durgun su örtüsüne göl denir. Göllerin büyüklükleri, derinlikleri ve kimyasal özellikleri farklıdır. Göllerin oluşumu, beslenme şartları ve sularının kimyasal yapıları değişik coğrafi faktörlere bağlıdır. Göllerin su sıcaklığı ve tuzluluk oranları genellikle enleme bağlanabilir. Çoğunlukla Ekvator'dan kutuplara doğru gidildikçe göl sularının tuzluluğu ve sıcaklığında azalma gözlenmektedir.



Şekil 4.1 Burdur Gölü

Göl sularının tuzluluk oranları birbirinden farklıdır. Göl suyunu dışarı boşaltıyorsa hem açık havzadır, hem de suları tatlıdır. Eğridir, Beyşehir, Manyas, Ulubat Gölleri tatlı su göllerindendir. Suyunu dışarıya boşaltamayan göller hem acıdır (tuzlu), hem de kapalı havzadır. Tuz, Burdur, Acıgöl ise acı su gölleridir. Volkanik bölgelerden geçen akarsuların beslediği göllerin suyu sodalı olur. Van Gölü de sodalı suya sahip göllere örnektir.

Burdur Gölü çevresi, jeolojik tarihçesi ve depremselliği ile Güneybatı-Anadolu'nun en ilginç ve en önemli yörelerinden birini oluşturmaktadır. Yöredeki son yüzyıl içerisindeki sismik etkinlik, dolayısıyla yerleşim yerlerinin güvenilirlik değerlendirilmesi ve Burdur'un bölgeler arası geçiş yerinde bulunması Burdur ve çevresinin hem jeolojik hem de jeopolitik anlamda konumunu ön plana çıkarmıştır (Görmüş, Yağmurlu, Şentürk, Uysal, 2005).

Burdur Gölü, Söğüt Dağı ile Sulu Dere Yayla dağ kütleleri arasında kuzeydoğu – güneybatı doğrultusunda uzanan oluk şeklindeki tektonik çöküntünün sularla dolması ile oluşmuştur. Gölün batı kesimi boyunca uzanan fay hattı nedeniyle bu kısımda kıyı çizgisi çok dardır. Bu dar bölgelerde göl birden derinleşir.

Gölün güney ve kuzeyinde ise alüvyonların birikmesi ile sazlarla kaplı delta oluşumu başlamıştır. Kapalı bir havuzda yer alan gölün akıntısı yoktur. Göl suyu oldukça tuzlu olup ülkemizin en derin göllerinden biridir. Derinlik bazı yerlerde 100 metreyi buluyor. Göl su seviyesinin son yıllardaki aşırı düşüşüne, gölü besleyen dere ve çaylar üzerinde yapılan barajlar ve son yıllardaki bölgede yaşanan aşırı kuraklığın neden olduğu sanılmaktadır. Ayrıca gölün altından geçen Burdur fayının kırık hattı da göl suyunun seviyesindeki değişime neden olmaktadır.

Burdur Gölü'nün çok eski çökelleri Burdur fay hattı ile yukarıya yükselen dağlar üzerinde kalmışlardır. Yaklaşık 300 metrelik bir yükselmenin ne kadar bir sürede gerçekleştiği tartışılabilir. Bu kayalar üste doğru traverten ve volkanik malzemelerle ardışıklı gelişmiştir. Travertenlerin fazlalığı, karasallaşma ve su kaynakları ile ilgili gelişimi göstermektedir. Volkanik malzemeler de önce göle dolmuş, daha sonra kara ortamında püskürmelerle sahaya yerleşmişlerdir (Görmüş, Yağmurlu, Şentürk ve Uysal, 2005).

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL KESİM

5.1 İncelenen Örnekler

Bu çalışmaya konu olan gölssel mollusk ailesinin aragonit yapıdaki Gastropoda kavkuları (göl kabukları), Çanakkale-Onsekiz Mart Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Sevinç Kapan Yeşilyurt ve arkadaşları tarafından Burdur gölü çevresinden temin edilmiştir. Tez çalışmasına konu olan kabuk örnekleri göl su seviyesinden yaklaşık olarak 40-50 metre yükseklikte ve gölden de yaklaşık olarak 1,5 km uzaklıktaki bir noktadan temin edilmişlerdir. Çalışmalarda kullanılan kabuklar şekil (5.1)'de gösterilmiştir. Örneklerin hazırlanması, karakterizasyonu ve ESR tekniği ile tarihlendirilmesi aşağıdaki bölümlerde anlatılacaktır.



Şekil 5.1 Burdur Gölü çevresinden toplanan aragonit yapıdaki göl kabukları.

5.2 Örneklerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan kabuk örnekleri öncelikle porselen havanda aşırı bir mekaniksel kuvvet uygulanmadan öğütüldü. Daha sonra örnekler elekten geçirilerek 91-154 µm tanecik büyüklüğünde toz örnekler haline getirildi. Bu aşamada mekanik etki ile oluşabilecek radikallerin ortadan kaldırılması için toz halindeki örnek % 0,5'lik seyreltik asetik asit (CH_3COOH) çözeltisi ile birkaç dakika süreyle çalkalandı (Engin, Güven ve Köksal, 1999). Burada asetik asit çözeltisi ile yıkama işlemi sırasında asitin, karbonat yapıyı çözebileceği düşüncesi ile seyreltik asit ile yıkama işlemi kısa tutuldu ve bu yıkama işleminin ardından örnekler saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Tez çalışması kapsamındaki bütün tekniklerde bu kurutulan toz örnekler kullanılmıştır.

ESR tekniği ile tarihlendirilmesi yapılacak kabuk örneklerini daha yakından tanıyabilmek için örneklerin karakterizasyonu ile ilgili bir dizi deneysel çalışma yapıldı. Bunun için Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD), Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) teknikleri kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan bu teknikler ile ilgili temel bilgiler verilmiştir.

5.3 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

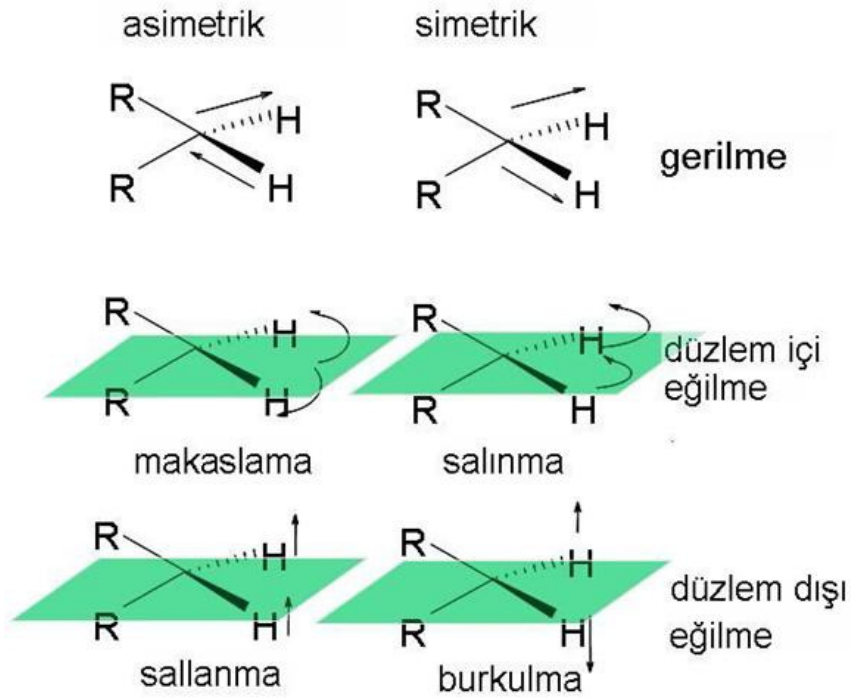
Elektromanyetik spektrumun dalgaboyu 0,75 µm ile 1000 µm arasında kalan bölgesine infrared bölgesi adı verilir. Infrared bölgesini, yakın (0,75 µm-2,5µm), orta (2,5µm-15µm) ve uzak (15µm-1000µm) infrared olarak üçe ayırabiliriz. Infrared soğurma spektroskopisine titreşim spektroskopisi de diyebiliriz. Bunun sebebi, infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmasıdır. Çünkü infrared ışıması mor ötesi ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilmektedir.

Spektroskopik yöntemlerde ışıma şiddeti, frekansın ya da dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FTIR' da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışıması bir dalga

boyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur.

Bir molekülün infrared ışımasını soğurabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak, bir soğurma söz konusu olmaktadır.

Moleküllerin hareketleri, titreşim ve dönme hareketleri olarak sınıflandırılmaktadır. Dönme hareketi, asimetric bir molekülde, moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesiyle dipol momentte bir değişiklik olmasıdır.

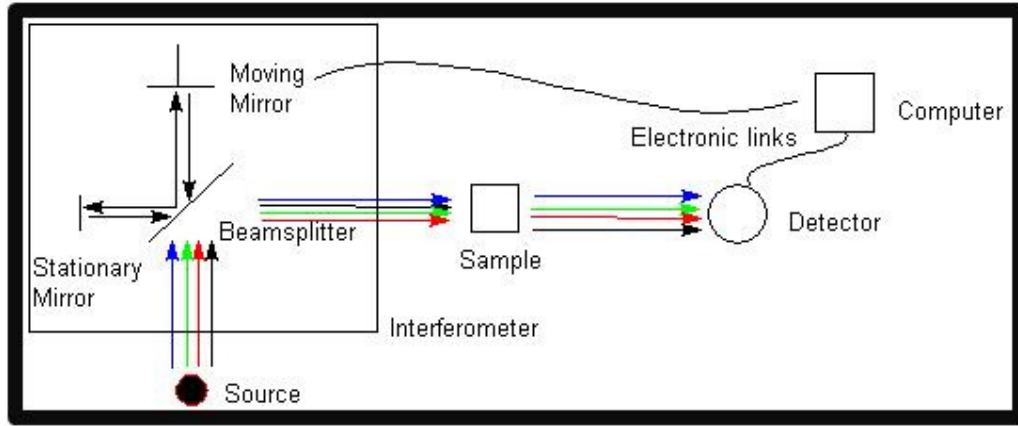


Şekil 5.2 Molekül titreşim hareketleri (<http://biyokure.org/>, 2011).

Titreşim hareketleri ise, gerilim ve eğilme titreşimleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağların simetrik ya da asimetric gerilmesi

sonucunda (bağ uzaması ya da kısalması) ortaya çıkar. Eğilme titreşimleri ise, yana sallanma, makaslama, bükülme ve öne arkaya sallanma olarak dörde ayrılabilir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu biçime göre örnek hazırlama işlemi farklıdır.



Şekil 5.3 FTIR cihazının şematik gösterimi

Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ya da yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamakla birlikte diğer spektroskopik yöntemleri destekleyici olarak kullanılmaktadır.



Şekil 5.4 Fourier Dönüştümlü Infrared Spektrofotometresi.

IR spektrumunda $3600-1200\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölgeye fonksiyonel grup bölgesi denir. $1200-600\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölgeye ise parmak izi bölgesi denmektedir ve bu bölge küçük yapısal değişiklikleri vermektedir. Infrared (IR) atlası olarak bilinen ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer adlığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan bir spektrumla bu atlasdaki spektrumlar karşılaştırılmalıdır (DEÜ, Kimya Bölümü Laboratuvar Föyü, 2011).

5.3. 1 Infrared spektrumları için örneklerin Hazırlanması ve Spektrum Alınması



Şekil 5.5 Örneklerin DEÜ Kimya Bölümü FTIR Laboratuvarı'nda hazırlanması.

Toz halindeki kabuk örneklerimizin spektrumlarının alınabilmesi için bağlayıcı potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf tabletler haline getirilmeleri gerekmektedir. KBr'ün infrared bölgesinde soğurumu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr ve örneklerimizin nem içermemesi gerekmektedir. Çünkü içerdiği suyun geniş bir soğurma bandı vardır. Bu bantlar ya incelenen örneğin bantlarını örtebilir ya da sıklıkla yanlış değerlendirmelere yol açabilir. FTIR spektroskopisi ile örneğin incelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü FTIR Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Alınan spektrumlar IR atlaslarıyla karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

5.4 X-Işınları Kırınımı (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan atomik yapıya sahiptir. Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek ya da yapısal parametreleri tayin etmek için x-ışını kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Bu tekniğin kullanılması, temelde iki nedenden dolayıdır;

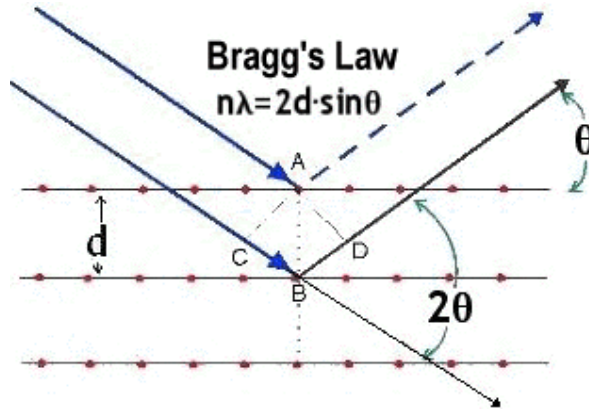
- 1) X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar.
- 2) X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.

Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafe ise 0,15-0,4 nm arasındadır. Bu mesafe 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X-ışınlarının elektromanyetik spektrum dalga boyuna karşılık gelir.

Yansımadan önce ve yansıdıktan sonra aynı fazda olan X-ışınları yapıcı bir girişime uğrayarak aydınlık noktaları oluşturur. Kristallerde x-ışınlarının kırınımı

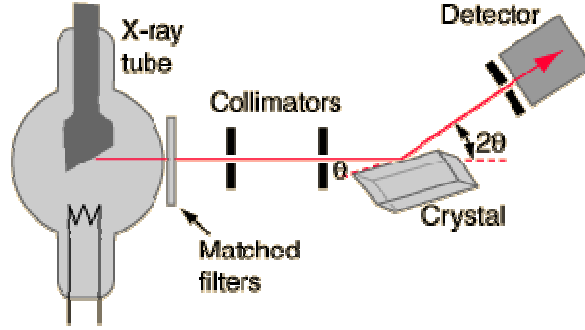
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.4.1)$$

biçimindeki Bragg yasası ile verilir. Bir kristal örgüde Bragg kırınım yasasının şematik gösterimi şekil (5.6)'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Bragg Kırınım Yasası'nın şematik gösterimi.

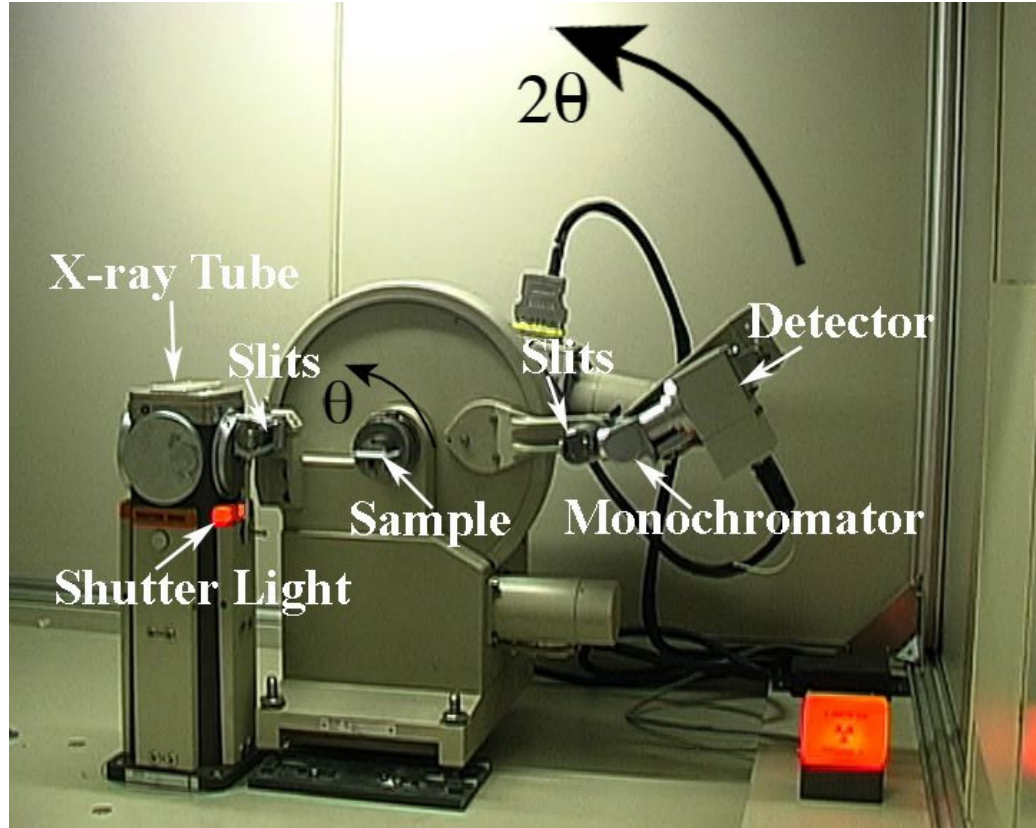
X-ışınları kristalin üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğurulur ve elektron salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar bir X-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışınları fotonları yayar. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar, toplanarak ölçülebilir ve X-ışını şiddeti oluştururlar.



Şekil 5.7 X-ışını kırınımının şematik gösterimi

Modern X-ışını cihazlarında, kristal örgüde kırınımına uğrayan x-ışınlarının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek dedektörler bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınımına uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Elde edilen piklerin 2θ değerleri ya da bu kırınım açısına karşılık gelen d (kristalin iki paralel düzlemi arasındaki mesafe) değerleri kullanılarak XRD atlaslarından örneğin kristal yapısı belirlenebilmektedir (Jenkins ve Snyder, 1996). X- Işını tüpünden çıkan x-ışınlarının bir kristaldeki kırınımı şekil 5.7’de şematik olarak gösterilmiştir.

Bu çalışmada tavlınmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlınmış Burdur Gölü kabuk örneklerinin XRD kırınım desenlerine bakılarak örneğin kristal yapısı ve bu yapının tavlama sıcaklığına bağlı değişimi takip edilmiştir. Çalışmada tavlınmamış örneklerle birlikte 50°C , 100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 300°C , 350°C , 400°C , 450°C , 550°C , 600°C ve 800°C ’de 15 dakikalık sürelerle tavlınmış toz halindeki kabuk örneklerinin deneysel XRD kırınım desenleri çizdirilmiştir. XRD ölçümleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü XRD Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir. Alınan kırınım desenleri XRD atlasları yardımıyla yorumlanmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. (Albuquerque, 2009).



Şekil 5.8 X-Işını Kırınımı Spektrometresi.

5.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz; sıcaklık değişimlerine bağlı olarak numune özelliklerindeki değişimin analiz edilmesidir. Numune özellikleri olarak; termodinamik (ısı, sıcaklık, entalpi, kütle, hacim vb.), malzeme özellikleri (sertlik young modülü, hassasiyet), kimyasal bileşimi ya da yapısı ifade edilmektedir.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ağırlığın numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de ağırlık değişimini gösterir. Bu eğrilere Diferansiyel Termal Gravimetrik (DTG) eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda ağırlığın ya da % ağırlığın zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla

ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur.

TGA eğrilerinde adımları oluşturan kütle kaybına sebep olan birçok farklı neden olabilir. Örneğin: uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması vb. hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma; organik bileşikler, Heterojen kimyasal reaksiyonlar, Ferromanyetik malzemelerde; sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerin değişimi gibi (DEU, Kimya Bölümü Laboratuvar Föyü, 2011).



Şekil 5.9 Termal Gravimetrik Analiz Cihazı.

Tez çalışması kapsamında TGA ölçümleri Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü TGA Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Diamond TG/DTA model TGA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TGA ölçümlerinde kabuk örnekleri azot gazı ortamında 30°C' den başlayıp 1000°C' ye kadar 10°C/ dk'lık ısıtma hızı ile ısıtılmışlardır. Örnekler için TGA'nın birinci türev eğrisi olan DTG eğrisi de çizdirilmiştir.

5.6 Tarihlendirmesi Yapılacak olan Aragonit Kristali

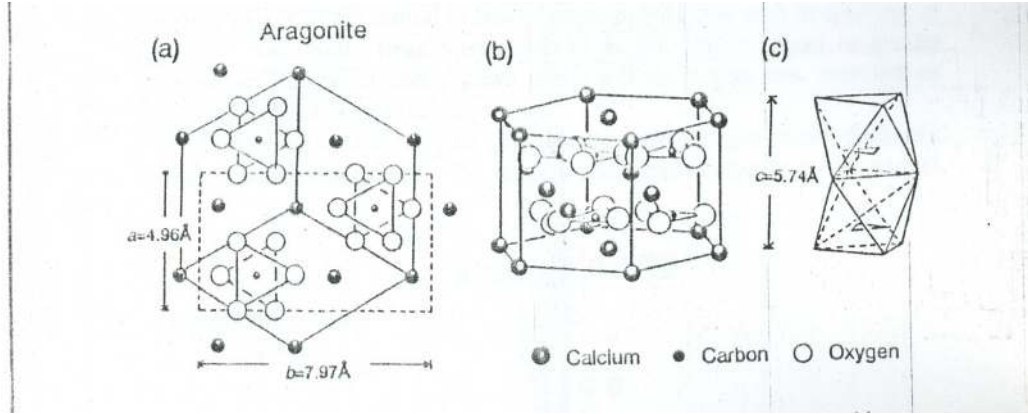
Karbonatlar, doğada aragonit, kalsit ve dolomit gibi yapıca birbirine benzeyen üç ana grupta bulunmaktadır. Kalsit grubu, karbonat iyonu (CO_3^{-2}) ile iki değerli katyonların (Ca^{+2}) bir araya gelmesi sonucunda oluşmaktadır. Kalsiyum karbonat minerali çok nadir serbest halde bulunur ve insan vücudunda, günlük hayatta kullanılan çok fazla yapının içinde bol miktarda bulunmaktadır (Anbar, 2006).

Kalsiyum karbonatın asıl kaynağı kireçtaşıdır. Kimyasal formülü CaCO_3 'dür. Kalsiyum karbonat ağırlıkça %56 Kalsiyum Oksit (CaO) ve %44 Karbondioksit (CO_2) 'den oluşmaktadır. Kireçtaşı doğal bir oluşum olduğundan içinde az miktarda magnezyum, demir, sitrik asit ve alüminyum gibi maddelere rastlanır (Engin,1996).

Aragonit minerali doğada kalsit kadar yaygın bulunmamaktadır. Yüzeğe yakın kesimlerde oluşan düşük sıcaklıklı yataklardan itibaren jips (CaSO_4) bantları ile birlikte oluşur. Maden yataklarının oksidasyon sınırlarında malahit ve smitsonit gibi ikincil minerallerle birlikte; değişik metamorfik ve sedimanter kayalarda oluşabilir.

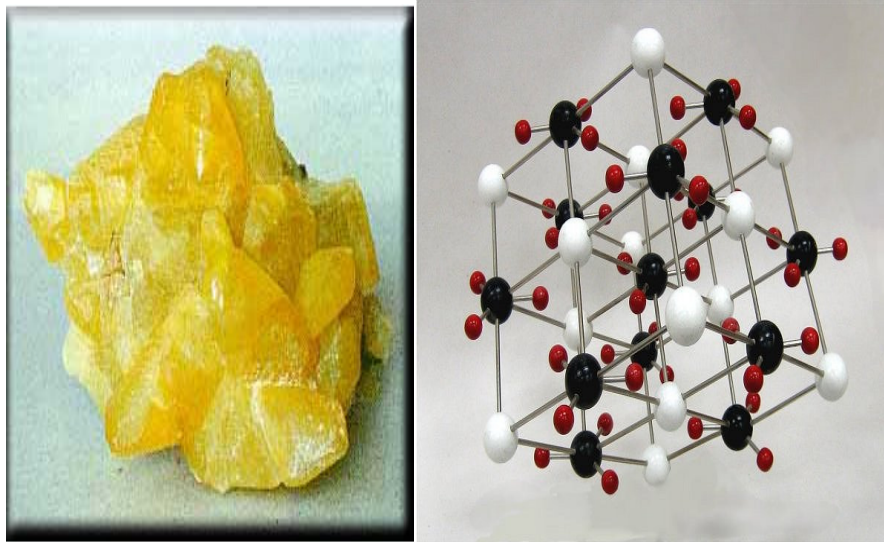


Şekil 5.10 Aragonit Kristali



Şekil 5.11 Aragonitin kristal yapısı

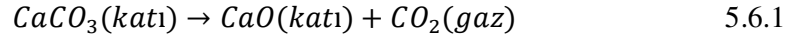
Aragonit minerali ısıtılarak 400°C 'den itibaren yapısal faz değişimi ile farklı bir formu olan kalsit mineraline dönüşmektedir (White, Szabo, Carkner ve Chasteen, 1978; Lipmann, 1973; Engin, 2006; Low ve Zeira, 1972).



Şekil 5.12 Kalsit Kristali-Kalsitin kristal modeli.

Kalsit minerali ise, doğada yaygın şekilde görülen minerallerdir. Karbonatlı sedimanter kayalar yani kireçtaşlarının ve metamorfik kayaların yani mermerlerin ana bileşenidirler. Kalsit mineraline karbonatitlerde ve hidrotermal damarlarda sıklıkla rastlanır. Bunların dışında, granitlerde bulunan feldspat ve piroksenlerin bozunmasıyla ortaya çıkar. Sarkıt, dikit ve travertenlerinde ana bileşeni yine kalsit

mineralidir. Kalsit minerali ısıtıldığında, yüksek sıcaklıklara gelindiğinde kimyasal bir reaksiyon ile yapısı bozulur ve aşağıda verilen tepkimeye göre CO₂ çıkışı gözlenir (White ve diğer., 1978; Lipmann, 1973; Low ve Zeira, 1972).



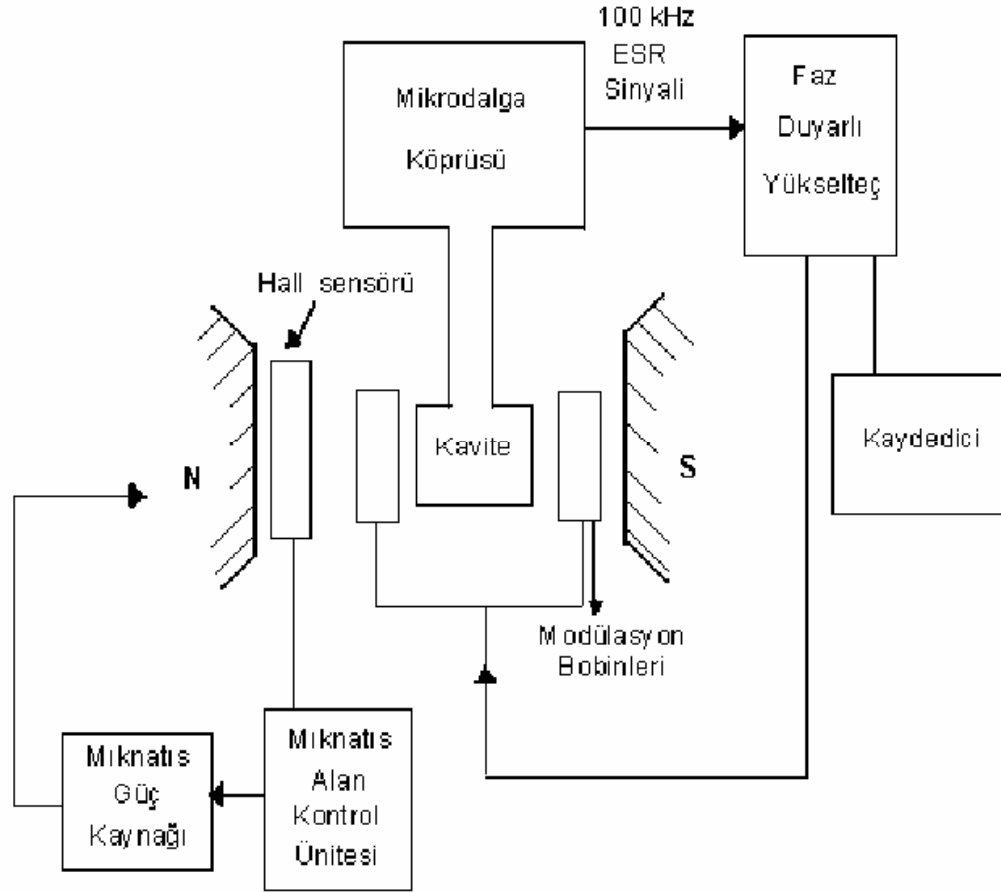
5.7 Örneklerin Işınlanması

Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile yaş tayini yapılabilmesi için örneğin öncelikle yapay olarak laboratuvar koşullarında ışınlaması gerekmektedir. Bu çalışmada Doz Ekleme Yöntemi (Ikeya, 1993; Ulusoy, 1995; Engin, 1996) kullanılarak tarihlendirme çalışması yapılmış olup, örnekler γ -ışınlarıyla normal ortam koşullarında ışınladı. Yapay ışınlama işlemleri, TAEK-Sarayköy'de bulunan 0,698 kGy/saat doz hızına sahip ⁶⁰Co gama kaynağı ile gerçekleştirildi. Örneklerin soğurmuş olduğu doz miktarları, ışınlama sürelerine göre belirlendi. Örnekler, 0,025-10 kGy doz aralığında 14 farklı doz değerini alacak biçimde ışınladı. Bütün ışınlama çalışmaları normal ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. Doğal (laboratuvar ortamında ışınlanmamış) örnekler ve ışınlanan örnekler pyrex ESR tüplerine konarak ESR spektrometresiyle ölçüm alınmak üzere hazırlandı.

5.8 ESR Spektrometresi ve Özellikleri

Şekil 5.13'te görüldüğü gibi bir ESR spektrometresi, Mikrodalga (MD) kaynağı, örnek kavitesi, kristal algıç, dalga kılavuzu, elektromıknatıs, kaydedici ve modülasyon bobinlerinden oluşmaktadır. Spektrometrede MD kaynağı olarak frekansı sabit genliği değişebilen, mikrodalga üretebilen klaystron kullanılmaktadır. Klaystrondan çıkan mikrodalga, dalga kılavuzundan örnek kavitesine gönderilir. Örnek kavitesinin yan yüzlerinde modülasyon bobinleri bulunmaktadır. Burada örnek kavitesi yardımıyla gelen MD enerjisi örnek üzerinde yoğunlaştırılmaktadır. Örnek kavitesi de, homojen ve değeri lineer olarak değişebilen dış manyetik alan oluşturmakta olan elektromıknatısın kutuplarının arasındadır. Örnekten yansıyan mikrodalga; dalga kılavuzundan MD gücünü doğru akıma dönüştürmeye yarayan kristal algıca gönderilip algılama işlemi gerçekleştirilir. Burada örneğin mikrodalga

enerjisini soğurmasını gözlemek, manyetik alanı yavaş yavaş değiştirip kristal algıçla kristal akımının gözlenmesiyle mümkündür.



Şekil 5.13 X-Band ESR Spektrometresinin şematik gösterimi.

Dolayısıyla manyetik alan taranarak rezonans alan değerine yaklaşıldığında örnek MD enerjisini soğuracak ve rezonans kavitesinden yansıyacak mikrodalga gücü de azalacaktır. Sonuç olarak kristal algıç akımının rezonansa yaklaşıldıkça azaldığı ve rezonans değerinde sıfırlandığı görülür. Statik manyetik alan ise modülasyon bobinleri ile modüle edilmekte ve spektrum soğurma eğrisinin birinci türevi olarak çizdirilmektedir (Apaydın,1996).

Bu çalışmada ESR deneylerinde, Bruker e-scan model, X- bant ESR spektrometresi kullanılmıştır. Bu spektrometre ile alınan spektrumlar Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümündeki Bruker EMX-131- X-Bant ESR

spektrometresi ile aynı koşullarda ve daha geniş manyetik alan tarama aralıklarında da tekrarlandı.



Şekil 5.14 ESR deney çalışmalarının gerçekleştirildiği e-scan ESR spektrometresi.

Bu çalışmada kaydedilen ESR spektrumları için spektrometre çalışma koşulları parametreleri Tablo 5.3’de verilmektedir.

Örnek spektrumlarındaki sinyallere karşılık gelen spektroskopik yarıma çarpanı (g-faktör) değerlerini hesaplamak için standart olarak $g=2,0036$ olan DPPH (α , α -Diphenyl- β -Picrylhydrazyl) standardı kullanılmıştır.

ESR spektrumları alınacak olan örnekler pyrex ESR tüplerine yerleştirildi. Bütün ölçümler için 150 mg’lık toz örnekler kullanıldı. Tüm ESR ölçümleri oda sıcaklığında örnekler havaya açık olacak biçimde gerçekleştirildi. Çalışmalar süresince alınan ESR spektrumlarının sinyal çizgilerinin tepeden tepeye çizgi genişlikleri soğurulan dozla ve zamanla hemen hemen değişmez kaldığından, çalışmalarda sinyal şiddeti olarak sinyalin tepeden tepeye yüksekliği alındı. Deneyde ESR şiddet değerleri keyfi birimler (k.b.) cinsinden ölçülmüştür.

Tablo 5.3 ESR Spektrumlarının gözlenmiş olduğu deneysel koşullar.

Manyetik Alan	: 349 mT
Manyetik Alan Tarama Aralığı	: 3,5 mT, 100 mT, 400 mT
Modülasyon Alanı Genliği	: 0,2 mT
Modülasyon Alanı Frekansı	: 86 kHz
Tarama Zamanı	: 10,49 saniye
Zaman Değişmezi	: 0.2 saniye
Mikrodalga Gücü	: 1 mW
Algıç Kazancı	: $2,52 \times 10^2$
Mikrodalga Frekansı	: 9,81 GHz

5.9 Doz Hızı Ölçümü

Bir örneğin soğurmuş olduğu toplam jeolojik dozu (JD), örneğin içinde ve çevresinde bulunan radyoaktif safsızlıklar tarafından yayınlanan γ -ışınları ve kısa erişimli α ve β parçacıkları yoluyla oluşmaktadır. JD büyüklüğüne kaç yılda ulaşıldığını, yani örneğin T yaşını bulmak için, incelenen örneğin bir yıl boyunca soğurduğu doz miktarının bilinmesi gerekmektedir.

Toplam yıllık doz, iç doz hızı ve dış doz hızı olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bölümde iç ve dış dozların belirlenebilmesi için kullanılan deneysel yöntemler anlatılmıştır.

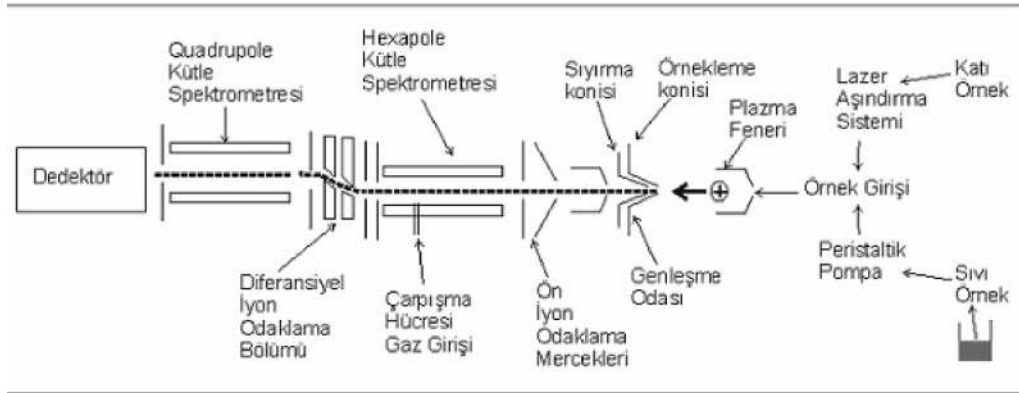
İç doz hızı ($D_{iç}$) örnek içinde; dış doz hızı ($D_{dış}$) ise örnek çevresinde bulunan ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K elementlerinden (radyonüklitlerden) kaynaklanmaktadır. D_{koz} kozmik doz hızı ise, kozmik ışınlar nedeniyle oluşur ve dış doz hızına eklenir (Grün, 1989).

Doz hızı, örneğin içindeki yarı ömrü uzun olan ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K (K_2O içindeki) radyoaktif elementlerinin miktarına bağlı olarak değişir. Bu çalışmada, Burdur gölü kabukları ile bu kabukların etrafını çevreleyen sediment örneklerindeki ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K radyoizotoplarının miktarları İndüktif-Eşleşmiş-Plazma-Kütle-Spektrometri (ICP-MS) yöntemi ile belirlenmiştir. Aşağıda bu yöntemle ilgili bilgiler verilmiştir.

5.9.1 İndüktif-Eşleşmiş-Plazma-Kütle-Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS, 1980'lerin başından beri pek çok element için doğruluk, kesinlik, yüksek duyarlılık ve seçiciliğiyle önemli bir tekniktir.

İndüktif-Eşleşmiş-Plazma-Kütle-Spektrometresi'nde iyonlaşma odasında oluşturulmuş olan hareketli iyonlar, elektrikle yüklenmiş plakalara uygulanan potansiyel fark altında hızlandırılıp kütle ayırıcısına gönderilmektedir. Kütle ayırıcısına gelen iyonlar kütle/yük (m/q) oranlarına göre ayrılmaktadır. İyonların pek çoğu tek yüklü olduğundan oran doğrudan iyonun kütlesine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.15 ICP-MS sistemi şematik gösterimi.

Cihazın ICP bölümü standart bir hamlaç içermektedir ve kuvarstan yapılmıştır. Hamlacın içinden yüksek saflıkta argon gazı gönderilmektedir. Bu gaz hamlacı çevreleyen dört sarımlı bakır bir bobinle yaratılan radyo frekansıyla (RF) elektromanyetik olarak indüklemektedir. Bu şekilde argon gaz plazması oluşmaktadır. Daha sonra örnek sıvı ya da katı aerosol biçimindeki hamlaç içine

püskürtülmektedir. Örnek içindeki (varsa) sıvı bileşen yüksek sıcaklık altında buharlaştırılıp, katı parçacıklar eriyerek elementer bileşenlerine ayrılmaktadır. Elementer dış yörüngelerinden de bir ya da iki elektron kaybederek iyonize olmaktadır. Cihazın bu hamlaçtan sonraki kısmı ise örnekleyici ve sıyırıcı koni bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu konilerde örnek geçişine izin veren 1mm çapta olan birer delik bulunmaktadır. Burada sıyırıcı koninin görevi sadece ölçümde gerekli olan miktarda örneği ölçüm odasına almaktır. Kalan bölümü de vakum sistemiyle ortamdan uzaklaştırmaktadır. Ölçüm odasının sıyırıcı koni tarafında iyon mercekları diğer tarafta ise dedektör bulunmaktadır. Bu bileşenlerin arasında da dört kutuplu (kuadropol) kütle saptırıcı bulunmaktadır. Ölçüm odasına alınan örnekler negatif bir basınç altında dedektöre doğru ilerlemektedir. Burada iyon mercekları görevi ise iyonize hale gelen elementlerin kütle saptırıcısına yönlendirilmesidir. Kütle saptırıcısı birbirine paralel olarak yerleştirilmiş olan, yatak konumundaki dört tane çubuktan meydana gelmektedir. Çubuklara gerilim uygulanıp iyonize olan elementin kütle ayırıcı merkez hattıyla dedektöre yönlendirilmesi sağlanmaktadır. Kuadropol kütle spektrometresi ile alınan spektrumlar, örnek içindeki elementlere karşı gelen izotop pikleridir. Bu spektrumlar ile numunedeki elementlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Miktar tayininde ise analiz iyon sayımının iç standart iyon sayımına oranı ile derişim arasındaki kalibrasyon eğrisine bakılır (Anbar, 2006).

5.9.2 Örnekte Bulunan Radyoaktif Safsızlıkların Miktarlarının Belirlenmesi

ICP-MS yöntemi ile Burdur gölü kabukları ve bu kabukların etrafını çevreleyen sediment için ölçülen ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K miktarları Tablo 5.4' te verilmiştir.

Radyoaktif safsızlıkların yayınlamış oldukları α , β ve γ ışınlarının D_α , D_β ve D_γ yıllık dozları hesaplanırken Bell (Bell, 1976) verileri kullanılmıştır. Bu veriler Tablo 5.5 'de verilmiştir (Aitken ve Nambi, 1986)

Tablo 5.4 Burdur Gölü kabukları ve bu kabukların etrafını çevreleyen sediment örneklerindeki uzun yarı ömürlü radyoaktif safsızlıkların miktarları. Ölçümleri ICP-MS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Radyoaktif Safsızlık	Safsızlık Miktarı	
	Göl Kabuğu	Sediment
^{238}U (ppm)	0,13	0,18
^{232}Th (ppm)	0,27	0,04
K_2O (%)	0,12	0,01

Tablo 5.5 1 ppm radyoaktif safsızlıkta miktar başına α , β ve γ ışınlarının yıllık doz değerleri (Nambi ve Aitken, 1986).

	Alfa (mGy/yıl)	Beta (mGy/yıl)	Gama (mGy/yıl)
Toryum Serileri			
(1ppm Toryum için)			
Toron kaybı yok	0,739	0,0286	0,0521
%100 Toron kaybı	0,310	0,0108	0,0203
Uranyum Serileri			
(1ppm Uranyum için)			
Radon kaybı yok	2,781	0,147	0,1136
%100 Radon kaybı	1,261	0,0613	0,0042
Doğal Potasyum			
%1 K_2O	-	0,676	0,202

Bu çalışmada yapılan doz hızı hesaplarında, ^{232}Th radyoaktif çekirdeğinin bozunumu sonucu Toron ve ^{238}U radyoaktif çekirdeği bozunumu sonucunda ise Radon gazı kaybının olmadığı dolayısı ile radyoaktif denge halinin olduğu varsayılmıştır. Yapılan doz hızı hesaplarında α ışınları için zayıflama sabitinin $k=0,05$ olduğu varsayılmıştır (Ulusoy, 2004; Lyons ve Brennan, 1991).

5.9.3 İç Doz Hızı (D_{ic})

Örneğin içinde bulunan ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktif elementlerinin yayınladığı α , β , γ ışınlarının örneği etkilemesi örneğin çevresindeki sediment içinde bulunan ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktif elementlerinin yayınladığı α , β , γ ışınlarından farklı olarak gerçekleşmektedir. Bu çalışmada kullanılan aragonit yapıdaki göl kabuklarının kalınlıkları yaklaşık olarak 0,5 mm olup, oldukça incedir. Dolayısıyla örneğin içindeki radyoaktif elementlerden yayınlanan α ışınlarının menzilleri ($\sim 25\mu\text{m}$) çok küçük olduğundan enerjilerinin tamamını örneğin içinde kaybedecekleri varsayılabilir. Fakat, kabuk örnekleri içerisindeki radyoaktif elementlerden yayınlanan β ışınlarının menzilleri ($\sim 1-2$ mm) kabuğun kalınlığı ile kıyaslanabilir büyüklükte olduğu için β ışınlarının enerjilerinin ancak bir kısmını örnek içinde kaybedecekleri varsayılabilir. Bunun için β dozları hesaplanırken belli bir zayıflama faktörü etkisinin hesaba katılması gerekmektedir. Kabuk örneklerinin kalınlığı ile β ışınlarından kaynaklanan doz değeri aşağıdaki bağıntı ile

$$D_{\beta} = D_{\beta_0} e^{-\mu x} \quad (5.9.3.1)$$

hesaplanabilir. Burada D_{β_0} zayıflama faktörü hesaba katılmadan bulunan β doz hızını, D_{β} zayıflama faktörü dikkate alındığında hesaplanan β doz hızını, μ lineer soğurma katsayısını ve x de örneğin kalınlığını göstermektedir. Bu çalışmada aragonit yapıdaki kabuk örnekleri için kütle soğurma katsayısı $\mu=0,154 \text{ cm}^2/\text{mg}$ alınıp bu değer lineer soğurma katsayısına çevrilmiş ve örnek kalınlığı da 0,5 mm olarak alınıp (5.9.3.1) eşitliği ile β ışınım dozu hesaplanmıştır (Grün, 1989; Ikeya, 1993; Yokoyama, Nguyen, Quaegebeur ve Poupeau, 1982).

γ ışınlarının menzillerinin (~ 30 cm) çok büyük olması nedeniyle örnek içinden geçerken birim hacimde oluşturacakları radikal sayısı diğer bir deyişle kaybedecekleri enerji çok küçük olacağından, iç doz hızı hesabı yapılırken γ ışınlarının iç doz hızına katkıları ihmal edilmiştir (Engin, 2006).

ICP-MS tekniği ile ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K miktarları belirlenmiş olan kabuk örnekleri için iç doz hızı, Tablo 5.5 'te bulunan veriler yardımıyla hesaplandı. Tabloda bulunan veriler 1 ppm ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K başına yıllık doz miktarıydı, buradan kabuk örneklerindeki radyoaktif safsızlık miktarları için D_α ve D_β değerleri hesaplandı, D_β değerlerine yukarıda belirtilen zayıflama faktörü de çarpan olarak eklendi. Buna göre ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktif elementlerinden kaynaklanan iç doz hızı değerleri;

$$D_U = kD_{\alpha U} + D_{\beta U} \quad (5.9.3.2)$$

$$D_{Th} = kD_{\alpha Th} + D_{\beta Th} \quad (5.9.3.3)$$

$$D_K = D_{\beta K} \quad (5.9.3.4)$$

olmak üzere ;

$$D_{iç} = D_U + D_{Th} + D_K \quad (5.9.3.5)$$

bağıntılarından hesaplandı.

5.9.4 Dış Doz Hızı ($D_{dış}$)

Tarihlendirme çalışması yapılmak üzere seçilmiş olan kabuk örneklerini çevreleyen sedimentin (toprağın) içerdiği ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K miktarları da ICP-MS yöntemi ile ölçülen bu uzun yarı ömürlü radyoaktif safsızlıkların miktarları ve Tablo 5.5'deki veriler kullanılarak kabuk örnekleri için yıllık dış doz değeri hesaplandı.

Dış doz hızı hesabı yapılırken de iç doz hızı hesabında olduğu gibi α , β ve γ ışınlarının menzilleri göz önüne alınmalıdır. α ışınlarının menzilleri çok kısa olduğu için örneğe ulaşmadan enerjilerinin tamamını kaybedeceklerdir. Dolayısıyla

dış doz hızı hesaplarımızda α ışınlarından gelen katkı hesaba katılmamıştır. β ışınları ise iç doz hızında olduğu gibi enerjilerinin yalnızca bir kısmını örneğe aktararak serbest radikal oluşturmaktadırlar, dolayısıyla burada da β ışınları için (5.9.3.1) eşitliğindeki üstel zayıflama faktörü hesaba katılmıştır. Sedimentten gelen γ ışınlarının menzillerinin yaklaşık 30 cm civarında olması nedeniyle, gama ışınlarının örneğe tamamen ulaşarak örneği etkilediği varsayılmıştır. O halde ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K radyonüklitlerinden yayınlanan β ve γ ışınları için dış doz hızı değerleri;

$$D_U = D_{\beta U} + D_{\gamma U} \quad (5.9.4.1)$$

$$D_{Th} = D_{\beta Th} + D_{\gamma Th} \quad (5.9.4.2)$$

$$D_K = D_{\beta K} + D_{\gamma K} \quad (5.9.4.3)$$

olmak üzere;

$$D_{dış} = D_U + D_{Th} + D_K \quad (5.9.4.4)$$

bağıntılarından hesaplanmıştır.

5.9.5 Kozmik Doz Hızı

Kaynağı kozmik ışınlar olan kozmik doz hızı, kutuplardan ekvatora doğru gidildikçe dünyanın manyetik alanından dolayı azalır. Deniz seviyesinde kozmik doz hızı yaklaşık olarak 0,28 mGy/yıl civarında iken, yükseklik arttıkça bu değer yükselmektedir (Grün, 1989; Prescott, Stephan, 1982; Prescott, Hutton, 1988). Bu çalışmada kozmik doz hızı örneklerin alındıkları yerin enlem ve boylam durumlarına göre yaklaşık 0,28 mGy/yıl olarak alınmıştır (Yokoyama ve diğer., 1982). Kozmik doz hızı dış doz hızı değerine ilave edilmiştir.

5.9.6 Doz Hızı İçin Nem Düzeltmesi

İç ve dış doz hızı hesabı yapılırken dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise sediment ve kabuk örneğinin nem miktarlarının soğurulan radyasyon dozunu

etkilemesidir. Bu aşamada göl kabukları için yaklaşık %3 ve sediment için yaklaşık %20 olarak tespit edilen nem miktarlarının iç ve dış doz hızı hesaplarına yansıtılması gerekmektedir. Bu hesaplar yapılırken α , β ve γ ışıınım doz değerleri için ayrı ayrı nem düzeltmelerinin yapılması gerekmektedir. α , β ve γ ışıınları için örneğin ve sedimentin nem yüzdelerine bağlı olarak doz hızını veren bağıntı;

$$D_{nem} = D_{kuru} \frac{1}{1 + H_{\alpha, \beta, \gamma} \frac{X}{100 - X}} \quad (5.9.6.1)$$

biçimindedir (McKeever, 1985).

Burada D_{kuru} nem oranı sıfır olan tamamen kuru örnekler için, D_{nem} ise belirli oranda nem içeren örneklerdeki doz hızını göstermektedir. Burada H bir katsayı olup α , β ve γ ışıınları için sırası ile $H_{\alpha}=1,5$, $H_{\beta}=1,25$ ve $H_{\gamma}=1,14$ değerlerini almaktadır. (McKeever, 1985; Grün, 1989; Ikeya, 1993). Yukarıdaki bağıntıda bulunan X ise, göl kabuğu ya da kabuğun etrafını çevreleyen sediment için ölçülen nem yüzdesini (miktarını) göstermektedir.

5.9.7 Toplam doz Hızı

Burdur Gölü kabuk örnekleri için toplam doz hızı yani yıllık doz, hesaplanan iç ve dış doz hızlarının toplamı olarak,

$$D_{top} = D_{iç} + D_{dış} \quad (5.9.7.1)$$

biçiminde verilir.

BÖLÜM ALTI

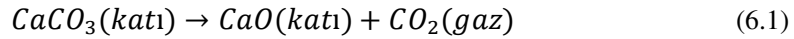
DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde Burdur gölü çevresinden alınan göl kabukları için FTIR, XRD, TGA ve ESR teknikleri ile elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

6.1 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) Deney Sonuçları

Laboratuvar ortamında ısıtılmamış ve ısıtılardan geçirilmemiş (tavlammamış) doğal göl kabuklarının şekil (6.1.a)'da verilen FTIR spektrumuna bakıldığında 699 ve 712 cm^{-1} değerlerinde ikili bir soğurma bandı görülmektedir (Şekil 6.1.a). Bu bant kalsiyum karbonat mineralinde (CaCO_3) sıklıkla görülen ve CO_3^{2-} iyonunun düzlem içi bükülme (ν_4) titreşimine karşılık gelen banttır (Ponnusamy, 2012; Adler ve Kerr, 1962). 860 cm^{-1} değerinde görülen bir diğer soğurma bandı ise CO_3^{2-} iyonunun düzlem dışı bükülme (ν_2) titreşimine karşılık gelmektedir (Ponnusamy, 2012; Adler ve diğer., 1962). Bir diğer soğurma bandı da 1470 cm^{-1} değerinde gözlenmiş olup bu bant CO_3^{2-} iyonunun asimetric gerilme (ν_3) titreşimine karşılık gelmektedir (LeGeros ve diğer., 1970; Engin, 2006). Bu spektrumda diğer soğurma bantlarına göre daha zayıf şiddette olan ve 1082 cm^{-1} civarında gözlenen soğurma bandı ise kabuk örneklerinin aragonit yapıda olduğunu göstermektedir (Ponnusamy, 2012; Adler ve Kerr, 1962). Bu bant CO_3^{2-} iyonunun simetric gerilme (ν_1) titreşimine karşılık gelmekte ve kalsit yapılarda gözlenmemektedir, sadece aragonit yapılarda gözlenebilmektedir (Ponnusamy, 2012; Macedo, Valerio, Lima, 1999; Kikuchi ve Matarrese, 1960). Ayrıca 1789 cm^{-1} değerinde görülen diğer bir soğurma bandı da ($\nu_1+\nu_4$) titreşim hareketlerine karşılık gelmekte ve bu bantta aragonit yapıyı karakterize etmektedir (Ponnusamy, 2012). Isıtılardan geçirilmemiş (tavlammamış) ve ısıtılmamış doğal göl kabukları için elde edilen FTIR spektrumu örneklerinin kalsit mineralinin diğer bir biçimi olan aragonit yapıda olduklarını göstermiştir. Ayrıca 2522 cm^{-1} civarında gözlenen soğurma bandıda CaCO_3 mineralinden kaynaklanmaktadır (Ponnusamy, 2012; Macedo ve diğer., 1999; Kikuchi ve diğer., 1960).

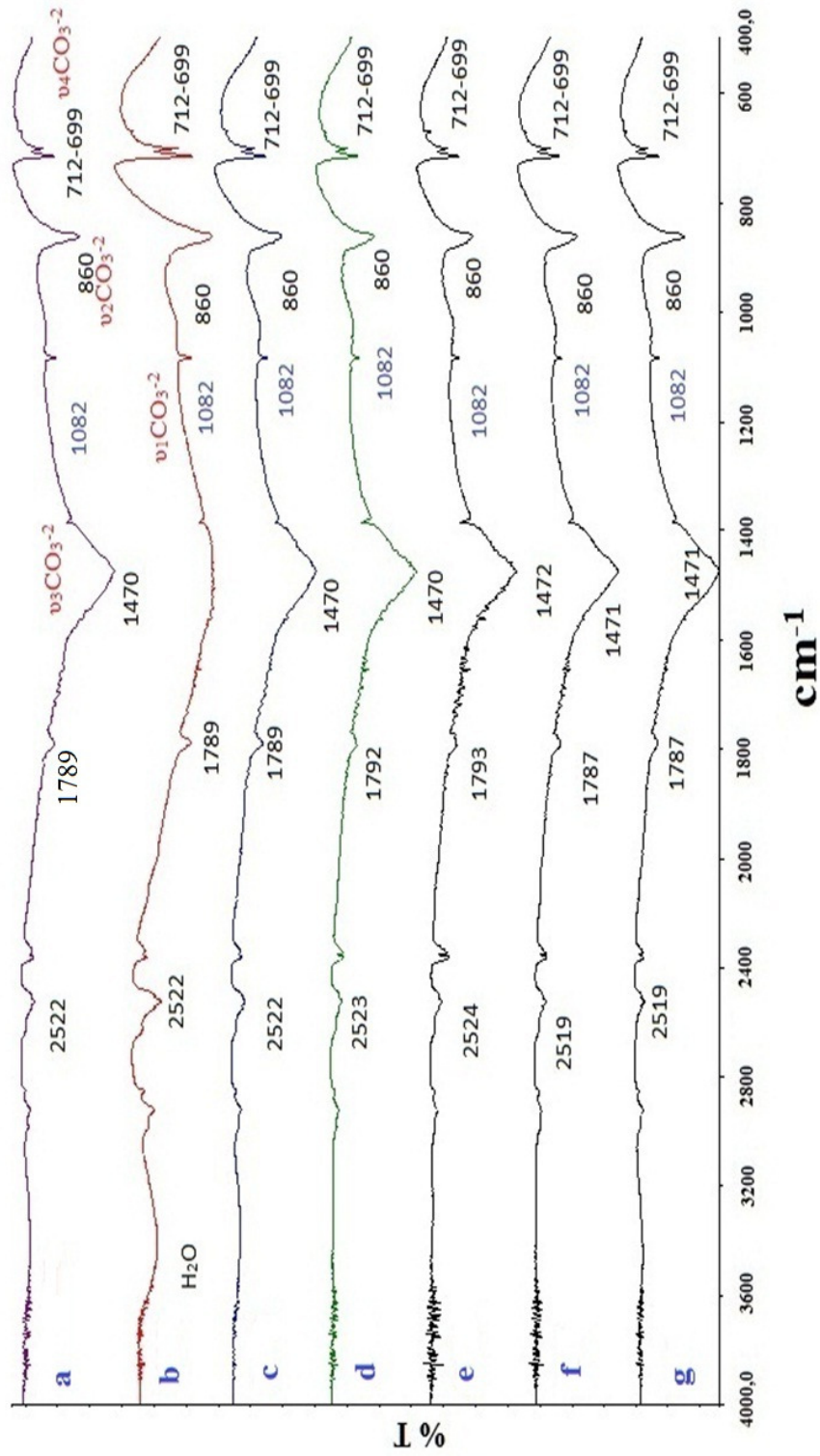
Daha sonra kabuk örnekleri oda sıcaklığından 800°C 'ye kadar 50 °C'lik adımlarla her sıcaklık değerinde 15 dakika süreyle tavlınmıştır. Örneklerin ısıtma sıcaklığına bağlı FTIR spektrumlarına bakıldığında yaklaşık 400°C' ye kadar olan sıcaklıklarda soğurma bantlarının genel görünümünde ve konumlarında dikkate değer bir değişme olmamıştır. Şekil (6. 2. j)'de görüldüğü gibi, 400 °C 'den sonra ise örneklerin aragonit yapıda olduklarını gösteren 1082 cm⁻¹ soğurma bandının yok olduğu ve 699-712 cm⁻¹' değerinde bulunan ikili soğurma bant yapısının tekli soğurma bandı yapısına dönüştüğü görülmektedir. Buradan aragonit yapının yok olduğu diğer bir deyişle yapısal faz geçişinin olduğu görülmektedir. Geride kalan soğurma bantlarının da tamamen CaCO₃ (kalsit) yapıyı karakterize eden bantlar olduğu görülmektedir (Ponnusamy, 2012; Adler ve Kerr, 1962). 800°C'de örneğin FTIR spektrumuna bakıldığında soğurma bantlarının konum ve biçimlerinin tamamen değiştiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta 3624 cm⁻¹ civarında gözlenen keskin bant OH⁻ iyonuna ait soğurma bandına karşılık gelmektedir (Albuquerque, 2009; Vance ve Mallard, 1979; Michel, Ildefonse ve Morin, 1996). 876cm⁻¹ ve 2532 cm⁻¹ civarındaki bantlar da CaO yapıya ait soğurma bantlarıdır (Albuquerque, 2009). Buna göre göl kabuklarının FTIR spektrumlarının sıcaklıkla değişimine bakıldığında kalsit (CaCO₃) mineralinin ısıtıldığında aşağıdaki tepkimeye göre CaO'e dönüştüğü söylenebilir.



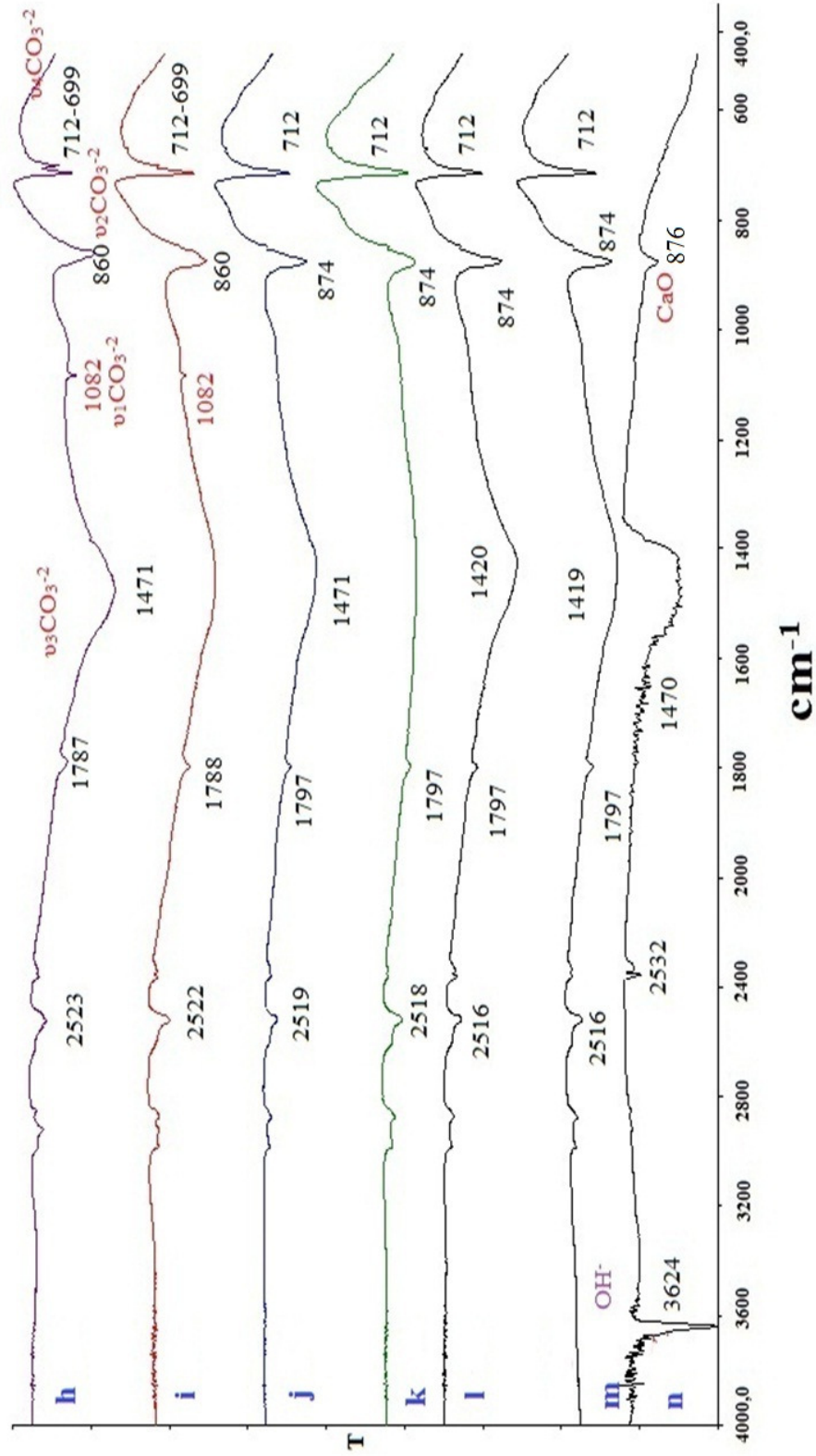
Ayrıca 800°C'den daha düşük sıcaklıklarda 1787-1797 ve 2516-2524 cm⁻¹ aralıklarında gözlenen soğurma bantları da CaCO₃ yapılarda CO₃⁻² iyonlarına ait soğurma bantlarıdır (Narasimhulu, 2000; Miller ve Wilkens, 1952). Bu sonuçlar kalsit mineralinde ısıll yolla olabilecek yapısal faz değişiminin FTIR spektroskopisi ile gözlenebileceğini göstermiştir.

Tablo 6.1 Isıtılmamış ve ısıtılmış kabuk örneklerinin FTIR spektrumlarında gözlenen soğurma bantlar.

Oda Sıcaklığı (°C)	400-700°C	800 °C	Mineral Adı
699 cm ⁻¹	-	-	Aragonit
712 cm ⁻¹	712 cm ⁻¹	-	Aragonit
860 cm ⁻¹	-	-	Aragonit
-	874 cm ⁻¹	874 cm ⁻¹	Kalsit
1082 cm ⁻¹	-	-	Aragonit
1470 cm ⁻¹	1470 cm ⁻¹	1470 cm ⁻¹	Kalsit
-	1797 cm ⁻¹	-	Kalsit
1787 cm ⁻¹	-	-	Aragonit
-	2519 cm ⁻¹	-	Kalsit
2522 cm ⁻¹	-	2532 cm ⁻¹	Aragonit
-	-	3624 cm ⁻¹	CaO Oluşumu
-	-		CaO oluşumu



Şekil 6.1 Göl kabukları için FTIR spektrumu a) Tavlınmamış b) 50 °C c) 100 °C d) 150 °C e) 200 °C f) 250 °C g) 300 °C sıcaklıklarında tavlanan örneklerin FTIR spektrumları



Şekil 6.2 Göl kabukları için FTIR spektrumu h) 350 °C i) 400 °C j) 450 °C k) 500 °C l) 550 °C m) 600 °C n) 800 °C sıcaklıklarında tavlanan örneklerin FTIR spektrumları

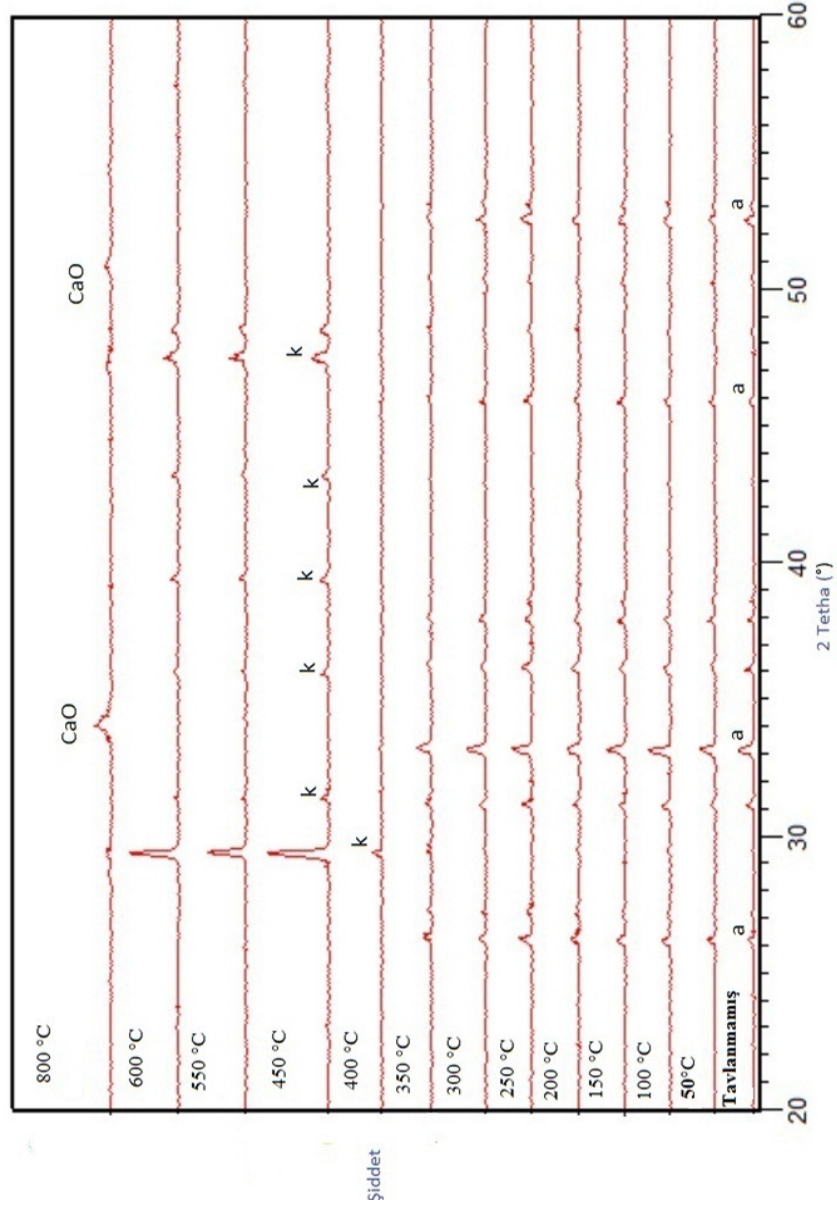
6.2 X-Işınları Kırınımı (XRD) Deney Sonuçları

Bu kesimde gama radyasyonu ile ısıtılmamış ve herhangi bir ısıtma işleminden geçirilmemiş doğal kabuk örnekleri ve 800°C' ye kadar 50°C' lik sıcaklık adımları ile ısıtılmış kabuk örneklerinin XRD spektrumları çizdirilmiştir. Örnekler her sıcaklık değerinde 15 dakika süre ile ısıtılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve ardından XRD spektrumları alınmıştır. Şekil 6.3'te görüldüğü gibi tavlanmamış örnek için ölçülen 2 θ değerlerine karşılık gelen d (3,40, 2,70, 2,36, 1,88 Å) değerlerinin aragonit yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür (Ziegelmann, 1999). Burada d değeri kristal örgüde kristalografik düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir. Daha sonra 800 °C' ye kadar farklı sıcaklık değerlerinde tavlanan örneklerin XRD spektrumlarına bakıldığında, 400°C' ye kadar olan sıcaklık değerlerinde gözlenen ve aragonit yapıya ait olan piklerin 400 °C ve üzerindeki sıcaklık değerlerinde ortadan kalktığı görülmektedir. 400°C' den itibaren gözlenen piklerin 2 θ değerlerine karşılık gelen d (3,39, 3,02, 2,83, 2,70, 2,28, 2,09 Å) değerlerinin ise kalsit yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür (Ziegelmann, 1999). Bu gözlemlere göre kabuk örneklerinde 400°C civarındaki ısıtma sıcaklığında yapısal faz geçişinin olduğu ve ortorombik yapıda olan aragonitin rombohedral yapıdaki kalsite dönüştüğü görülmektedir. En yüksek sıcaklık olan 800°C' deki spektruma bakıldığında ise kalsit yapıyı karakterize eden piklerinin ortadan kalktığını ve tamamen CaO yapıya ait kırınım piklerinin ortaya çıktığını görmekteyiz (Albuquerque, 2009). Böylece XRD tekniği kullanılarak da, (6.1) eşitliği ile verilen kimyasal dönüşümün gerçekleştiği gözlenmiştir.

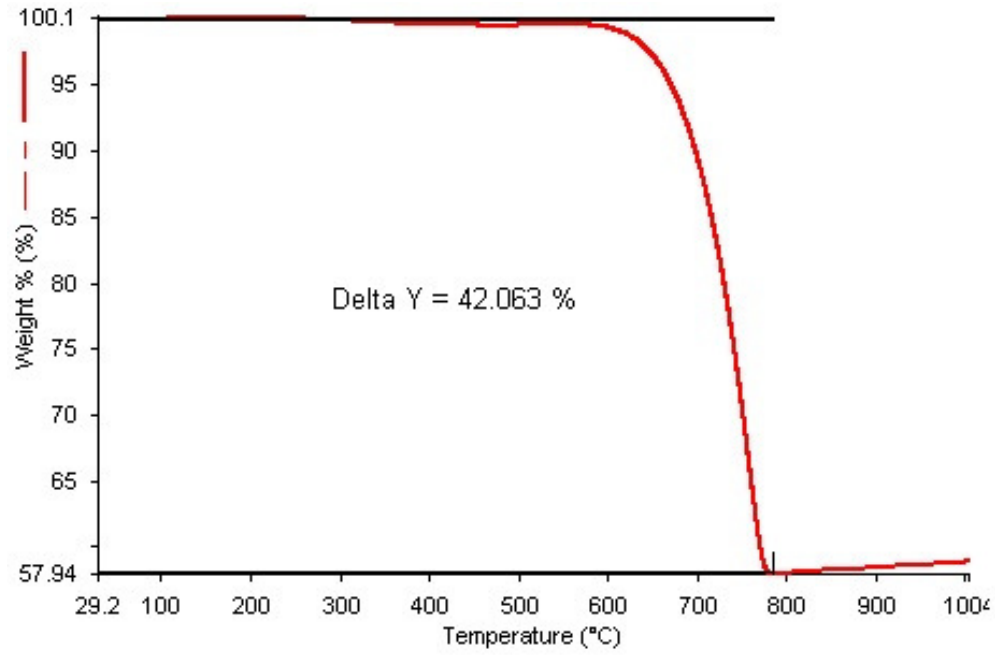
6.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Deney Sonuçları

Bu bölümde FTIR ve XRD yöntemleri ile kabuk örneklerinde gözlenen kimyasal ayrışma olayı termal gravimetrik analiz yöntemiyle de incelendi. Şekil 6.4' de Burdur gölü çevresinden alınan kabuk örneklerine ait termogram verilmiştir. Şekil 6.5' te ise bu eğrinin türevi olan Diferansiyel Termal Gravimetrik (DTG) analizine ait sonuçlar verilmektedir. Şekil 6.4' deki termograma bakıldığında göl kabuklarındaki ağırlık kaybının 650°C civarında başladığı ve 800°C' ye

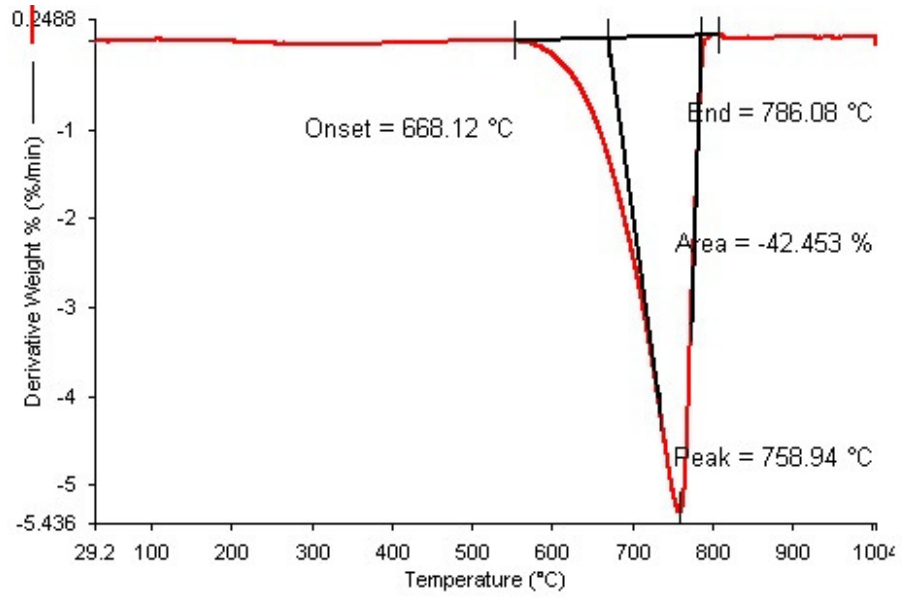
yaklaşıldığında ağırlık kaybının durduğu gözlenmiştir. Örneklerin DTG eğrisinden kabuklardaki kimyasal ayrışmanın tam olarak 668,12 °C’ de başlayıp 786,08 °C’ de sona erdiği görülmektedir. Yine aynı eğriden 6.1 eşitliğindeki kimyasal dönüşümün tamamlandığı sıcaklığın ise 758,94 °C olduğu görülmektedir.



Şekil 6.3 Burdur Gölü kabuklarının XRD spektrumları



Şekil 6.4 Burdur gölü kabukları için Termal Gravimetrik Analiz ölçümü sonucunda elde edilen termogram.



Şekil 6.5 Burdur gölü kabukları ini diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analiz eğrisi.

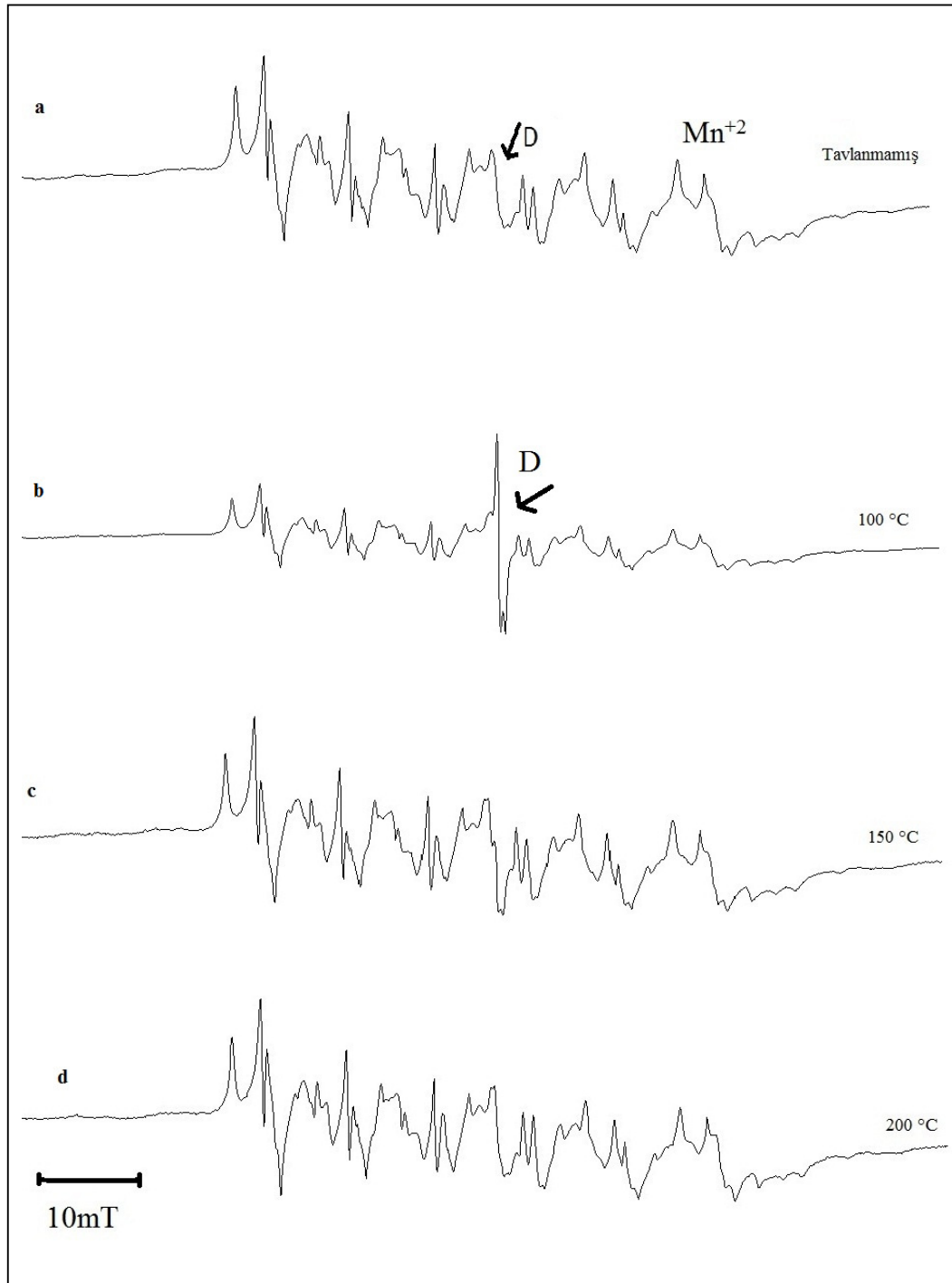
Isıtılma sonucu kabuk örneklerinden ayrılan organik veya inorganik kökenli safsızlıklar göz ardı edildiğinde, kütle kaybının (6.1) eşitliği gereğince ısıtma sonucunda kabuklardan ayrılan CO₂ gazından kaynaklandığını söyleyebiliriz (Engin, Demirtaş ve Eken, 2006). TGA ve DTG analizlerine göre bu gaz çıkışı ile, yaklaşık % 42'lik kütle kaybının olduğu gözlenmiştir. Görüldüğü gibi FTIR ve XRD teknikleri ile kabuk örneklerinde (6.1) eşitliğine göre gözlenen kimyasal ayrışmanın varlığı TGA ve DTG teknikleri ile de doğrulanmıştır.

6.4 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği ile Yapılan çalışmalar

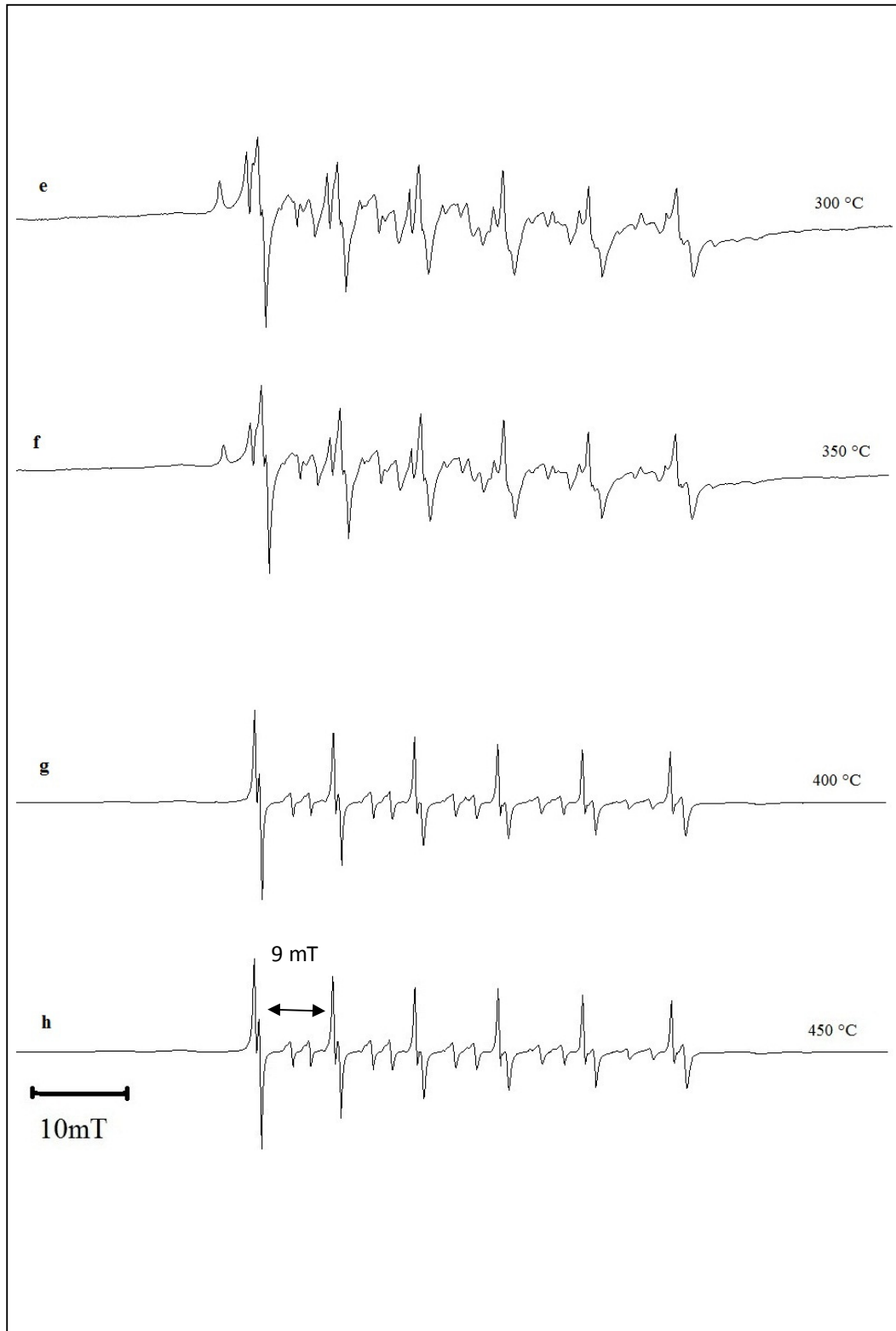
FTIR, XRD, TGA ve DTG yöntemleri ile yapılan çalışmaların benzeri ESR tekniği ile de tekrarlandı. Bunun için öncelikle ısıtılmamış ve herhangi bir ısıtma işleminden geçirilmemiş (tavlanmamış) olan toz halindeki kabuk örneklerinin oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Şekil 6.6 (a)'da tavlanmamış kabuk örnekleri için elde edilen ESR spektrumuna bakıldığında spektrumun temel olarak 6 tane ikili çizgiden oluştuğu görülmektedir. Bu sinyaller örnek içinde safsızlık olarak bulunan Mn²⁺ iyonlarından kaynaklanmaktadır (S=5/2; I=5/2) (Kikuchi ve Matarrese, 1960; Low ve Zeira, 1972). ESR spektrumunda bu altı adet ikili görünümdeki sinyalin tam ortasında spektroskopik yarıma çarpımı $g=2,0011$ civarında bulunan bir başka sinyal (D sinyali) daha vardır. Bu sinyalin örneğin yapısına girmiş olan radyoaktif safsızlıklardan ya da örneğin çevresindeki sediment içinde bulunan radyoaktif safsızlık atomlarından çıkan α , β ve γ radyasyonlarının örnekte CO₂⁻ şeklinde oluşturduğu paramanyetik merkezlerden kaynaklandığı bilinmektedir (Serway and Marshall, 1966; Serway and Marshall, 1967; Low ve Zeira, 1972; Ikeya, 1975; Ikeya, 1993; Engin, 2011). Daha sonra 4,75 kGy gama dozu alacak şekilde ısıtılmış kabuk örnekleri oda sıcaklığından itibaren 50 °C 'lik sıcaklık artışlarıyla 800 °C'ye kadar her sıcaklık değerinde 15 dakikalık sürelerle ısıtılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve ardından oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Bu spektrumlar şekil (6.6 a-l)'de gösterilmiştir. Bu koşullarda elde edilen ESR spektrumlarından görüleceği gibi, radyasyon etkisi ile oluşan D sinyalinin şiddetinin artan sıcaklıkla azalmaya başladığı ve 400 °C'de ise tamamen yok olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.7 (g)). 400 °C'de 15 dk süre ile ısıtılmış örnek tekrar 3 kGy gama dozu ile ısıtılıp

tekrar ESR spektrumu alındığında ısıtılmadan önceki sinyalin yine aynı manyetik alan değerinde olduğu gözlemlendi. Eğer bir ESR sinyali ısıtılma işlemi ile sıfırlanıp ısınlama işleminden sonra tekrar oluşuyorsa bu durum ESR sinyalinin inorganik kökenli bir sinyal olduğunu gösterir (Engin, 1996). Buradan da radyasyon etkisi ile oluşan ve spektroskopik yarılmaya $g=2,0011$ olur. D sinyalinin inorganik kökenli bir sinyal olduğunu söyleyebiliriz.

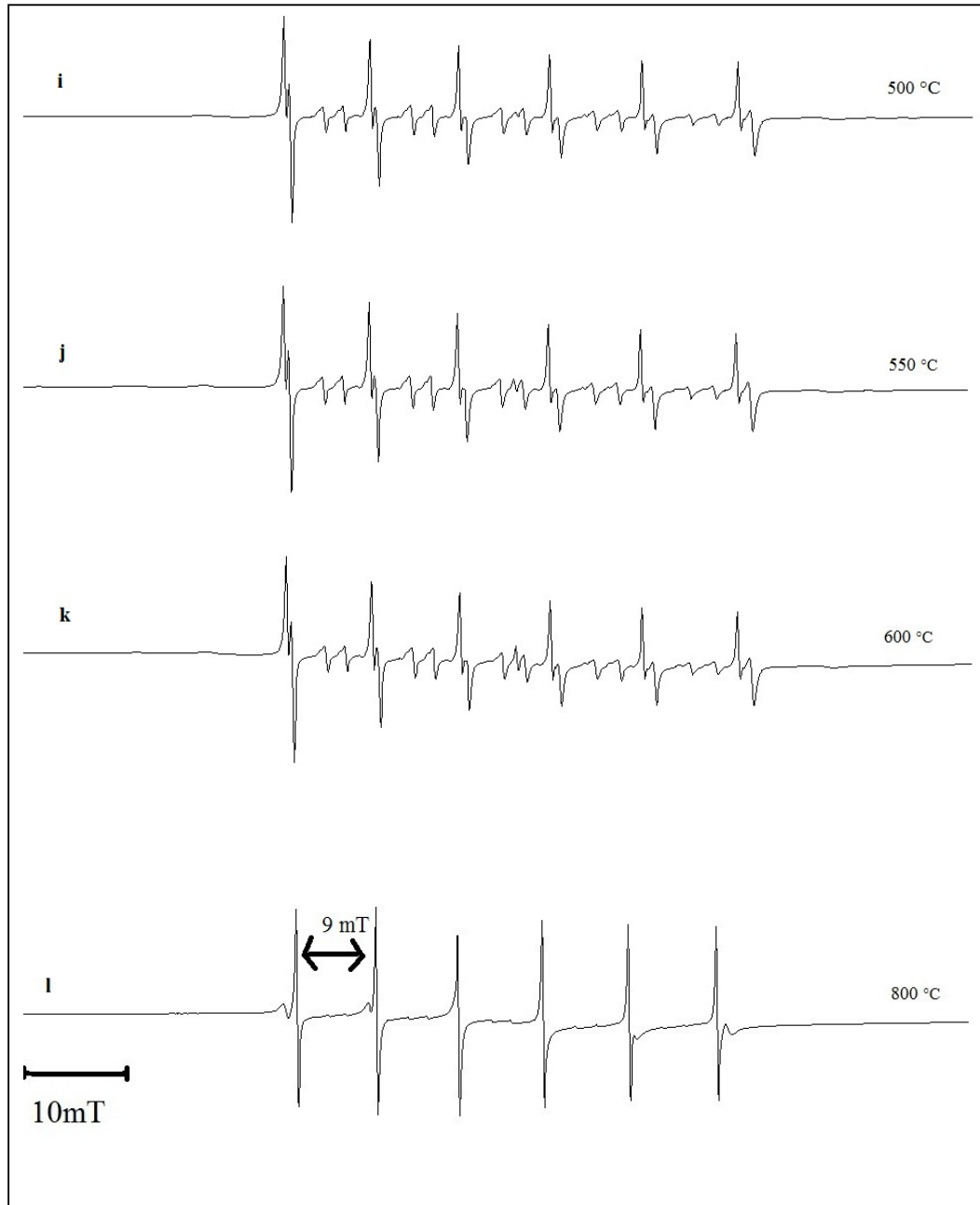
Artan sıcaklıkla birlikte 400°C civarına kadar Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan 6 tane ikili çizgi yapısının değişmediği 400°C 'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde Mn^{+2} iyonlarının altı adet ikili çizgi yapısının yavaş yavaş tekli çizgi yapısına dönüşmeye başladığı görülmüştür. En yüksek tavlama sıcaklığı olan 800°C 'de ise Mn^{+2} iyonlarının altı adet ikili çizgi yapısının tamamen altı adet tekli çizgi yapısına dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 6.8 (I)) Daha önceki FTIR, XRD, TGA ve DTG teknikleri ile elde edilen deneysel sonuçlardan da gözlemlendiği gibi ESR deneyleri ile de ısıtılma sonucunda göl kabuklarındaki yapısal faz geçişinin izlenebildiği, 400°C civarındaki sıcaklık değerlerinde Mn^{+2} iyonuna ait altı adet ikili spektrum yapısının bu yapısal faz değişimi sonucunda altı adet tekli spektrum yapısına doğru değişmeye başladığı görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi kabuk örnekleri ısıtılma işlemi sonucunda aragonit yapıdan (ortorombik) kalsit yapıya (rombohedral) dönüşmekte ve bu dönüşüm sürecinde Mn^{+2} iyonlarının örgü içerisindeki difüzyonları ile yerleri dolayısı ile kimyasal çevreleri de değişmektedir. Bu çalışmada Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan aşırı ince yapı sabiti yaklaşık $9,0 \text{ mT}$ olarak ölçülmüştür. 800°C sıcaklıkta ısıtılmış olan kabuk örneklerinin fiziksel görünümünün de değişim gösterdiği ve renklerinin çok daha beyaz, yapılarının ise daha yumuşak olduğu gözlemlendi. 800°C 'de elde edilen ESR spektrumunun (Şekil 6.8.I) sentetik CaO içerisine katılanmış Mn iyonlarının verdiği ESR spektrumuyla benzer olduğu gözlenmiştir (Gernie ve Vignaud, 1970). Bu durum 800°C 'ye gelindiğinde kabuk örneklerinin CaO fazına geçtiğini göstermiştir. Ca^{+2} iyonları CaCO_3 yapının her birim hücresinde manyetik olarak eşit konumlarda olmayabilir (Kikuchi et. al., 1960; Low ve Zeira, 1972; Barberis ve Cavlo, 1975). Mn^{+2} safsızlık iyonlarının atomik yarıçapları Ca^{+2} iyonlarının atomik yarıçaplarına yakın olduğundan CaCO_3 örgüsünde Ca^{+2} iyonlarının yerini alır ve bilinen Mn^{+2} iyonlarını karakterize eden 6



Şekil 6.6 Burdur gölü kabuklarının oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları. Manyetik alan tarama aralığı 100 mT.



Şekil 6.7 Burdur gölü kabuklarının oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları. Manyetik alan tarama aralığı 100 mT.



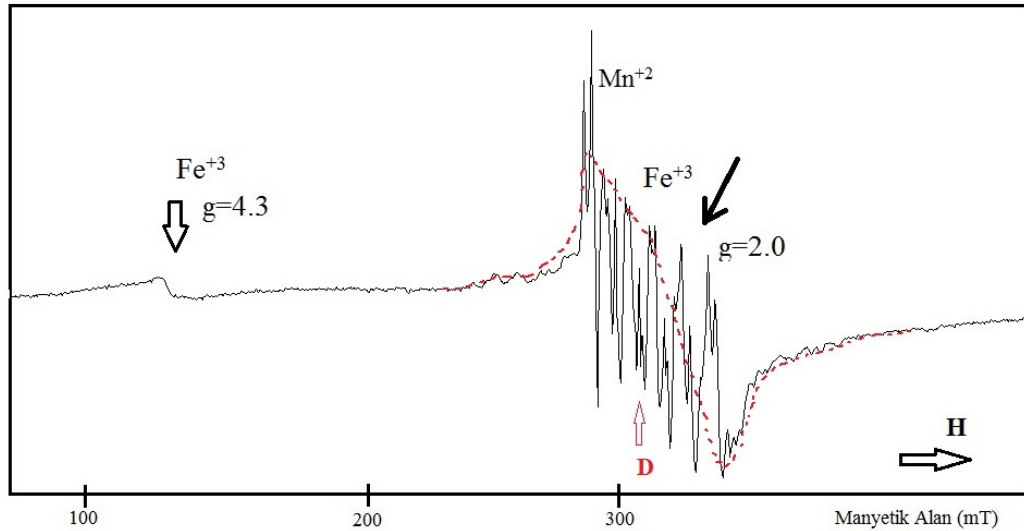
Şekil 6.8 Burdur gölü kabuklarının oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları. Manyetik alan tarama aralığı 100 mT.

tane ikili çizgili ESR spektrumu gözlenir. Örnekler ısıtılarak kimyasal ayrışma gerçekleşir ve buna bağlı olarak da CaO'in oluşmasıyla incelenen örneklerde safsızlık olarak bulunan Mn^{+2} iyonlarının örgü içerisindeki difüzyonları ile yerleri değişecek ve daha simetrik bir hal alacaklardır. Bu nedenle 800 °C 'ye gelindiğinde Mn^{+2} 'nin altı tane ikili çizgi formu 6 tane tek çizgili simetrik bir spektrum formuna dönüşür (Şekil 6.8 (I)).

6.5 Elektron Spin Rezonans (ESR) Ölçümleri

6.5.1 Gözlenen ESR Spektrumları

Kabuk örneklerinin 400 mT gibi oldukça geniş manyetik alan tarama aralığında oda sıcaklığında alınan ESR spektrumu Şekil (6.9)'da verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi birisi $g=2.0$ bölgesinde ve tepeden tepeye çizgi genişliği yaklaşık 60mT olan oldukça geniş bir sinyal ile spektroskopik yarılmaya çarpanı $g = 4.3$ ve tepeden tepeye çizgi genişliği yaklaşık 7 mT olan düşük alan tarafında bir diğer sinyalden oluşmaktadır. Her iki ESR sinyali de örgü içerisinde bulunan Fe^{+3} safsızlık iyonlarından kaynaklanmaktadır (Ikeya, 2001; Narasimhulu ve diğer., 2000; Engin ve diğer., 1999).



Şekil 6.9 Işınlanmamış (doğal) Burdur gölü kabuklarının 400 mT manyetik alan tarama aralığında oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları.

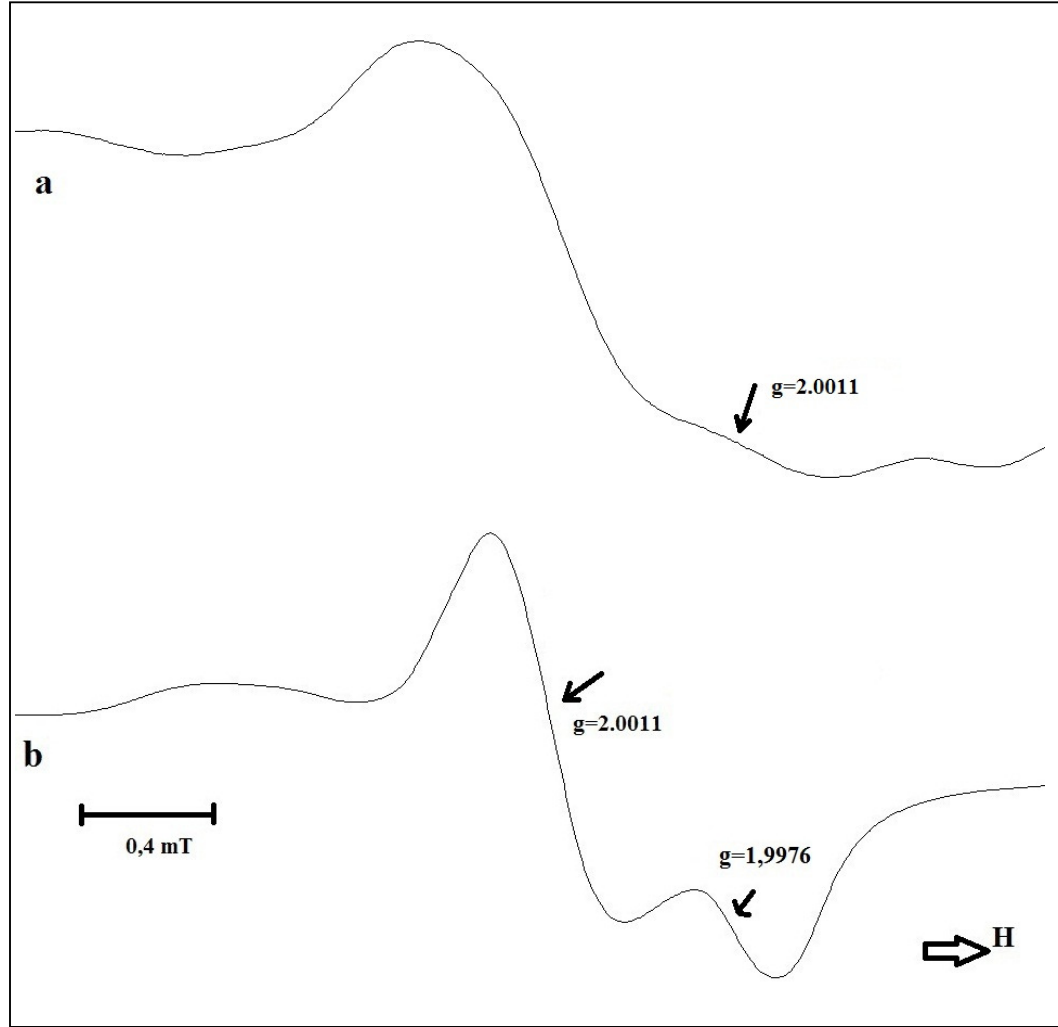
Ayrıca $g=2.0$ bölgesinde gözlenen 60mT genişliğindeki Fe^{+3} sinyalinin üzerinde Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan altı çizgili spektrum da görülmektedir (Şekil 6.9). 400 mT gibi geniş manyetik alan tarama aralığında çok az fark edilebilmesine rağmen Mn^{+2} iyonlarının 3. ve 4. aşırı ince yapı çizgileri arasındaki D sinyali de doğal ışınım dozu ile oluşan radyasyona duyarlı serbest radikal sinyalidir. Örneklerinin ışınlaması ile spektrumun genel görünümünde herhangi bir değişiklik olmamakla birlikte radyasyon etkisiyle oluşan ve Şekil (6.10)'da verilen D sinyalinin (CO_2^-) şiddeti ışınlama ile artmış ama Fe^{+3} ve Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan sinyallerin şiddetlerinde ışınlama ile herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Sonuç olarak Burdur Gölü çevresinden alınan kabuk örneklerinden elde edilen ESR sinyallerinin Fe^{+3} ve Mn^{+2} gibi manyetik iyon safsızlıklarının oluşturduğu sinyaller ile ışınlama sonucunda oluşan CO_2^- gibi serbest radikallerin oluşturduğu D sinyalinden kaynaklandığı görülmektedir.

Radyasyonla ışınlama sonucunda $g \sim 2.0$ bölgesinde oluşan D serbest radikal sinyalini daha detaylı gözleyebilmek amacı ile örneklerin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları 3.5 mT gibi dar manyetik alan tarama aralığında çizdirildi. Bu koşullarda ışınlanmamış (doğal) ve 4,75 kGy gama dozu ile ışınlanmış örnekler için elde edilen ESR spektrumları Şekil (6.10)'da verilmiştir. Laboratuvar koşullarında ışınlanmamış fakat çevresel doğal radyasyona maruz kalmış örneğin ESR spektrumu spektroskopik yarıma çarpanı $g = 2.0011$ olan oldukça zayıf şiddette bir spektrumdan oluşmaktadır (Şekil (6.10.a)). Işınlama (4,75 kGy) sonrasında spektrumun spektroskopik yarıma çarpanları $g = 2.0011$ ve $g = 1.9976$ olan asimetric iki sinyalden oluştuğu gözlemlendi (Şekil 6.10). Artan gama radyasyon dozu ile asimetric sinyalin şiddetinin arttığı, sinyal genişliklerinin ve g spektroskopik yarıma çarpanı değerlerinin artan ışınlama dozu ile değişmediği gözlemlendi. Bu asimetric sinyallerin ışınlama sonucunda karbonatlarda oluşan ortorombik simetrik CO_2^- serbest radikallerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Ikeya, 1993; Engin, 2011).

Bu paramanyetik merkezleri (CO_2^-) oluşturan C ve O atomlarının çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan ^{13}C ($I = 1/2$) ve ^{17}O ($I = 5/2$) izotoplarının doğal bolluk oranları sırasıyla %1,1 ve %0,037 'dir. Buna karşılık çekirdek spini sıfır olan ^{12}C ve

^{16}O izotoplarının bolluk oranları ise yaklaşık olarak %99'dur. Dolayısıyla, bu paramanyetik merkez (CO_2^-) için çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan izotoplardan kaynaklanan herhangi bir aşırı inceyapı yarılmaları gözlenemeyecektir.



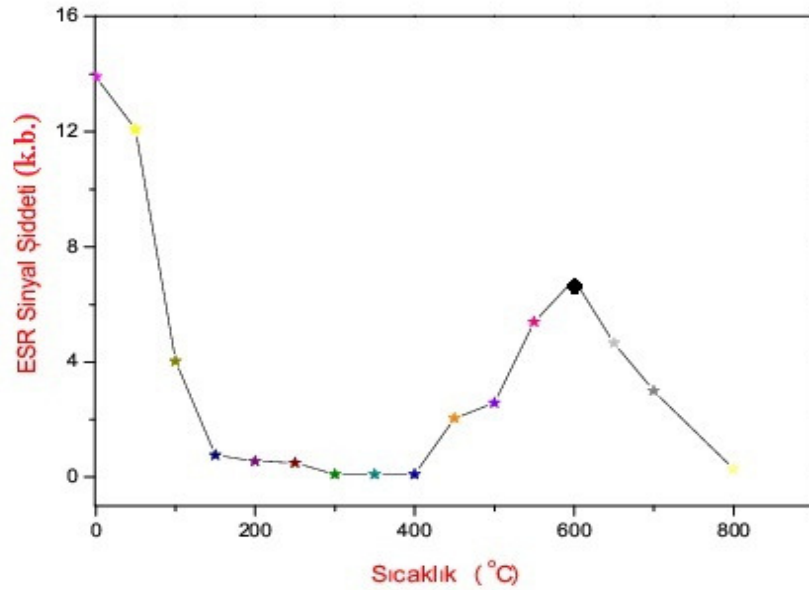
Şekil 6.10 Doğal (laboratuvarında ışınlanmamış) ve 3 kGy gama dozu ile ışınlanmış Burdur Gölü kabuklarının 3,5 mT manyetik alan tarama aralığı için oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları. H; manyetik alan.

6.5.2 Radyasyon etkisiyle Oluşan Paramanyetik Merkezlerin Isıl Kararlılığı

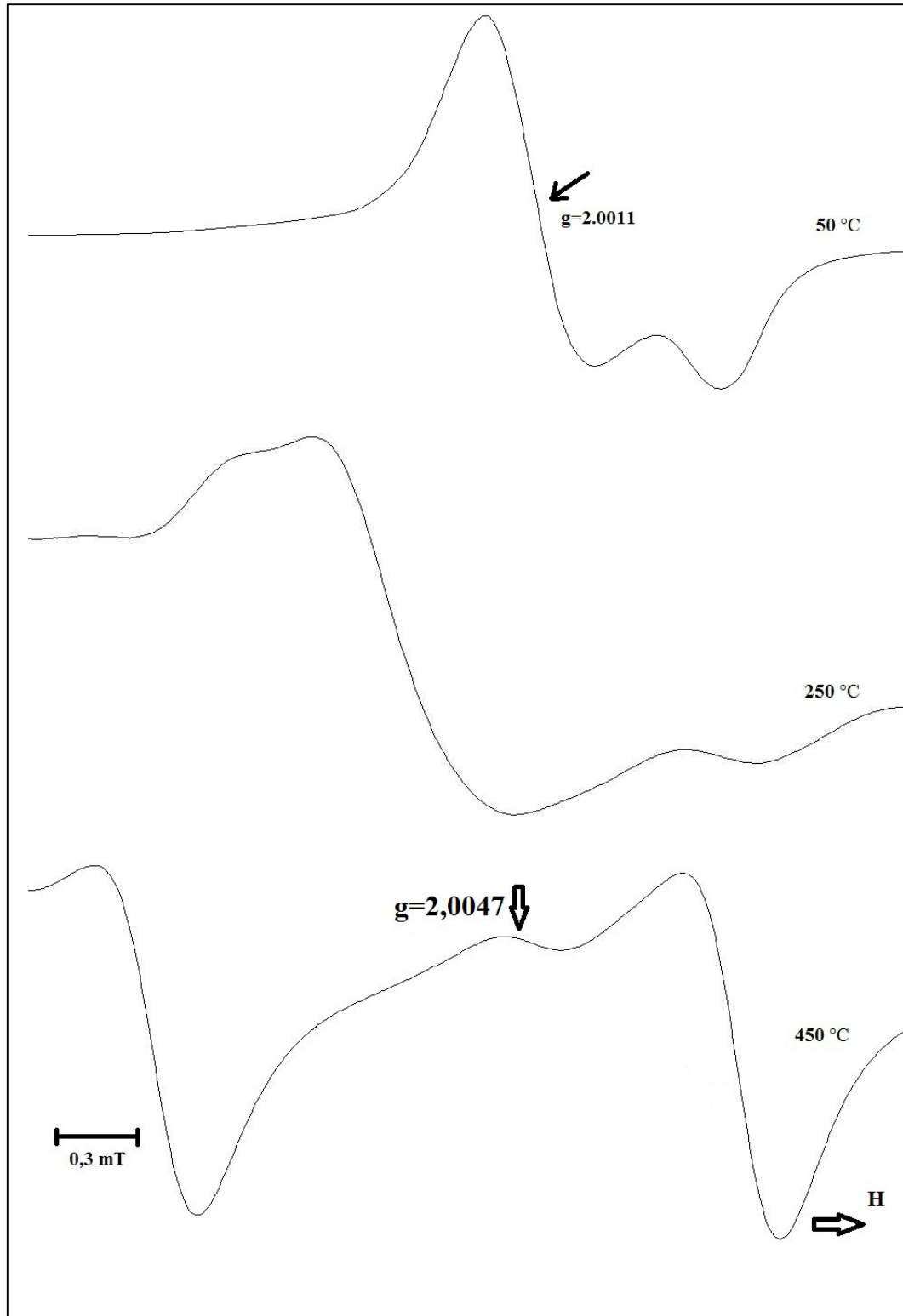
Göl kabuklarında ışınlama sonucunda oluşan ve spektroskopik yarılmaya çarpanı $g = 2,0011$ olan ESR sinyalinin ısı kararlılığı hakkında bilgi edinebilmek amacıyla “eş süreli” ve “eş ısı” olmak üzere iki farklı ısı işlem gerçekleştirilmiştir.

6.5.2.1 Eş Süreli Isıtma Deneyleri

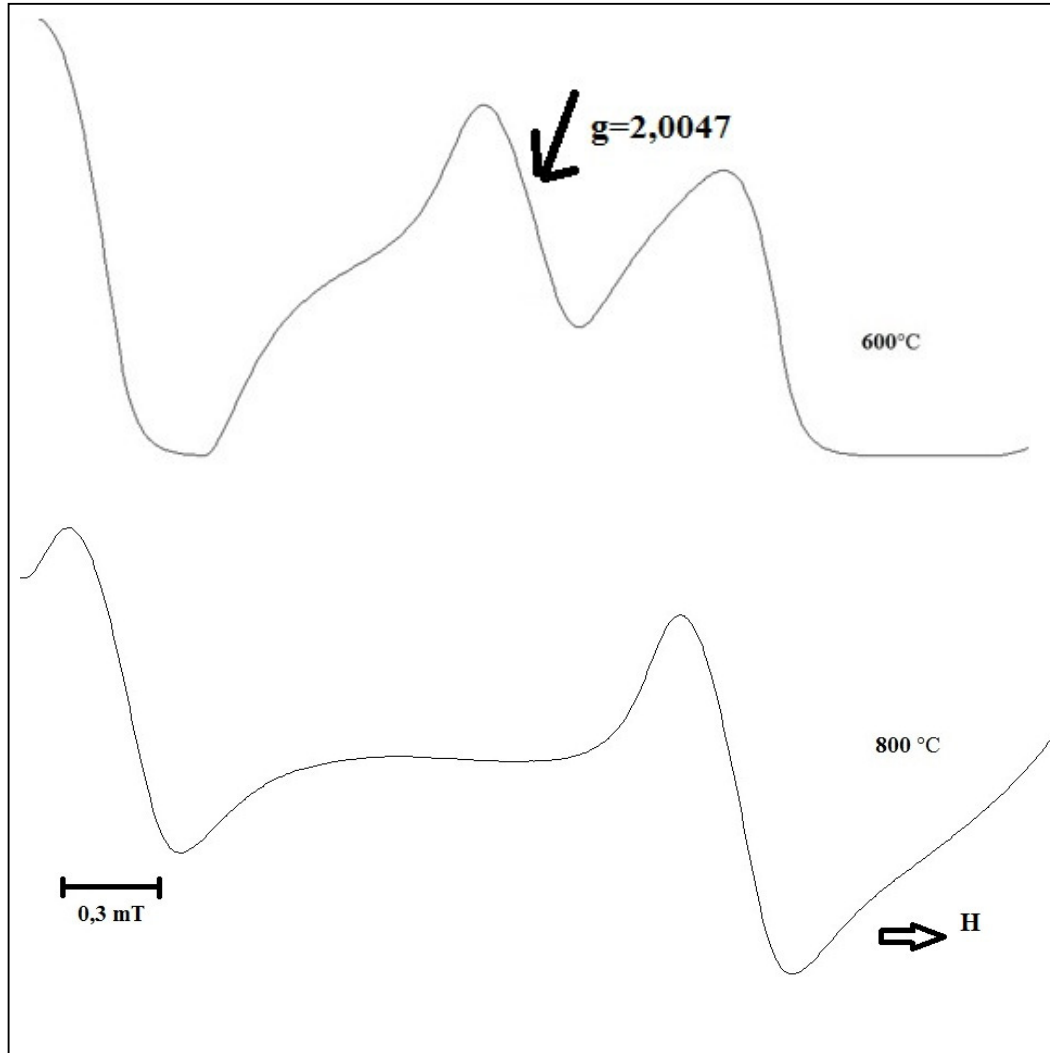
Bu bölümde ısıtma süreleri sabit tutularak ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin (CO_2^-) oluşturduğu asimetrik ESR sinyal bileşenine ait ($g=2,0011$) şiddetin ısıtma sıcaklığına göre değişimleri izlenmiştir. Bu deney için örnekler 4,75 kGy gama dozu ile ışınlanmış ve ışınlama sonrası her sıcaklık değerinde 15 dakika süreyle ısıtılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve ardından oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Bu süreçte örnekler 50 °C 'den başlayarak 800 °C'ye kadar 50 °C'lik sıcaklık adımlarıyla tavlama sıcaklığına bağlı olarak kaydedilen ESR spektrumları (Şekil6.12)'de verilmiştir. Spektroskopik yarıлма çarpanı $g = 2.0011$ olan sinyalin şiddetinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimi Şekil (6.11)'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ısıtma sıcaklığı arttıkça sinyalin şiddeti azalmakta yaklaşık 250-300°C sıcaklık bölgesinde sinyal şiddeti neredeyse sıfırlanmaktadır.



Şekil 6.11 Spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0011$ olan asimetrik sinyal bileşenine ait şiddetin sıcaklığa bağlı değişimi. Sıcaklık 400°C 'nin üzerine çıktığında spektroskopik yarıлма çarpanı $g= 2,0047$ olan sinyal ortaya çıkmakta ve bu sinyal şiddeti ısıtma sıcaklığı ile artmaktadır.



Şekil 6.12 $g=2.0011$ sinyalinin sıcaklığa bağlı değişimini veren ESR spektrumları.



Şekil 6.13 $g=2,0011$ sinyalinin sıcaklığa bağlı değişimini veren ESR spektrumları.

Sıcaklığın 400°C nin üzerine çıkması ile spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0011$ olan asimetrik sinyal bileşeni ile neredeyse aynı manyetik alan bölgesinde spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0047$ olmak üzere yeni bir sinyalin ortaya çıktığı gözlemlendi. Bu sinyalin şiddetinin artan ısıtma sıcaklığı ile 600°C'ye kadar arttığı daha sonra artan sıcaklık ile azaldığı görülmektedir. (Şekil 6.11)

Isıtma sıcaklığı ile şiddeti artan bu sinyalin kabuk örneklerinde mevcut olan organik kökenli maddelerin ısıtılması sonucunda oluşan organik kökenli serbest radikallerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer sinyaller ısıtılmış kemik örneklerinde de gözlenmiştir (Sales ve diğer., 1985). Isıtılma sonucunda oluşan organik kökenli serbest radikallerin $g=2,0047$ değerindeki sinyali şekil (6.13)' de görülmektedir.

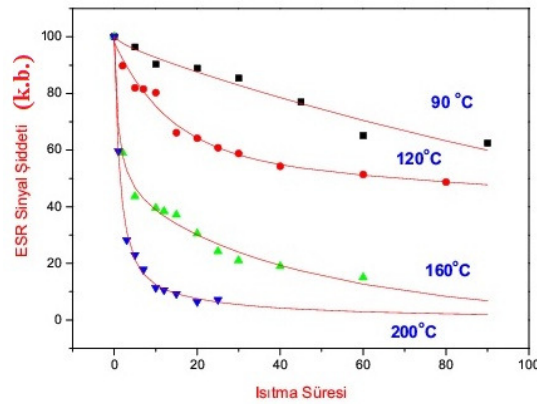
6.5.2.2 Eş ısıtma Deneyleri

Bu bölümde yapılan deneylerde ısıtma sıcaklığı değişmez tutularak bir önceki eş süreli ısıtma deneylerinde spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0011$ olan sinyal şiddetinin artan sıcaklıkla azalma gösterdiği sıcaklık bölgesinden seçilen dört ayrı ısıtma sıcaklığı için spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0011$ olan ESR sinyal şiddetinin ısıtma sürelerine göre değişimleri incelendi . Isıtılma sıcaklık değerleri 90°C, 120 °C, 160 °C ve 200 °C olarak belirlendi. Bu deney için örnekler öncelikle 4,75 kGy gama dozu ile ışınladı ve ışınlama işleminden sonra örnekler sabit sıcaklıklarda değişik sürelerle ısıtıldı. Spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0011$ olan asimetrik ESR sinyali için elde edilen deneysel sonuçlar şekil (6.14)'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, sabit sıcaklık değerlerinde ESR sinyal şiddetinin ısıtma süresinin artışıyla eğrisel olarak azaldığı, sıcaklık arttıkça sinyal şiddetinin azalma hızının da arttığı gözlenmiştir. ESR sinyal şiddetlerinin sabit ısıtma sıcaklığında ısıtma süresine bağlı davranışını açıklayabilecek en uygun matematiksel fonksiyonu belirleyebilmek amacıyla deneysel olarak elde edilen izotermier bilgisayar ortamında değişik matematiksel fonksiyonlara fit edilmeye çalışıldı ve deneysel eğrilere en iyi

uyum sağlayan matematiksel fonksiyonun aşağıdaki biçimde verilen iki terimli bir fonksiyondan ibaret olduğu belirlendi.

$$I = I_1 e^{(-k_1 t)} + \frac{I_2}{I_2 k_2 t + 1} \quad (6.5.2.2.1)$$

Bu ifadede birinci terim birinci dereceden sönüm kinetiğini, ikinci terim de ikinci dereceden sönüm kinetiğini ifade eden matematiksel fonksiyonlardır. Bu durum bize spektroskopik yarımla çarpanı $g=2,0011$ olan sinyalin gerçekte birisi birinci diğeri de ikinci dereceden kinetiğe uygun olarak sönen farklı reaksiyon hız (k_1, k_2) sabitlerine sahip iki ayrı radikalden oluştuğunu göstermektedir. Bu ifadede I , herhangi bir t anında spektroskopik yarımla çarpanı $g=2,0011$ olan ESR sinyalinin şiddetini, I_1 ve I_2 ise sırasıyla, $t=0$ anında birinci ve ikinci dereceden kinetiğe göre sönen radikallerin oluşturduğu ESR sinyallerinin şiddetleridir. k_1 ve k_2 sırası ile birinci ve ikinci dereceden kinetiğine göre sönen serbest radikallere ait reaksiyon hız sabitleridir. Diğer bir deyişle üstel azalan birinci terime karşılık gelen serbest radikallerin tek reaksiyon adımında, ikinci terime karşılık gelen serbest radikallerin ise iki reaksiyon adımında sönüme uğradığı söylenebilir. Spektroskopik yarımla çarpanı $g=2,0011$ olan ESR sinyalinin tepeden tepeye çizgi genişliğinde ve spektroskopik yarımla çarpanı (g değerinde) çalışılan sıcaklık ve zaman aralığında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 6.14 Spektroskopik yarımla çarpanı $g=2,0011$ ESR sinyal şiddetinin farklı ısıtma sıcaklıklarında ısıtma süresine bağlı değişimi.

Şekil (6.15)'de ESR sinyal şiddetlerinin 160°C sıcaklık değerinde ısıtma süresiyle değişimi için bazı örnek spektrumlar gösterilmiştir.

6.5.3 Paramanyetik Merkezlerin Isıl Ömürlerinin Bulunması

Bu bölümde spektroskopik yarıma çarpanı $g=2,0011$ olan sinyali oluşturan serbest radikallerin ısıl ömürleri belirlenecektir. Bu sinyalin şiddetinin sabit sıcaklıkta ısıtma süresine bağlı olarak değişimini veren matematiksel fonksiyon eşitlik (6.5.2.2.1)' de verilmiştir.

Şekil (6.14)'deki herbir izoterm eğri için bir adet birinci dereceden bozunum kinetiğine uyan k_1 reaksiyon hız sabiti, bir adet de ikinci dereceden sönüm kinetiğine uyan k_2 reaksiyon hız sabiti değeri en küçük kare benzetişim yolu ile elde edildi. Böylece dört sıcaklık değeri için dört adet k_1 ve dört adet k_2 değeri elde edildi.

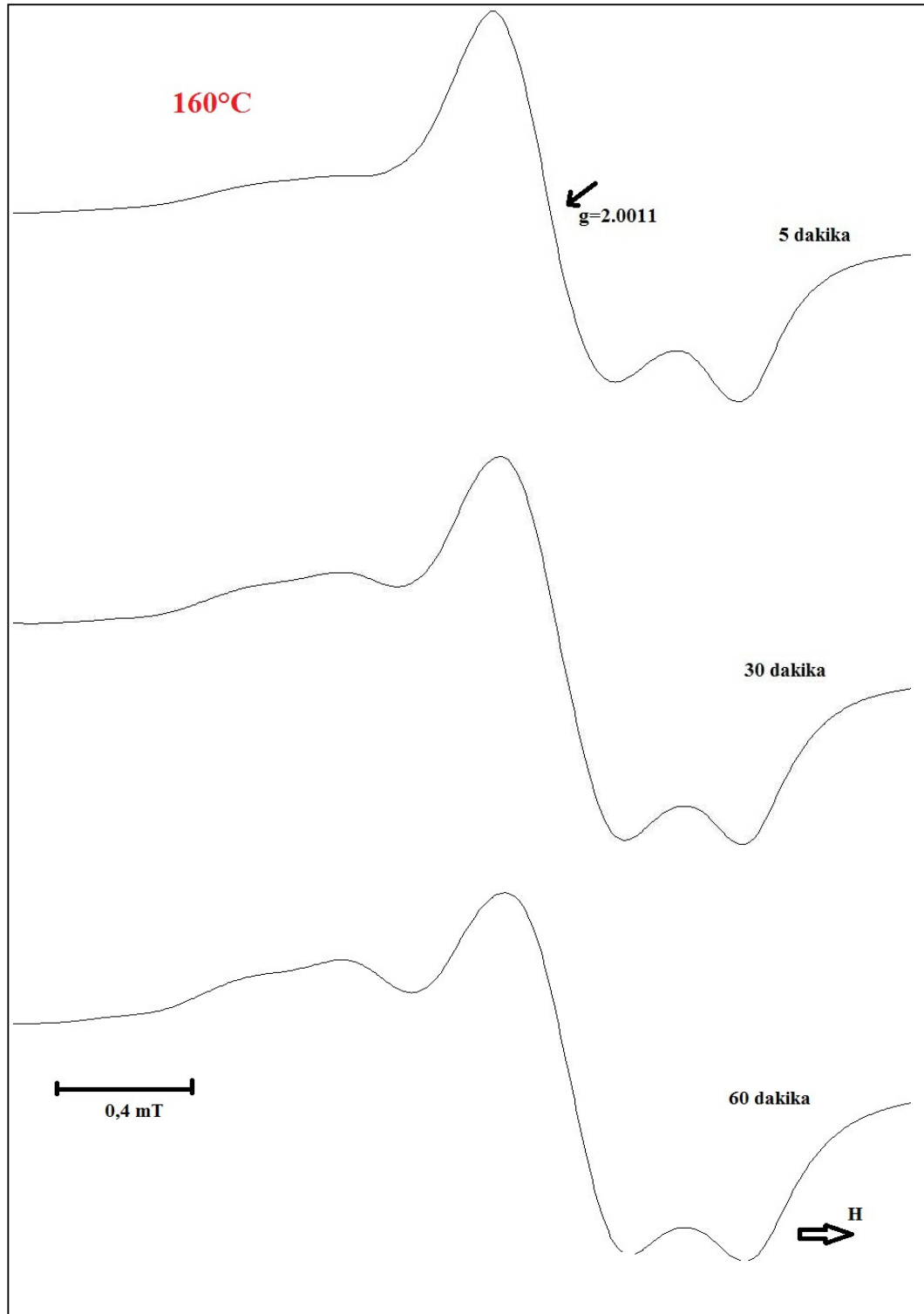
Reaksiyon hız sabitlerini ısıtma sıcaklığına bağlayan Arrhenius eşitliği,

$$k(T)=k_0\exp(-E/kT) \quad (6.5.3.1)$$

yardımları ile ESR sinyalini oluşturan herbir serbest radikal için $\ln(k)-1/T$ grafikleri oluşturuldu. Bu şekilde elde edilen grafikler Şekil (6.16)'da verilecektir (Ikeya,1993; Engin, 2006; McKeever, 1985). Bu grafiklerin eğimlerinden spektroskopik yarıma çarpanı $g=2.0011$ olan asimetrik sinyal bileşenini oluşturan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu aktivasyon enerjileri kullanılarak $g=2.0011$ sinyalini oluşturan serbest radikallerinin kabuk örneklerinin alındığı coğrafik bölgedeki yıllık ortalama 17°C'lik çevresel sıcaklık değeri için ısıl ömürleri belirlendi. Isıl ömür değerleri,

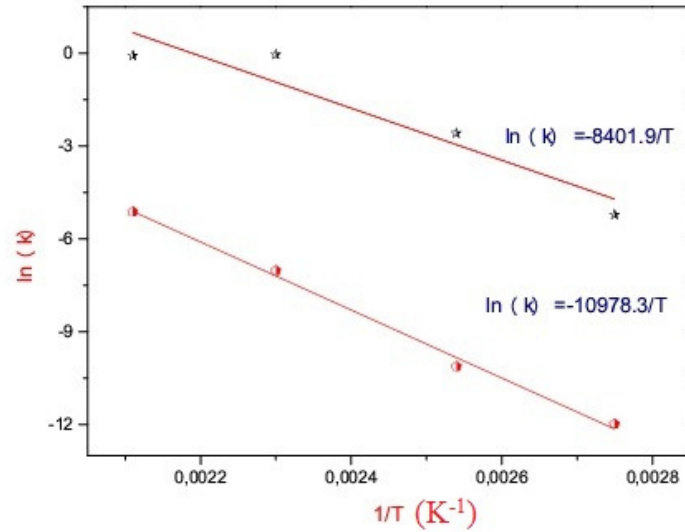
$$\tau = s^{-1} \exp(E/k_B T) \quad (6.5.3.2)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplandı (McKeever, 1985).



Şekil 6.15 Spektroskopik yarılmaya çarpanı $g=2,0011$ olan sinyalin 160°C sıcaklık değerinde ısıtılma süresine bağlı değişimleri.

Burada τ ısıl ömür, s frekans faktörü, E aktivasyon enerjisi, k_B Boltzman sabiti ve T ise örneklerin alındığı coğrafik bölgedeki yıllık ortalama sıcaklık değerlerini göstermektedir. Sinyali oluşturan serbest radikaller için elde edilen aktivasyon enerji ve ısıl ömür değerleri Tablo 6.5.3.1’de verilmiştir.



Şekil 6.16 Burdur Gölü kabukları için Arhenius($\ln(k)$ - $1/T$) grafikleri.

Tablo 6.5.3.1. Göl kabuğu örneği için $g=2.0011$ spektroskopik yarımla çarpanına sahip ESR sinyalini oluşturan serbest radikaller için E aktivasyon enerjisi, s frekans faktörü ve τ ısıl ömür değerleri.

ESR Sinyali	Aktivasyon Enerjisi ΔE (eV)	Frekans Faktörü s (s^{-1})	Isıl Ömür τ (Yıl)
$g=2,0011$	$0,95 \pm 0,05$	$6,9 \times 10^9$	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^6$
	$0,72 \pm 0,16$	$9,7 \times 10^9$	$(3,5 \pm 0,05) \times 10^5$

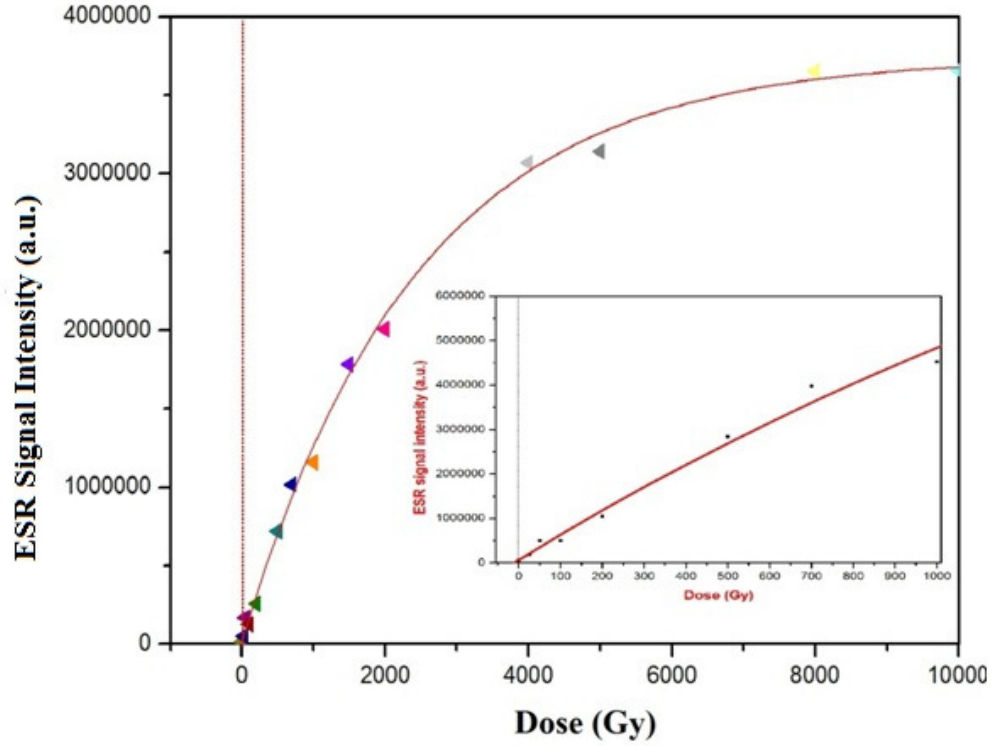
Tablo 6.5.3.1’den görüldüğü gibi spektroskopik yarımla çarpanı $g=2,0011$ olan ESR sinyalini oluşturan serbest radikallerin ısıl ömürleri diğer bir deyişle ısıl kararlılıkları oldukça büyük bulunmuştur. Bu durum spektroskopik yarımla çarpanı $g= 2.0011$ olan ESR sinyalinin Burdur gölü kabuklarının jeolojik yaşlarının belirlenebilmesinde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

6.5.4 Işınlama Çalışmaları ve Büyüme Eğrisi

Bir paramanyetik merkezin tarihlendirme çalışmalarında kullanılabilmesi için o merkezin ısı kararlılığı yanında γ -ışınım dozuna da duyarlı olması yani artan ışınlama dozu ile şiddetinin artması gerekmektedir. Spektroskopik yarımla çarpanı $g = 2.0011$ olan sinyalin yüksek ısı kararlılığı yanında gama ışınlama dozuna da duyarlı olduğu önceki bölümlerde anlatılmıştı. Bu nedenle Burdur gölü kabuklarının tarihlendirilmesi işleminde tarihlendirme sinyali olarak spektroskopik yarımla çarpanı $g = 2.0011$ olan ESR sinyali seçildi.

Kabuk örneklerinin jeolojik geçmişleri boyunca çevresel radyasyondan soğurdukları toplam jeolojik dozu (JD) belirlemek amacıyla eklemeli doz yöntemi kullanıldı (Ikeya, 1993). Bu yöntemle göre kabuk örnekleri ortam koşullarında ^{60}Co γ -kaynağında farklı ışınlama dozlarında ışınladı. Herbir ışınlama doz değeri için örneklerin oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Spektroskopik yarımla çarpanı $g = 2.0011$ olan ESR sinyalinin gama dozuna bağlı değişimlerini veren spektrumlar Şekil (6.18)'de verilmiştir. Bu spektrumlardan görüldüğü gibi artan ışınlama dozu ile $g = 2.0011$ ESR sinyalinin şiddeti artmaktadır. ESR sinyal şiddetinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimi Şekil (6.17)'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi artan ışınlama dozu ile ESR sinyal şiddeti eğrisel olarak artmaktadır. Çalışılan gama doz aralığında ESR sinyalinin tepeden tepeye çizgi genişliği ve g değerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. En küçük kare benzetişim yöntemi kullanılarak deneysel verilere en iyi uyan matematiksel fonksiyonun iki tane doyuma erişen üstel fonksiyonun toplamı şeklinde olduğu belirlendi. Bu matematiksel fonksiyon:

$$I = I_1(1 - e^{-k_1(D-ED)}) + I_2(1 - e^{-k_2(D-ED)}) \quad (6.5.4.1)$$



Şekil 6.17 Spektroskopik yarılma çarpanı $g=2,0011$ olan asimetrik sinyal şiddetinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimi.

biçimindedir. Deneysel noktalarla en iyi uyumu veren ve 6.5.4.1 eşitliği ile gösterilen matematiksel fonksiyon Şekil (6.17)'de sürekli çizgi olarak görülmektedir. Teorik olarak çizilen sürekli eğri ile deneysel noktalar arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu ($r^2=0.998$) görülmektedir. Şekil 6.(17)'de verilen büyüme eğrisinin (doz-cevap eğrisi) yatay eksenini (doz) kestiği noktadan paramanyetik merkezin JD jeolojik doz değeri belirlendi. Bu yolla kabuk örnekleri için bulunan jeolojik doz değeri tablo 6.5.4.1'de verilmiştir.

İncelenen örneğin jeolojik oluşum yaşının hesaplanabilmesi için bir yılda yuttuğu doz değerini yani yıllık dozunun da bilinmesi gerekmektedir. Doz hızının ne şekilde hesaplandığı kesim 5.9'da anlatılmıştı. Yıllık doz hesabı yapılırken Toryum serileri için Toron, Uranyum serileri için ise Radon kaybının olmadığı denge durumlarının

varlığı göz önüne alınmıştır. Burdur gölü kabukları için bulunan yıllık doz $(0,36 \pm 0,05)$ mGy/ yıl'dır.

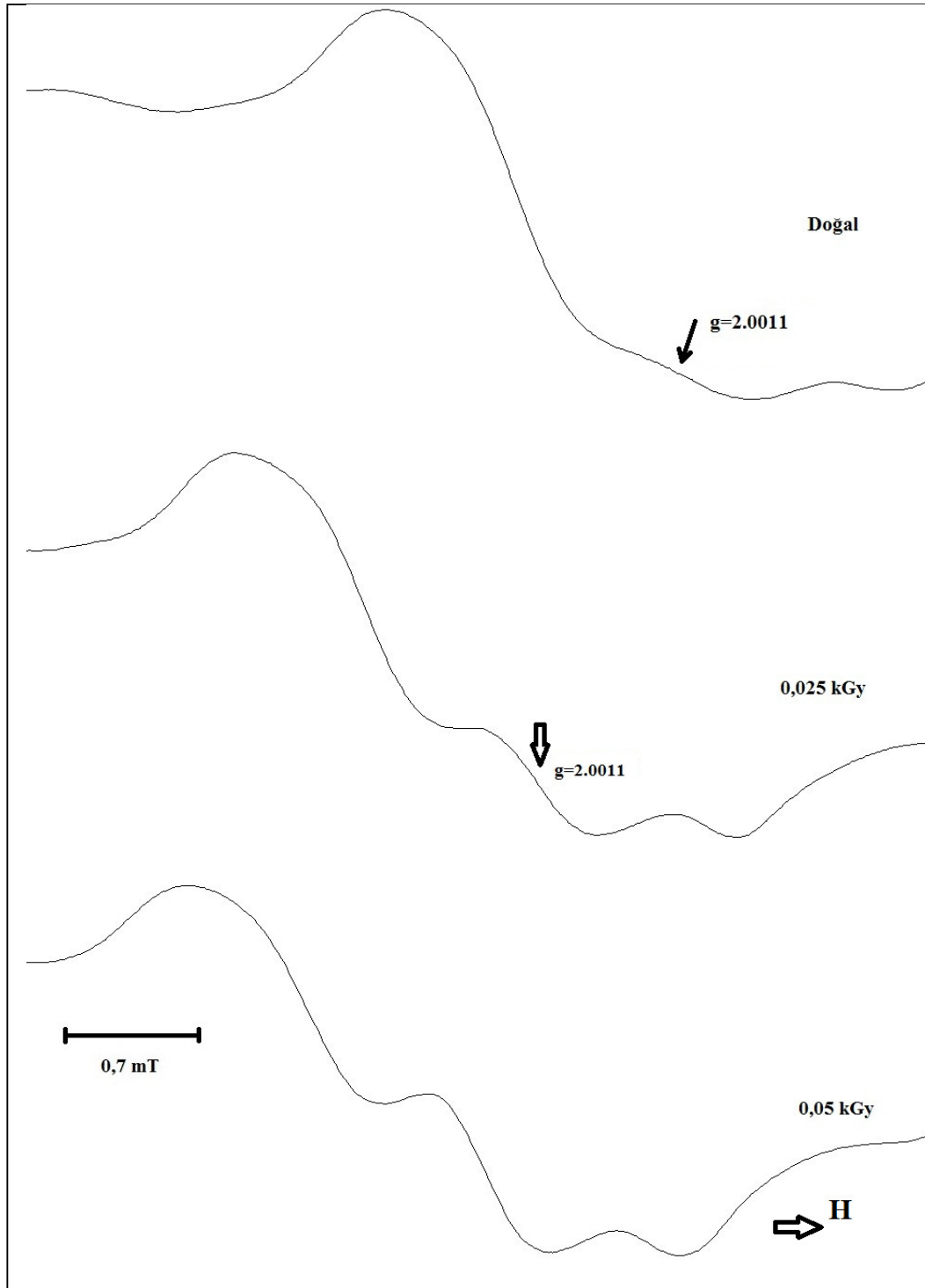
Bulunan jeolojik doz değerinin yıllık doza oranlanması ile Burdur gölü kabuklarının jeojik yaşları ;

$$T = \frac{JD}{D_{top}} \quad (6.2.3.2)$$

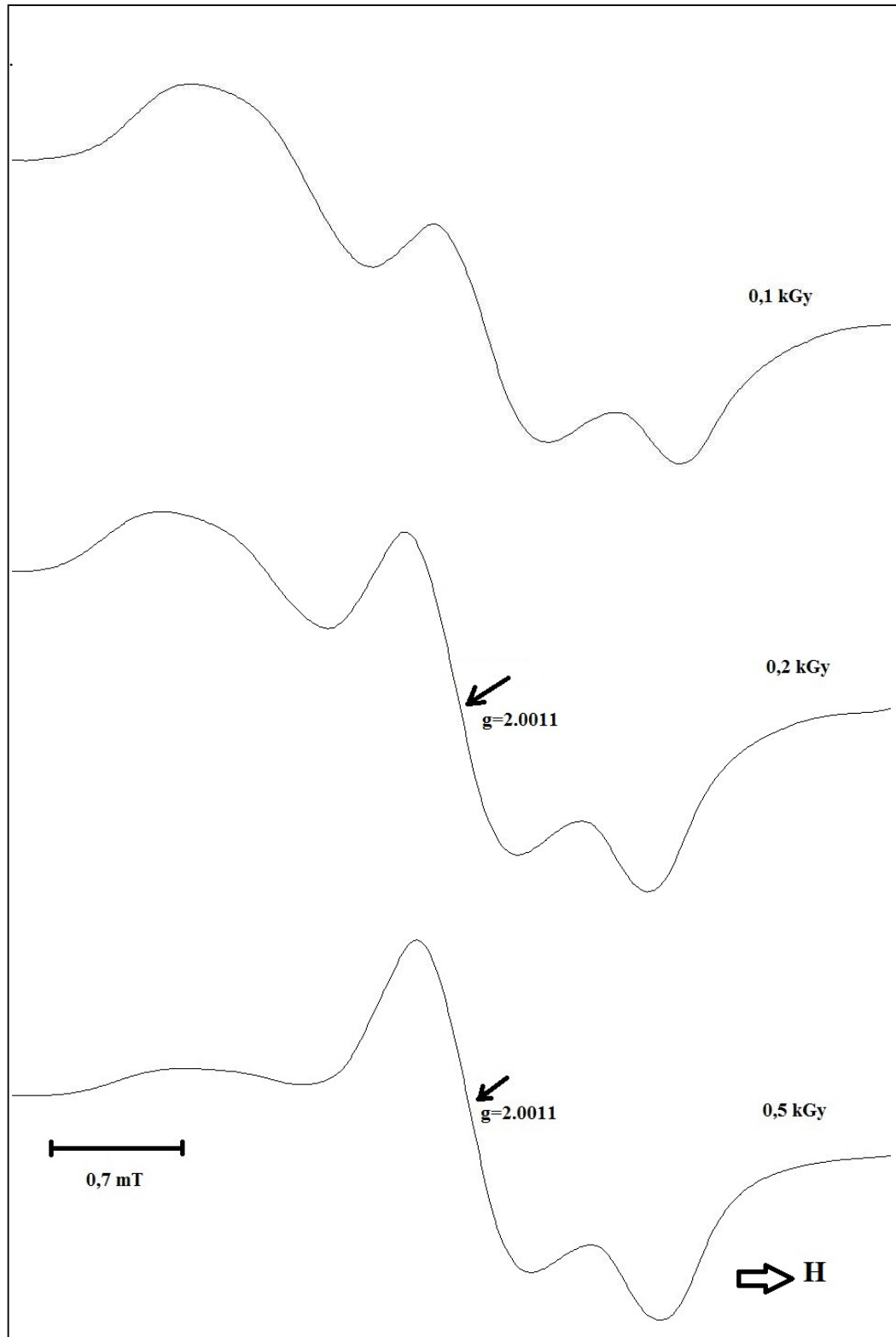
ifadesinden hesaplanıp Tablo 6.5.4.1 'de verilmiştir.

Tablo 6.5.4.1 Burdur gölü çevresinden toplanan aragonit yapıdaki kabuklara ilişkin D toplam yıllık doz, JD jeolojik doz ve T jeolojik yaş değerleri.

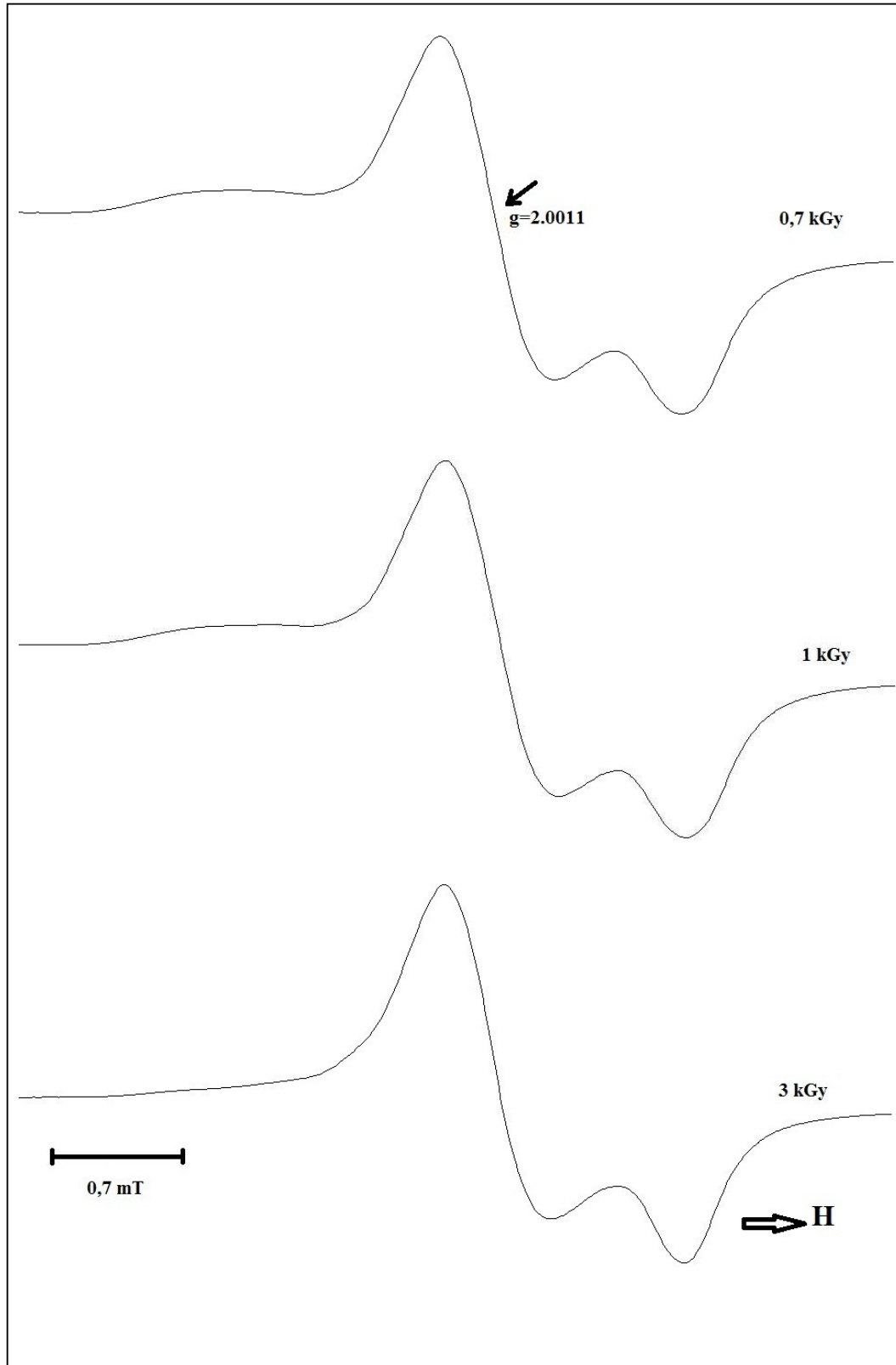
Dış Doz Hızı (mGy/Yıl)			İç Doz Hızı (mGy/Yıl)		Toplam Yıllık Doz Hızı D_{top} (mGy/Yıl)	Jeolojik Doz JD (Gy)	ESR Yaşı (kYıl)
D_{cos}	D_{γ}	D_{β}	D_{α}	D_{β}	0,36±0,05	8,333±1,087	23±3,2
0,28	0,020	0,021	0,026	0,01			



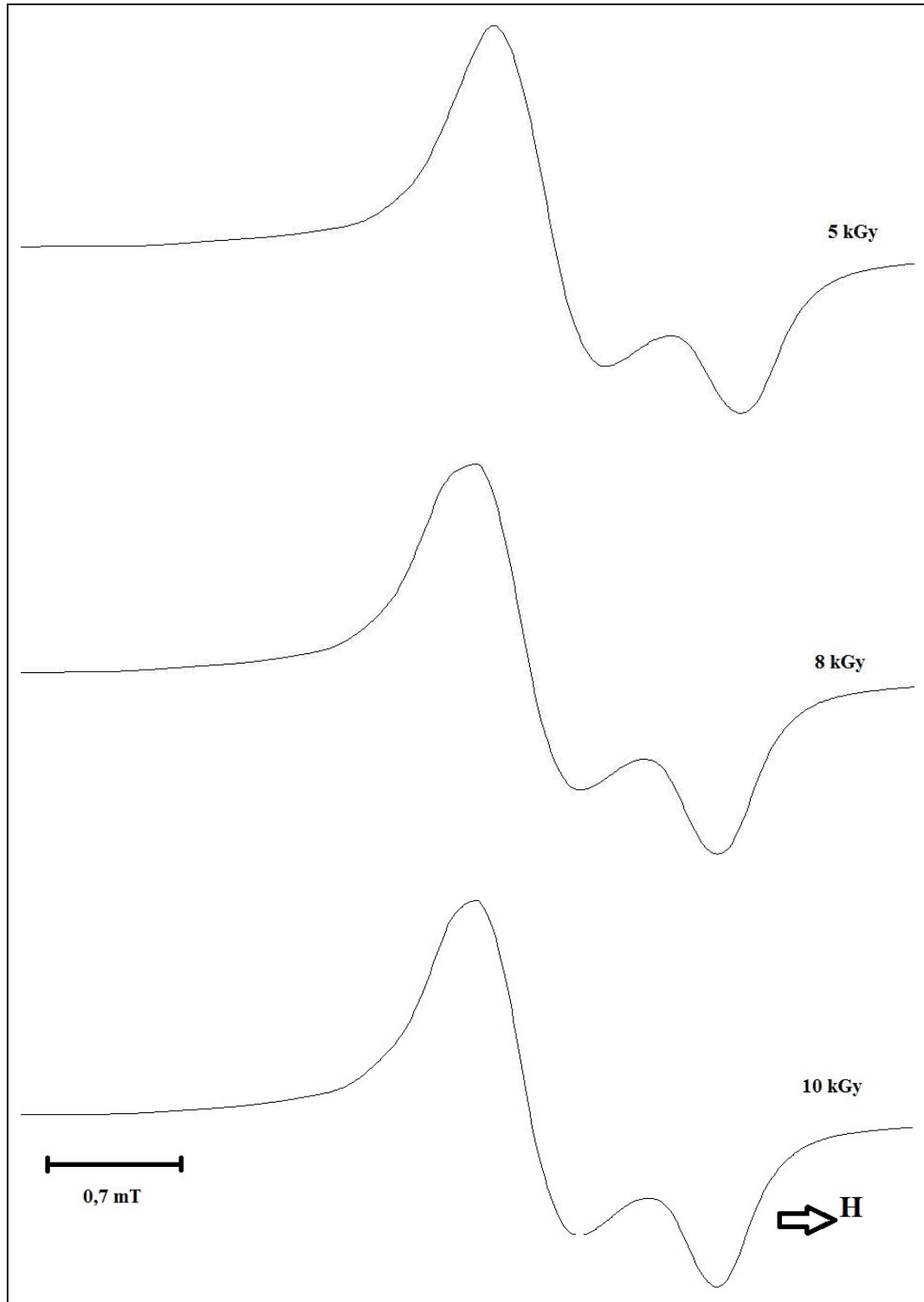
Şekil 6.18 Burdur Gölü kabukları için oda sıcaklığında alınan ESR spektrumlarının yapay ışınlama dozu ile değişimi



Şekil 6. 19 Burdur Gölü kabukları için oda sıcaklığında alınan ESR spektrumlarının yapay ışınlama dozu ile değişimi.



Şekil 6.20 Burdur Gölü kabukları için oda sıcaklığında alınan ESR spektrumlarının yapay ışınlama dozu ile değişimi.



Şekil 6. 21 Burdur Gölü kabukları için oda sıcaklığında alınan ESR spektrumlarının yapay ışınlama dozu ile değişimi

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, Burdur Gölü çevresinden toplanan aragonit yapıdaki Gastropoda kavkılarının (göl kabuklarının) ESR yöntemiyle tarihlendirilmesi yapılmıştır. Örneklerin FTIR, XRD, TGA ve ESR teknikleri ile çalışılabilmesi için öncelikle örnekler üzerinde fiziksel ve kimyasal işlemler yapılarak örnekler toz haline getirildi. X-ışını kırınımı ve Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) spektroskopisi deneyleri kabuk örneklerinin kalsit mineralinin diğer bir formu olan aragonit yapıda olduğunu gösterdi. Aragonit yapıdaki kabuk örneklerinde ısıtma sıcaklığı ile meydana gelen yapısal faz değişimleri FTIR, XRD, TGA ve ESR teknikleri ile incelendi. Her bir teknik örneklerin 400°C sıcaklık bölgesinde yapısal faz değişimine uğrayarak aragonit yapıdan kalsit yapıya dönüştüğünü gösterdi.

Doğal örneklerin ESR spektrumlarında, spektroskopik yarıлма çarpanları $g=4,3$ ve $g=2,0$ olan Fe^{+3} iyonlarından kaynaklanan sinyalleri ile Mn^{+2} iyonlarına ait 6 adet aşırı ince yapı çizgisi gözlenmiştir. Mn^{+2} iyonlarına ait altı çizgili ESR spektrumunun tam ortasında yani Mn^{+2} iyonları spektrumunun 3. ve 4. aşırı ince yapı çizgilerinin arasındaki bölgede radyasyon etkisi ile oluşan yani radyasyona duyarlı serbest radikal sinyali (D sinyali) de gözlenmiştir. Burada gözlenen Fe^{+3} ve Mn^{+2} merkezlerine ait sinyaller ışınlama dozundan etkilenmemişlerdir. $g\sim 2,0$ civarında gözlenen D sinyalinin CO_2^- paramanyetik merkezlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Engin, 2011; Ikeya, 1993). Radyasyon etkisi ile oluşan ve ışınlamaya duyarlı bu merkezlerin ısı davranışları “Eş süreli” ve “Eş ısı” olmak üzere iki yöntemle incelenip sinyallerin ısı kararlılıkları (ısı ömürleri) diğer bir deyişle tarihlendirme işlemine uygun olup olmadıkları araştırılmıştır.

Yapılan “Eş süreli” ısıtma deneylerinden ESR sinyal şiddetinin azalma gösterdiği sıcaklık aralığı 90°C ile 200°C olarak belirlenmiştir. Radyasyon etkisi ile oluşan ve spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0011$ olan ESR sinyalinin sönüm kinetiğinin daha ayrıntılı incelenebilmesi için sinyal şiddetinin azalma gösterdiği sıcaklık aralığından seçilen dört sıcaklık değeri için, “Eş ısı” ısıtma deneyleri yapıldı. “Eş ısı” ısıtma

deneylerinde 90°C, 120°C, 160°C ve 200°C sıcaklık değerlerinde çalışıldı. Bu çalışmada ısıtma sıcaklığı sabit tutularak ESR sinyal şiddetlerinin ısıtma süresine bağlı değişimleri incelendi. Buradan sönüm kinetiği belirlenen ve spektroskopik yarımla çarpımı $g=2.0011$ olan sinyali oluşturan paramanyetik merkezlerin tuzak derinlikleri bir başka deyişle aktivasyon enerjileri, frekans faktörleri ve ortalama çevre sıcaklığındaki ısıtma ömürleri belirlendi. Sinyali oluşturan serbest radikaller için bulunan ısıtma ömürleri $(3,5 \pm 0,05) \times 10^5$ yıl ve $(5 \pm 0,5) \times 10^6$ yıl olmuştur. Bu sonuçlar $g=2,0011$ sinyalinin ısıtma kararlılığının yüksek olduğunu göstermiştir.

Daha sonra $g=2,0011$ 'deki ESR sinyalinin büyüme eğrisi oluşturuldu ve büyüme eğrisinin (yatay) doz eksenini kestiği noktadan JD jeolojik doz değeri $8,333 \pm 1,087$ Gy olarak belirlendi. JD, örneğin geçmişten bugüne kadar geçen sürede çevreden yutmuş olduğu doz değerini vermektedir.

Jeolojik dozun belirlenmesiyle yaş tayini için ikinci adıma geçilerek örneğin bir yılda yuttuğu doz yani yıllık doz değeri hesaplandı. Daha sonra jeolojik dozun yıllık doza oranlanması ile örneğin jeolojik yaşı belirlendi. Burada Burdur gölü kabuklarının jeolojik yaşı $T=(23 \pm 3,2) \times 10^3$ yıl olarak hesaplandı. Bulunan yaş jeolojik zaman skalasında kuaterner dönemin erken pleistosen bölümüne karşılık gelmektedir. Bu yaş jeologların beklentilerinden daha genç bulunmuştur.

Bu çalışmada kullanılan kabuklar göl yüzeyinden yaklaşık 1,5 km uzaklıkta ve göl seviyesine göre yaklaşık 40-50 m daha yüksek olan bir konumdan alınmışlardır. Bölgede araştırma yapan jeologlara göre göl aktif bir fay hattı üzerindedir ve bölgede zaman zaman yer sarsıntıları olmaktadır. Bu sarsıntılar ile yer katmanlarında olabilecek kaymalar nedeni ile genç ve daha yaşlı kabuk örneklerinin birbirleri ile karışması söz konusu olabilecektir. Çalışmalarımıza konu olan ve daha yaşlı olmaları beklenen kabuk örnekleri de büyük bir olasılıkla bu yer hareketleri sonucunda yaşlı kabuklar ile karışmış genç kabuk örnekleridir.

Bu çalışmada Doz Ekleme Yöntemi kullanılmış olup, aragonit yapıdaki örnekler γ -ışınlarıyla çok kısa sürede yapay olarak ısıtılmıştır. Dolayısıyla paramanyetik

merkezlerin yoğunluğu çok kısa sürede artacaktır , diğer bir deyişle örnek çok hızlı bir biçimde yaşlanacaktır. Halbuki, doğada örnekler herhangi bir sıfırlayıcı faktör olmadığında, bugünkü yoğunluklarına çok uzun bir sürede çevredeki radyoaktif elementler ve kozmik ışınlardan gelen α , β ve γ ışınlarıyla ışınlanarak ulaşmaktadırlar. Dolayısıyla yapay büyüme eğrisinin gelişimi doğada gelişen büyüme eğrisinden farklı olacaktır ve buradan tespit edilen JD jeolojik doz değeri gerçekte örneklerde biriken doz değerinden belli bir hata sınırı içinde daha küçük olabilecektir.

Tarihlendirmede jeolojik örneğin yaşı belirlenirken, bir yılda yuttuğu doz değeri hesaplanmaktadır. Bu değer iç ve dış doz olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Burada iç doz değerleri örneğin içinde bulunan ^{238}U , ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktif safsızlıklarını miktarlarının belirlenmesiyle bulundu. Doz hızı hesaplarında ana çekirdek ile bunların ürün çekirdekleri arasında radyoaktif dengenin var olduğu varsayıldı. U ve Th bozunma zincirinde radyoaktif denge var ise , iç doz hızında önemli bir değişme söz konusu değildir. Fakat bazı durumlarda U bozunma zincirinde radonun kristal yapıdan gaz halinde kaçtığı gözlenmektedir (Desai ve Aitken, 1974). Böyle bir durumda kaçan radon gazının miktarı tespit edilip iç doz hızına düzeltme olarak eklenmesi gerekmektedir. Yapılan hesaplarda örnek için iç doz hızının yıllık doza katkısının dış doza göre daha az olmasıyla iç doz hızındaki belirsizlik yeterince önemli olmamaktadır.

Bu çalışmada yıllık doz değerinin örneğin binlerce yıllık jeolojik geçmiş süresince hiç değişmediği de varsayılmıştır. Fakat, bu süreçte güneş patlamaları gibi astronomik olaylar ve mevsimsel değişimlere bağlı olarak toprak neminde değişimler de söz konusu olabilecektir. Dolayısıyla kabuk örneklerinin örneğin gözeneklerinden iç kısımlarına girebilecek su miktarı da mevsimlere göre değişim gösterebilecektir. Bu durum iç doz hızı ve dış doz hızında değişikliklere neden olabilecektir. Dolayısıyla değişmediğini varsaydığımız yıllık dozun binlerce yıllık jeolojik bir süreç boyunca değişmemesi mümkün değildir. Bu değişimin de büyüme eğrisine düzeltme olarak eklenmesi halinde daha sağlıklı sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adler, H.H. ve Kerr, P.F. (1962). Infrared study of aragonite and calcite. *Am. Mineralogist*. 47, 700-717.
- Aitken, M. J. (1985). *Thermoluminescence dating*, Acad. Press, London.
- Aitken, M. J. (1990). *Science-based dating in archaeology*, Longman archaeology series, London and New York.
- Akdeniz, E. (1991). *Kapadokya yöresi ignimbitlerindeki kuvars minerallerinin ESR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi ve yaşının tayini*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Albuquerque, M. C. G., Azevedo, D. C. S., Cavalcante, C. L., Gonzales, S.J., Robles, M. M., Tost, R. M. et. al. (2009). Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 300, 19-24.
- Anbar, G. (2006). *Mağara çökellerinin electron spin rezonans yöntemi ile incelenmesi*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Apaydın, F. (1996). *Magnetik rezonans*. Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3, ISBN-975-491-019-7, Beytepe-Ankara.
- Barberies, G. E. ve Cavlo, H. G. (1975). EPR spectra and linewidths of Mn^{+2} in calcite. *Phys. Rev, B* (12), 853-860.
- Bell, W.T. (1976). The assessment of the radiation dose-rate for thermoluminescence dating. *Archaeometry*, 19,(1),107-111.

Desai, V. S. ve Aitken, M. J. (1974). Radon escape from pottery:effect of wetness
Archaeometry, 16,(1), 95-97.

Deü, *Kimya Bölümü Laboratuar Föyü*, 2011.

Duchesne, D., Depireux, J. ve van der Kaa, J. M. (1961). Origin of free radicals in
carboneaceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica*, 23, 209-218.

Engin, B. (1996). *Doğal kalsit minerallerinin termoluminesans ve ESR yöntemleriyle
incelenmesi ve tarihlenmesi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi.

Engin, B., Güven, O. ve Köksal F. (1999). Electron spin resonance age determination
of a travertines from turkey, *Appl. Radiat. Isotopes* 51, 689.

Engin, B., Yeşilyurt, S.K., Taner, G., Demirtaş, H. Ve Eken, M. (2006). ESR dating
of soma (Manisa, west anatolia-turkey) fosil gastropoda shells. *Nuclear
Instruments and Methods in Physics Research B*, (243), 397-406.

Engin, B., Demirtaş, H. ve Eken, M. (2006). Temperature effects on egg shells
investigated by xrd, ir and esr techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, 75,
268-277.

Engin, B., Aydaş, C., Özkul, M., Zeyrek, C. T., Büyüm, M., Gül, A. (2011). ESR
dating of satalagmite from Keloğlan cave in southwestern part of Turkey.
Radiation Effects and Defects in Solids, 165, 944-957.

Görmüş, M., Yağmurlu, F., Şentürk, M. ve Uysal, K. (2005). Jeolojik sentez: Burdur
gölü çevresi, *I.Burdur Sempozyumu*,558-568.

- Gernie, Y. ve Vignaud, G. (1970). Evolution de la structure hyperfine des signaux de résonance paramagnétique électronique de CaO dopé par des ions Mn^{+2} lors de sa carbonatation, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1285-1288.
- Grün, R. ve Invertani, C. (1985). Uranium accumulation in teeth and its effect on ESR dating- a detailed study of mammoth tooth, *Nucl. Tracks*, 10, 867-877.
- Grün, R. (1989). ESR dating for the early Earth. *Nature*, 338, 543-544.
- Grün, R. (1989). ESR dating, *Quaternary International*, 1, 65-109.
- Grün, R. (1991). Potential and problems of ESR dating. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 18, (112), 143-153.
- Ikeya, M. (1975). Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance, *Nature*, 255, 48-50.
- Ikeya, M. (1978). ESR as a method of dating. *Archaeometry*, 20, 147-148.
- Ikeya, M. ve Miki, T. (1986). Electron spin resonance dating of animal and human bones. *Science*, 207, 977-979.
- Ikeya, M., Miki, T, ve Tanaka, K. (1982). Dating of a fault by on intrafault materials, *Science*, 215, 1392-1393.
- Ikeya, M. (1983). Electron spin resonance dating in archaeology and geology. *Jeol. News*, 19, 26-30.
- Ikeya, M. ve Ohmura, K. (1983). Comparison of ESR ages of corals from marine terraces with ^{14}C and $^{230}Th/^{234}U$ ages, *Earth and Planetary Science Letters*, 65, 34-38.

- Ikeya, M. ve Miki, T. (1985). ESR age of cave deposit and natural radiation in Akiyoshi cave. *ESR dating and dosimetry, IONICS, Tokyo*, 493-497.
- Ikeya, M. (1985). Electron spin resonance, in dating method of pleistocene deposits and their problems. *Rutter, N. W. Ed. Geological Society of Canada Publications, Tronto*, 73-97.
- Ikeya, M. (1988). Dating and radiation dosimetry with ESR. *Magnetic Res. Rev.*, 13, 247.
- Ikeya, M. (1993). *New Applications of ESR dating, dosimetry and microscopy*, World Scientific Pub., 500 sayfa, 1. Baskı.
- Ikeya, M. (2001). *New Applications of ESR dating, dosimetry and microscopy*, World Scientific Pub., 500 sayfa, 2. Baskı.
- Imai, N. ve Shimokawa, K. (1985). *Dating in volcanic ash by ESR using Al and Ti centers in Plagioclase: ESR Dating and Dosimetry*.
- Imai, N. ve Shimokawa, K. (1988). ESR dating of quaternary tephra from Mt. Osarezon using Al and Ti centers in quartz: *Quaternary Science Reviews*, 7, 523-527.
- Jenkins, R. ve Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. A Wiley-Interscience Publication.
- Kikuchi, C. ve Matarrase, L. M. (1960). Dating by T.L. *Archaeology*, 13, 137-148.
- Kikuchi, C. ve Matarrase, L. M. (1960). Paramagnetic resonance absorption of ions with spin 5/2: Mn^{++} in calcite, *J. Chem Phys.* 33, 601.
- Küçükuysal, C., Engin, B., Türkmenoğlu, A. G. ve Aydaş, C. (2011). ESR dating of calcrete nodules from Bala, Ankara (Turkey): Preliminary results. *Applied radiation and isotopes*, 69, 492-499.

LeGeros, R.Z., LeGeros, J.P., Trautz, O.R. ve Klein, E. (1970). *Spectral properties of carbonate in carbonate-containing apatites*. In: Grove, E.L., Perkins, A.J. (Eds.), *Developments in Applied Spectroscopy*. Plenum Press, New York, London, pp.3-12.

Lipmann, F. (1973). Minerals, rocks and inorganic materials sedimentary carbonate minerals, *Springer-Verlag New York*, 6, 6-13.

Low, W. ve Zeira, S. (1972). ESR spectra of Mn^{+2} in heat treated aragonite. *Am. Min.*, 57, 1115-1124.

Lyons, R. G. ve Brennan B.J. (1991) Alpha/ gamma effectiveness ratios of calcite speleothem, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 18, 223.

Macedo, Z.S., Valerio, M.E.G. ve Lima, J.F. (1999). Thermoluminescence mechanism of Mn^{+2} , Mg^{+2} and Sr^{+2} doped calcite, *J.Phys. Chem. Solid* 60, 1973-1981.

Mc Keever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge U.P., Cambridge.

Michel, V., Ildefonse, Ph. ve Morin, G. (1996). Assessment of archaeological bone and dentine preservation from Lazaret cave (middle pleistocene) in france. *Palaeogeogr, Palaeoclimatol, Palaeoecol* 126, 109-119.

Miller, F. A., ve Wilkins, C.H. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions, *Anal. Chem.* 24, 1253-1294.

Moleküler titreşim hareketleri, 8 Ekim 2011, 5 Mayıs 2012, <http://biyokure.org>.

- Nambi, K. S. V. ve Aitken, M. J. (1986). Annual dose conversion factors for TL and ESR dating, *Archaeometry*, 28, (2), 202-205.
- Narasimhulu, K. V. ve Rao, J. L. (2000) EPR and IR spectral studies of the sea water mussel *mytilus conradinus* shells, *Specrochimica Acta Part A* 56, 1345-1353.
- Ponnusamy, V., Ramasamy, V., Jose, M.T. ve Anadalakshmi, K. (2012). Effect of annealing on natural calcitic crystals- a thermostimulated luminescence (TSL) study. *Journal of Luminescence*, 132, 1063-1075.
- Poole, C. P. (1967). *Electron spin resonance*, A Division of John Wiley, New York.
- Presscott, J.R. ve Stephan, L.G. (1982). The contribution of cosmic radiation to the enviromental dose for thermoluminescence dating; latitude, altitude and depth dependencies *PACT* 6, 17.
- Presscott, J.R. ve Hutton, J.T. (1988). Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 14, 223.
- Robins, G. V., Seeley, N. J. McNeil, D.A.C. ve Symons, M.C.R. (1978). Identification of ancient heat treatment in flint artefacts by ESR spectroscopy. *Nature*, 276, 703.
- Sales, K. D., Oduwole, A.D., Robins, G.V. ve Olsen, S. (1985). The radiation and thermal dependence of ESR signals in ancient and modern bones. *Nucl. Tracks*, 10, 945-951.
- Sato, T. (1982). ESR dating of Planktonic Foraminifera, *Nature*, 300, 518-521.
- Serway, R. A. ve Marshall, S. A. (1966). Electron spin resonance absorption spectrum of the AsO_3^{-2} molecule ion in γ - irradiated single crystal calcite. *J. Chem. Phys.*, 45, 2309-2314.

- Serway, R.A. ve Marshall, S. A. (1967) Electron spin resonance absorption spectrum of CO_3^- and C^{3-3} molecule ions in irradiated single crystal calcite. *J. Chem. Phys.*, 46, 1949-1952.
- Shimokawa, K., Imai, N. ve Moriyama, A. (1988). ESR dating of volcanic and baked rocks. *Quaternary Science Reviews*, 7, 529-532.
- Ulusoy, Ü. (1995). *Kuvars minerallerinin ESR yöntemi ile incelenmesi ve tarihlenmesi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 98.
- Ulusoy, Ü. (2004). ESR studies of Anatolian Gypsum, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1359-1365.
- Vance, E. R. ve Mallard W. C. (1979). Infrared studies of hydrogen in crystalline CaO and MgO, *Phys. Stat. Sol.(b)* 91, 155-160.
- Wertz, J.E. ve Bolton, J. R. (1972). *Electron spin resonance- Elementary theory and practical applications*, McGraw-Hill Book Compony, USA.
- White, L. K., Szabo, A., Carkner, P. ve Chasteen, N.D. (1978). An electron paramagnetic reosnance study of manganese (II) in the aragonite lattice of a clam shell, *J. Phys. Chem.* 81, 1420.
- Wintle, A. G. (1978). A thermoluminescence dating study of some quaternary calcite: potential and problems, *Canadian, J. Earth Sciences*, 15, 1977-1986.
- Yokoyama, Y., Nguyen, H. U. (1982). Quergebeur, J.P. ve Popeau, G. I., Some problems encountered in evaluation of annual dose-rate in the electron spin resonance dating of fossil bone, *PACT* 6, 100.
- Zeller, E. J., Levy, P. I. ve Mattern, P. (1967). *Geological dating by ESR*. Radioactive dating and low-level counting, 531-540, IAEA, Vienna.

Ziegelmann, B., Bögl, K.W. ve Schreiber, G. A. (1999). TL and ESR signals of mollusc shells correlations and suitability for the detection of irradiated foods, *Radiation Physics and Chemistry* 54, 413-423.