

**KAHRAMANMARAŞ-MİNNETPINARI, ERZİNCAN-AKMEZAR,  
ÇİLHORUZ, ERZURUM-GÜLLÜDERE, TASMASOR, ARDAHAN-  
SAZPEGLER KAZILARINDA ELE GEÇEN ORTAÇAĞ'A AİT  
SERAMİKLERİN XRF İLE ARAŞTIRILMASI**

**Tuğba DORU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007**

**ANKARA**

Tuğba DORU tarafından hazırlanan KAHRAMANMARAŞ-MİNNETPINARI, ERZİNCAN-AKMEZAR, ÇİLHORUZ, ERZURUM-GÜLLÜDERE, TASMASOR, ARDAHAN-SAZPEGLER KAZILARINDA ELE GEÇEN ORTAÇAĞ'A AİT SERAMİKLERİN XRF İLE ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Pervin ARIKAN  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile FİZİK Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Mehmet Zengin

Üye : Prof. Dr. Cüneyt Can

Üye : Prof. Dr. Pervin Arıkan

Üye : Prof. Dr. Abdullah Günen

Üye : Prof. Dr. Ergün Kasap

Tarih : 16/01/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tuğba Doru

**KAHRAMANMARAŞ-MİNNETPINARI, ERZİNCAN-AKMEZAR,  
ÇİLHORUZ, ERZURUM-GÜLLÜDERE, TASMASOR, ARDAHAN-  
SAZPEGLER KAZILARINDA ELE GEÇEN ORTAÇAĞ'A AİT  
SERAMİKLERİN XRF İLE ARAŞTIRILMASI  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Tuğba DORU**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ocak 2007**

**ÖZET**

Bu çalışmada Orta Çağ'a tarihlenmiş altı farklı kazı bölgesinden ele geçen, 32 adet sırlı ve sırsız seramik parçası XRF (X-ışını floresans) tekniği ile incelenmiştir. Seramikler, GÜ-ARÇED tarafından BTC-HPBH projesi çerçevesinde Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler bölgelerinde yapılan kazılar sonucu ele geçirilmiştir. Her kazı bölgesinin iznli örneklerine kantitatif, izinsiz örneklerine ise kalitatif analiz uygulanmıştır. İznli örneklerin sırları kazınarak kalitatif olarak incelenmiştir. Elde edilen kantitatif verileri kümelenmek amacıyla SPSS istatistik programı kullanılarak Faktör Analizi ile HCA (Hiyerarşik Kümeleme Analizi) adında özel istatistik teknikler uygulanmıştır. Bu teknikler kazı bölgelerine tek tek ve tüm bölgelere toplu halde uygulanmıştır. Sonuçta MP-3, GD-1, AKM-1 kodlu numunelerin gruptan ayrıldığı görülmüştür. İki kazı bölgesi Çilhoroz ve Minnetpınarı seramiklerine XRD (X-ışını toz kırınım) tekniği kullanılarak minerolojik analizleri yapılmıştır. Mineral kompozisyonları kuvars, albit ve sadece ÇH-5 numaralı örnekte keatit minerali olarak gözlenmiştir. Yapılan kil analizinde illit ve kaolinit killeri belirlenmiştir.

Sırlarda en baskın element olarak Pb gözlenmiş ve bunu Cu ve Fe elementleri

takip etmiştir. XRF tekniği ile elde edilen sonuçlar, istatistik analizlerle değeriendirilerek XRD ve arkeolojik yorumlarla desteklenmiştir. Tekniđimizin hızlı, hassas, ekonomik ve güvenilir olmasının yanında tahribatsız olması arkeolojik eserler için son derece uygun olduğunu göstermektedir.

**Bilim Kodu** :202. 2.005  
**Anahtar Kelimeler** : X-ışınları floresans analizi, Seramik, Sır, Arkeometri, EDXRF spektrometresi, KahramanMaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler  
**Sayfa Adedi** : 85  
**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Pervin ARIKAN

**INVESTIGATION OF THE CERAMICS FROM MEDIEVAL AGES THAT  
ARE OBTAINED DURING THE EXCAVATIONS OF KAHRAMANMARAŞ-  
MİNNETPINARI, ERZİNCAN-AKMEZAR, ÇİLHORUZ, ERZURUM-  
GÜLLÜDERE, TASMASOR, ARDAGAH-SAZPEGLER BY XRF TECHNIQUE  
(M. Sc. Thesis)**

**Tuğba DORU**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
January 2007**

**ABSTRACT**

In this study, 32 units of glazed and non-glazed ceramic pieces which are dated to medieval ages, are examined by XRF (X-ray fluorescence) technique. The ceramics are obtained from the excavation, sites in Kahramanmaraş-Minnetpinari, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler that are within the content of BTC-HPBH project by GU-ARCED. At each excavation site, quantitative analysis and qualitative analysis are performed to their destructive and non-destructive samples respectively. The glazes of the destructive samples are scraped and they are analyzed as for qualitative aspects at their glazes. In order to cluster of the quantitative data that are obtained SPSS statistical program is applied, and accordingly Factor Analysis is implemented. Also special statistical techniques titled HCA (Hierarchical Cluster Analysis) are applied on them. Such techniques are applied to the excavations sites both individually and jointly to all of such sites. As a result it is observed that the samples coded as MP-3, GD-1 and AKM-1 are distinguished from the group. In the ceramics that are obtained from two excavation sites titled Cilhoroz and Minnetpinari, their mineralogical analysis are done by XRD (X-Ray Diffraction) technique. The composition of minerals are obtained as quartz, albite, and only in the sample coded CH-5, it is observed as keatite. Illite and

kaolinite clays are observed during the clay analysis. Pb is found as the major element in the glazes and it is followed by Cu and Fe elements. The results that are obtained by XRF technique are evaluated by statistical analysis and supported by XRD and archeological comments. As our technique is non-destructive in addition to its qualifications of being rapid, precise, economic and reliable, this indicates that it is very suitable for the characterise of archeological materials.

|              |                                                                                                                                                                           |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Science Code | : 202.2.005                                                                                                                                                               |
| Key Words    | :X-Ray fluorescence analysis, Ceramic, Glaze, Archeometer, EDXRFS, Kahramanmaraş-Minnetpinari, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmasor, Ardahan-Sazpegler |
| Page Number  | : 85                                                                                                                                                                      |
| Adviser      | : Prof. Dr. Pervin ARIKAN                                                                                                                                                 |

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin gerçekleşmesinde her türlü imkanı sağlayarak, tüm maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, saygıdeğer hocam Prof.Dr. Pervin ARIKAN'a şükranlarımı sunarım.

Tezimin hazırlanmasında büyük katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi ARÇED müdürü Sayın Yrd. Doç. Dr. Yücel ŞENYURT, Dr. Vahit Macit TEKİNALP ve yardımlarını esirgemeyen tüm ARÇED çalışanlarına teşekkür ederim.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi X-Işını Floresans laboratuvarındaki deneysel çalışmalarımın yapılmasında bana laboratuvar imkanlarını kullanma fırsatını veren ve yardımlarından dolayı Sayın Dr. Abdullah ZARARSIZ, Rıdvan KIRMAZ, Dr. Nurettin EFE ve Mehmet KAPLAN'a, Teknoloji Bölümü Başkanı Dr. Erdal TAN'a, Malzeme birimi laboratuvarında çalışan Dr. Şükrü ÇAVDAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Kil mineralleri analizlerinde yardımcı olan Ankara Üniversitesi, Jeoloji mühendisliği öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr Zehra KARAKAŞ' a teşekkür ederim.

Çalışmalarımda yardımını esirgemeyen arkadaşım Burcu ENDER'e teşekkür ederim.

Her daim yanımda olan ve bu süreçte de sürekli destekçim olan aileme ve çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                               | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------|--------------|
| ÖZET .....                                    | iv           |
| ABSTRACT .....                                | vi           |
| TEŞEKKÜR.....                                 | viii         |
| İÇİNDEKİLER .....                             | ix           |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                     | xiii         |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                      | xiv          |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                      | xvii         |
| HARİTALARIN LİSTESİ.....                      | xviii        |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                  | xix          |
| 1. GİRİŞ .....                                | 1            |
| 2. TEORİ .....                                | 5            |
| 2.1. X- Işınlarnn Bulunuşu.....               | 5            |
| 2.2. X-Işınlarnn Genel Özellikleri .....      | 5            |
| 2.3. X-Işınlarnn Parametreleri .....          | 6            |
| 2.4. X-Işınlarnn Meydana Gelişii.....         | 7            |
| 2.4.1. Sürekli X-ışını spektrumu .....        | 7            |
| 2.4.2. Karakteristik X-ışını spektrumu .....  | 8            |
| 2.5. X –Işınlarnn Madde İle Etkileşmesi ..... | 11           |
| 2.5.1. Fotoelektrik olay .....                | 12           |
| 2.5.2. Compton ve Rayleigh saçılmaları .....  | 13           |

**Sayfa**

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6. X-Işınlarnnın Soğurulması.....                                | 14 |
| 2.7. Primer Floresans Denklemi.....                                | 18 |
| 2.8. X-Işını Floresans Spektrometresi.....                         | 22 |
| 2.9. X-Işını Diffraktometresi.....                                 | 24 |
| 2.10. X-Işını Floresans Uygulama Teknikleri.....                   | 26 |
| 2.10.1. Nitel analiz ( Kalitatif analiz).....                      | 26 |
| 2.10.2. Nicel analiz ( Kantitatif analiz ) .....                   | 27 |
| 2.10.3.Yapı analizi .....                                          | 29 |
| 2.10.4. İstatistik analiz .....                                    | 30 |
| 3. DENEYSEL KISIM.....                                             | 31 |
| 3.1. Kazı Bölgeleri ve Arkeolojik Numuneler .....                  | 31 |
| 3.2. Numunelerin Hazırlanması .....                                | 42 |
| 3.3. Deney Sistemi .....                                           | 44 |
| 3.3.1. Tüplü X-ışını floresans spektrometresi .....                | 44 |
| 3.3.2. X-ışını toz difraktometresi sistemi .....                   | 50 |
| 4. ANALİZLER .....                                                 | 51 |
| 4.1. KahramanMaraş-Minnetpınarı Seramik Numunelerinin Analizi..... | 51 |
| 4.2. Erzincan-Akmezar Seramik Numunelerinin Analizi .....          | 56 |
| 4.3. Erzincan-Çilhoroz Seramik Numunelerinin Analizi.....          | 59 |
| 4.4. Erzurum-Güllüdere Seramik Numunelerinin Analizi .....         | 63 |
| 4.5. Erzurum-Tasmasor Seramik Numunelerinin Analizi.....           | 65 |
| 4.6. Ardahan-Sazpegler Seramik Numunelerinin Analizi.....          | 69 |
| 4.7. Tüm Numunelerin İstatistik Değerlendirilmesi .....            | 72 |

|                                                               | <b>Sayfa</b> |
|---------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.8. Sırların Kalitatif Analiz Sonuçlarının İncelenmesi ..... | 74           |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                    | 77           |
| KAYNAKLAR .....                                               | 81           |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                | 85           |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                           | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. X-ışınlarının özellikleri ve madde ile etkileşmesi .....                             | 6     |
| Çizelge 2.2. Geçiş kuralları ve kuantum sayıları .....                                            | 8     |
| Çizelge 2.3. Diffraksiyon metodları.....                                                          | 26    |
| Çizelge 3.1. Minnetpınarı' na ait numunelerin özellikleri.....                                    | 35    |
| Çizelge 3.2. Akmezar' a ait numunelerin özellikleri.....                                          | 36    |
| Çizelge 3.3. Çilhoroz' a ait numunelerin özellikleri.....                                         | 38    |
| Çizelge 3.4. Güllüdere' ye ait numunelerin özellikleri.....                                       | 39    |
| Çizelge 3.5. Tasmasor' a ait numunelerin özellikleri .....                                        | 41    |
| Çizelge 3.6. Sazpegler'e ait numunelerin özellikleri.....                                         | 42    |
| Çizelge 3.7. Enerji dağılımlı XRF spektrometresinin özellikleri.....                              | 45    |
| Çizelge 3.8. Si-Li dedektörün özellikleri .....                                                   | 46    |
| Çizelge 4.1. Minnetpınarı kazısı izinsiz seramik hamurlarının<br>kalitatif analiz sonuçları ..... | 51    |
| Çizelge 4.2. Minnetpınarı kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları .....                      | 51    |
| Çizelge 4.3. Minnetpınarı kazısı izinli seramik hamurlarının<br>kantitatif analiz sonuçları ..... | 53    |
| Çizelge 4.4. Minnetpınarı izinli numunelerine ait kil analizi.....                                | 56    |
| Çizelge 4.5. Akmezar kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları .....                           | 56    |
| Çizelge 4.6. Akmezar kazısı izinli seramik hamurlarının<br>kantitatif analiz sonuçları .....      | 58    |
| Çizelge 4.7. Çilhoroz kazısı izinli seramik hamurlarının<br>kantitatif analiz sonuçları .....     | 59    |
| Çizelge 4.8. Çilhoroz izinli numunelerine ait kil mineral analizi .....                           | 63    |

| <b>Çizelge</b>                                                                               | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 4.9. GD-1 örneğinin sırasında XRF analizleri sonucunda gözlenen elementler .....     | 63           |
| Çizelge 4.10. Güllüdere kazısı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları ..... | 64           |
| Çizelge 4.11. Tasmasor kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları.....                     | 66           |
| Çizelge 4.12. Tasmasor kazısı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları .....  | 67           |
| Çizelge 4.13. Sazpegler kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları .....                   | 69           |
| Çizelge 4.14. Sazpegler kazısı izinsiz seramik hamurunun kalitatif analiz sonuçları .....    | 69           |
| Çizelge 4.15. Sazpegler kazısı izinli seramik hamurlarının kalitatif analiz sonuçları .....  | 70           |
| Çizelge 4.16. Kahverengi sırların kalitatif analizi .....                                    | 74           |
| Çizelge 4.17. Yeşil sırların kalitatif analizi.....                                          | 74           |
| Çizelge 4.18. Turkuaz sırların kalitatif analizi.....                                        | 75           |
| Çizelge 4.19. Sarı sırların kalitatif analizi.....                                           | 75           |
| Çizelge 4.20. Koyu yeşil sırların kalitatif analizi.....                                     | 75           |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                        | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum .....                                                                                    | 5     |
| Şekil 2.2. Karakteristik X-ışını spektrumlarının uyarılma metodları ve bunu izleyen karakteristik floresans X-ışınları ..... | 9     |
| Şekil 2.3. Karakteristik X-ışını spektrum çizgileri .....                                                                    | 10    |
| Şekil 2.4. Bazı belirgin X-ışınları çizgileri ve Moseley Yasası .....                                                        | 12    |
| Şekil 2.5. Fotoelektrik olay .....                                                                                           | 13    |
| Şekil 2.6. Compton saçılması.....                                                                                            | 14    |
| Şekil 2.7. X-ışınlarının absorplanması .....                                                                                 | 14    |
| Şekil 2.8. K ve L tabakalarına ait soğurma sınırlarının kütle soğurma katsayısına etkileri.....                              | 17    |
| Şekil 2.9. X-ışını floresans şiddeti hesaplamasındaki bileşenler .....                                                       | 18    |
| Şekil 2.10. Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresinin temel bileşenleri .....                                     | 23    |
| Şekil 2.11. X-ışını tüpünün şematik gösterimi.....                                                                           | 24    |
| Şekil 2.12. Bazı dedektörlerin ayırma gücü .....                                                                             | 24    |
| Şekil 2.13. X-ışınlarının atom düzlemlerinden yansımaları .....                                                              | 25    |
| Şekil 2.14. Standartla karşılaştırma metodu için kalibrasyon doğrusu .....                                                   | 29    |
| Şekil 3.1. Tüplü sistemin sayım geometrisi .....                                                                             | 46    |
| Şekil 3.2. CaO için kalibrasyon doğrusu.....                                                                                 | 47    |
| Şekil 3.3. FeO için kalibrasyon doğrusu .....                                                                                | 48    |
| Şekil 3.4. TiO <sub>2</sub> için kalibrasyon doğrusu.....                                                                    | 48    |
| Şekil 3.5. Sr için kalibrasyon doğrusu .....                                                                                 | 49    |

| <b>Şekil</b>                                                                                                  | <b>Sayfa</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 3.6. Montana Soil standardının XRF spektrumu (medium element).....                                      | 49           |
| Şekil 4.1. MP-5 kodlu numunenin hamur spektrumu (medium element).....                                         | 52           |
| Şekil 4.2. MP-5 kodlu numunenin koyu yeşil sır spektrumu (medium element) .....                               | 52           |
| Şekil 4.3. Minnetpınarı kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği.....                         | 53           |
| Şekil 4.4. Minnetpınarı kazısı kantitatif analiz sonuçlarının kümeleme analizi .....                          | 54           |
| Şekil 4.5. Tüm Minnetpınarı numunelerinin XRD analizi sonucu<br>elde edilen 2 tetaya karşı sayım grafiği..... | 55           |
| Şekil 4.6. AKM-1 kodlu numunenin koyu yeşil sır spektrumu<br>(medium element) .....                           | 57           |
| Şekil 4.7. AKM-1 kodlu numunenin sarı sır spektrumu (medium element).....                                     | 57           |
| Şekil 4.8. Akmezar kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği.....                              | 58           |
| Şekil 4.9. Akmezar kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi .....                                 | 59           |
| Şekil 4.10. ÇH-2 kodlu numunenin hamur spektrumu (medium element) .....                                       | 60           |
| Şekil 4.11. ÇH-4 kodlu numunenin hamur spektrumu (medium element) .....                                       | 60           |
| Şekil 4.12. Çilhoroz kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği .....                           | 61           |
| Şekil 4.13. Çilhoroz kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi.....                                | 61           |
| Şekil 4.14. Tüm Çilhoroz numunelerinin XRD analizi sonucu elde edilen<br>2 tetaya karşı sayım grafiği .....   | 62           |
| Şekil 4.15. GD-1 numunesinin yeşil sır spektrumu (heavy traces).....                                          | 64           |
| Şekil 4.16. Güllüdere kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği .....                          | 65           |
| Şekil 4.17. Güllüdere kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi.....                               | 65           |
| Şekil 4.18. TMS-2 kodlu numunenin açık yeşil sır spektrumu (heavy traces) .....                               | 66           |
| Şekil 4.19. TMS-4 kodlu numunenin yeşil sır spektrumu (heavy traces).....                                     | 67           |
| Şekil 4.20. Tamasor kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği .....                            | 68           |

| <b>Şekil</b>                                                                                    | <b>Sayfa</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 4.21. Tasmasor kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi .....                 | 68           |
| Şekil 4.22. SPG-1 kodlu numunenin hamur spektrumu (medium element) .....                        | 69           |
| Şekil 4.23. SPG-1 kodlu numunenin açık yeşil sır spektrumu<br>(medium element) .....            | 70           |
| Şekil 4.24. Sazpegler kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği.....             | 71           |
| Şekil 4.25. Sazpegler kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi.....                 | 71           |
| Şekil 4.26. Tüm izinli seramik numunelerinin kantitatif sonuçlarının<br>dendrogram grafiği..... | 72           |
| Şekil 4.27. Tüm izinli seramik numunelerinin kantitatif sonuçlarının<br>kümeleme analizi .....  | 73           |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                           | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 3.1. Minnetpınarı analizlik örnekler .....                                | 34    |
| Resim 3.2. Akmezar kazı alanı .....                                             | 35    |
| Resim 3.3. Akmezar kazısı örnekleri .....                                       | 36    |
| Resim 3.4. Çilhoroz kazısı örnekleri.....                                       | 37    |
| Resim 3.5. Güllüdere köyünün güneyinden kazı alanına ve Aşkale ovası .....      | 38    |
| Resim 3.6. Güllüdere kazısı örnekleri.....                                      | 39    |
| Resim 3.7. Tasmasor kazısı örnekleri .....                                      | 40    |
| Resim 3.8. Sazpegler kazısı örnekleri .....                                     | 42    |
| Resim 3.9. Mylar film kaplı numune kaplarına hazırlanmış<br>toz numuneler ..... | 44    |
| Resim 3.10. Oxford ED-2000 model tüplü X-ışını floresans spektrometresi.....    | 46    |
| Resim 3.11. Bruker D8 Advance model X-ışını difraktometresi.....                | 50    |

**HARİTALARIN LİSTESİ**

| <b>Harita</b>                                              | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------|--------------|
| Harita 3.1. BTC-HPBH projesi kazı bölgeleri haritası ..... | 31           |
| Harita 3.2. Minnetpınarı ve çevresi.....                   | 34           |
| Harita 3.3. Çilhoroz ve çevresi.....                       | 37           |
| Harita 3.4. Tasmazor ve çevresi .....                      | 40           |
| Harita 3.5. Sazpegler ve çevresi.....                      | 41           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler     | Açıklama                            |
|--------------|-------------------------------------|
| $\alpha$     | Alfa ışınları                       |
| $\beta^-$    | Beta ışınları                       |
| $e^-$        | Elektron                            |
| $p^+$        | Proton                              |
| $n$          | Nötron                              |
| $\beta^+$    | Pozitron                            |
| $\gamma$     | Gama ışınları                       |
| $\lambda$    | Dalga boyu                          |
| $c$          | Işık hızı                           |
| $Z$          | Elementin atom numarası             |
| $A$          | Elementin kütle numarası            |
| $\text{\AA}$ | Angstrom                            |
| $h$          | Planck sabiti                       |
| $E$          | Saçılan fotonun enerjisi            |
| $E_b$        | Elektronun bağlanma enerjisi        |
| $E_f$        | Sökülen elektronun kinetik enerjisi |
| $\mu$        | Çizgisel soğurma katsayısı          |

|                         |                                             |
|-------------------------|---------------------------------------------|
| $\sigma$                | Saçılma                                     |
| katsayısı               |                                             |
| <b>Simgeler</b>         | <b>Açıklama</b>                             |
| $\tau$                  | Fotoelektrik soğurma katsayısı              |
| $\pi$                   | Çift oluşum katsayısı                       |
| $m_0$                   | Elektronun durgun kütlesi                   |
| $\lambda_{\text{maks}}$ | Maksimum dalga boyu                         |
| $\lambda_{\text{min}}$  | Minimum dalga boyu                          |
| $n$                     | Baş kuantum sayısı                          |
| $l$                     | Açısal momentum                             |
| $s$                     | Spin kuantum sayısı                         |
| $j$                     | Toplam kuantum sayısı                       |
| $\mu_m$                 | Kütle soğurma katsayısı                     |
| $\mu_a$                 | Atomik soğurma katsayısı                    |
| $\mu_{\text{mol}}$      | Molar soğurma katsayısı                     |
| $I$                     | Foton demetinin şiddeti                     |
| $N$                     | Avogadro sayısı                             |
| $D$                     | Numune kalınlığı                            |
| $\varphi_1$             | Numuneye geliş açısı                        |
| $\varphi_2$             | Fotonun numuneden çıkış açısı               |
| $E_0$                   | Çıkan birincil floresans fotonunun enerjisi |
| $\omega_{k,i}$          | K-kabuğundaki floresans verim               |
| $J_{k,i}$               | K-L atlama faktörü                          |

|                    |                                                  |
|--------------------|--------------------------------------------------|
| $f_i$              | Yörüngesel elektron geçiş olasılığı              |
| $\varepsilon(E_i)$ | Dedektör verimi                                  |
| <b>Simgeler</b>    | <b>Açıklama</b>                                  |
| <b>G</b>           | Geometri ve kaynak şiddetine bağlı orantı sabiti |
| $S_i$              | i elementinin x-ışını spektrometreye hassasiyeti |
| <b>C</b>           | Konsantrasyon                                    |
| <b>m</b>           | Kalibrasyon faktörü                              |
| $I_p$              | Tepe şiddeti                                     |
| $d\Omega$          | Katı açısı                                       |
| $\chi_i$           | Toplam kütle soğurma katsayısı                   |
| $\rho$             | Yoğunluk                                         |

|                    |                                                                |
|--------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                                                |
| <b>XRF</b>         | X-Işını Floresans Spektrometresi                               |
| <b>XRD</b>         | X-Işını Difraktometresi                                        |
| <b>EDXRF</b>       | Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi              |
| <b>BTC-HPBH</b>    | Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı                       |
| <b>GÜ-ARÇED</b>    | Gazi Üniversitesi Arkeolojik Çevre Değerleri Araştırma Merkezi |
| <b>HCA</b>         | Hiyerarşik Kümeleme Analizi                                    |

## 1. GİRİŞ

X-Işınları, 1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen (Würzburg Üniversitesi, Bavaria, Almanya) tarafından tesadüfi olarak keşfedilmiştir [1]. Perrin, 1896 yılında X-ışını şiddetini iyonizasyon odası kullanarak ölçmüştür, Barkla, 1911 yılında emisyon çizgisi serilerini açıklarken [2], M. von Laue, W. Friedrich ve E.P. Knipping 1912’de, X-ışınlarının kristalden saçıldıklarını gösterdiler. Moseley 1913’te X-ışını spektral çizgilerin dalga boyunun atom numarası ile orantılı olduğunu göstermiştir [3]. Hadding ilk defa X-ışını spektrumu kullanarak mineral analizini 1922’de yaparken [4], Hevesy 1923 yılında sekonder uyarma (floresans) spektrometresi ile çalışmışlardır.

Friedman ve Birks, 1948 yılında ilk ticari amaçlı prototip X-ışını floresans spektrometresini kurmuşlardır [5].

EDXRF spektroskopisi, temel fizik araştırmalarında, metallurji de, alaşım analizlerinde, endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizlerinde, tıp, biyokimya, (kan ve doku analizlerinde), maden filizlerinin analizlerinde, arkeolojik ve sanat eserlerinin tahribatsız olarak incelenmesi ve çevre araştırmaları (hava, su, toprak kirliliği) gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Süratli, aynı anda birçok elementin analizini yapabilmesi ve maliyetinin düşük olması EDXRF’in avantajlarıdır [6,7].

Arkeolojik eserlerde kimyasal kompozisyonun tespiti için elementel analiz araştırmalarında XRF ve NAA teknikleri kullanılmaktadır. X-ışını difraktometresi ise kristal yapının aydınlatılmasında kullanılır [8].

Arkeolojik seramik eserlerin kimyasal analizi ilk defa Boston Müzesinden Edward Robinson’ın isteği üzerine T.W.Richards tarafından Harward Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Bugün olduğu gibi o zamanda amaç seramik parçalarının yapısında bölgesel kil yatakları kullanılıp kullanılmadığı konusunda fikir edinmektir [9].

Arkeolojik eserlerin kaynağını belirlemek için kompozisyon analizinin kullanımı son yirmi yılda yaygınlaşmıştır. Tarih öncesi ve erken tarihli benzer kaynaklı buluntuların mümkün ortaklığını değerlendirmede bilginin çoğu eser elementlerde yer alır. Farklı uygarlıkların yaşantısını anlamaya yardımcı olan materyallerden biri olan seramikle uygarlığın bolluğu ve çeşitliliği anlaşılır [10,11].

Bu nedenle XRF spektrometresi ile arkeolojik eserlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin sonucunda elde edilen bilgiler, arkeolojik bulgularla bir arada değerlendirildiğinde ortaya çıkan yorumlar tarihe her yönde ışık tutmaktadır.

Arkeometri üzerine yurt içi ve yurt dışında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Birgül ve arkadaşları NAA ve XRF analiz metodları ile belirlenen element konsantrasyonlarını kullanarak sonuçların istatistiki davranışlarını karşılaştırmışlardır [12].

T. Özal, H. Erten, D. Tezgör, A. Zararsız Sinop -Demirci yöresindeki kil kökenli arkeolojik mutfak eşyalarının PXRD, FT-IR, XRF spektroskopisi ve TGA yöntemleri ile incelemiştir [13].

Barone ve arkadaşları Sicilya'ya ait tarihi çanak çömleklerin XRF tekniğiyle kimyasal karakterizasyonu ve çok değişkenli istatistik analizlerini yapmışlardır [14].

Ü. Köklü Bizans, Selçuk, İznik seramiklerinin sır ve renk malzemelerinin kimyasal bileşimini XRF ve XRD teknikleri ile incelemiştir [15].

F. Çoban, Ş. Kunç ve arkadaşları Ayasofya Çinilerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini çeşitli metodlarla incelemiştir [16].

Kieft ve arkadaşları Kuzey Suriye'den Roma ve Yunan dönemine ait seramiklerin PIXE ile kümeleme analizini kullanarak incelemesini yapmışlardır [17].

Pişmiş toprağın en önemli özelliği 400 derecenin üzerindeki bir sıcaklıkta pişirildikten sonra, artık eski plastik kil haline dönüştürülememesi, bir başka deyişle,

kırıldıktan sonra tekrar kullanılamaması ve böylece yok olmayan çöp olarak günümüze kadar kalabilmesidir. Bu nedenle pişmiş toprak kaplar arkeolojik araştırmalarda en yoğun ve yaygın olarak bulunan en eski teknoloji ürünüdür. Hamurun yapısı, pişirilme ve biçimlendirilme teknikleri, kap biçimleri ve yüzey görünümleri incelendiğinde, kullanıldıkları devir toplumlarının gereksinimlerini, ulaştıkları teknolojik aşamaları, zevklerini, farklı toplumların birbiriyle olan ilişkilerini, sosyal yapılaşmalarını hatta etnik farklılıklarını, bu toplumların yaşadıkları bölgeyi ve yaşam süreçlerini ortaya koyan en önemli ipuçlarını verir [18].

Munita ve arkadaşları Rezende arkeolojik bölgeden tarih öncesi seramiklerin major ve eser element karakterizasyonunu yapmışlardır. Üç çok değişkenli metod kümeleme, diskriminant ve temel bileşen analizleri hazırlanan data'lara uygulanmıştır. Bu metodları SPSS ve Statistica programlarını kullanarak uygulamışlardır [10].

Bu çalışmada GÜ-ARÇED tarafından 2003 yılında BTC-HPBH projesi çerçevesinde yapılan kazılar sonucu ele geçirilen Ortaçağ'a tarihlenen sırlı ve sırsız toplam 32 adet seramik parçası EDXRF tekniği ile incelenmiştir. Seramikler Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler kazı bölgelerine aittir.

Seramiklerin 3 tanesi izinli olmayıp bu örneklere tahribat verilmeden analiz edilmesi istenmiştir. Bu yüzden tahribatsız analiz istenen örneklere kalitatif, diğer örneklere kantitatif analiz uygulanmıştır. Seramiklerin bir bölümü sırlı seramik olup, bu seramikler sırlarından arındırılıp hamurları toz hale getirilerek kantitatif olarak analiz edilmiştir. Sırlarda kalitatif olarak incelenerek, renklerine göre incelenmiştir.

Tezin birinci bölümünde giriş yapılarak, XRF tekniğinin kullanım alanları ve bu alanda yapılmış çalışmalardan bahsedilmiştir.

İkinci bölümde teoriye yer verilmiş, X-ışınlarının genel özellikleri, meydana gelişi, madde ile etkileşmesinden bahsedilip Primer Floresans Denklemi çıkarılmıştır. Kullanılan tekniklerden bahsedilerek, XRF ve XRD hakkında bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölüm deneysel kısma ayrılmıştır. Bu bölümde kazı bölgeleri ve arkeolojik numuneler hakkında bilgi verilerek, numunelerin hazırlanışı açıklanmıştır. Deney sisteminden bahsedilmiştir.

Dördüncü bölümde her bölgeye ait seramiklerin ayrı ayrı XRF analizi yapılmış, analiz sonuçlarına istatistik değerlendirme uygulanmıştır. İstatistik değerlendirme HCA ve dendrogram grafiği ile yapılmıştır. Minnetpınarı ve Çilhoroz numunelerine XRD analizi de yapılarak kil mineral analizleri yapılmıştır. Tüm seramik analizlerine toplu halde istatistik uygulanarak genel bir değerlendirme yapılmıştır. Tüm numunelerin sırlarının kalitatif analiz sonuçları incelenmiştir.

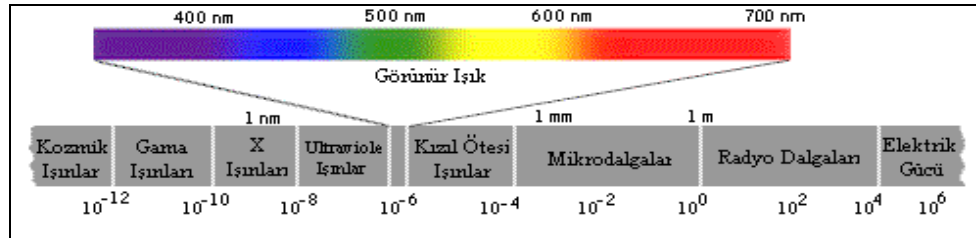
Beşinci bölüm sonuç ve önerilere ayrılarak yapılan tüm analizler ve istatistiklerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Arkeolojik bilgilerin ışığı altında sonuçların birbiriyle örtüştüğü görülerek XRF tekniğinin arkeolojik eserler için uygun bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

## 2. TEORİ

### 2.1. X- Işınlının Bulunuşu

Bütün radyasyon çeşitleri ikili bir doğaya sahiptir. Bazı özellikleri en iyi parçacık doğası ile açıklanırken, bazı özellikleri de dalga yapısı ile açıklanabilmektedir. Parçacık yapısındaki radyasyona alfa ışınları ( $\alpha$ ), beta ışınları ( $\beta$ ), nötronlar (n), elektronlar (e), pozitronlar ( $\beta^+$ ) ve genelde yüksek enerjili protonlardan oluşan birincil kozmik ışınları ( $p^+$ ) örnek olarak gösterilebilir.

X- ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen  $10^{-5}$ - $100\text{\AA}$  dalga boyu aralığındaki elektromanyetik radyasyon olarak tarif edilebilir. Şekil 2.1’de elektromanyetik spektrum görülmektedir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

### 2.2. X-Işınlının Genel Özellikleri

X-ışınları diğer tüm elektromanyetik radyasyon gibi dalga ve parçacık özelliklerine sahiptir. Tanecik özelliklerini Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon; dalga özelliklerini hız, polarizasyon, ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) açıklar. Çizelge 2.1’de X-ışınlarının bazı özellikleri ve madde ile etkileşmesi sırasında meydana gelen olaylar verilmiştir [6].

Çizelge 2.1. X-ışınlarının özellikleri ve madde ile etkileşmesi [6].

| Genel özellikler                                                                                                                                        | Etkileşme sonucu çıkan tanecik                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sürekli spektrum verir.<br>Kesikli spektrum verir.<br>Işık hızıyla yayılır.<br>Doğrular halinde yayılır.<br>Elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler. | İyon<br>Fotoelektron<br>Auger elektronu<br>Geri tepme elektronu<br>Elektron pozitron çifti                 |
| Yapabileceği fiziksel olaylar                                                                                                                           | X-ışını soğurmasının kalıcı sonuçları                                                                      |
| Transmisyon<br>Kırılma<br>Yansıma<br>Polarizasyon<br>Koherent saçılma<br>İnkoherent saçılma<br>Fotoelektrik olay                                        | Radyasyon tahribatı<br>Sıcaklık artması<br>Fotoelektrik iyonizasyon<br>Genetik değişme<br>Hücresinin ölümü |

### 2.3. X-Işınlının Parametreleri

Frekans ( $\nu$ ): Frekans birim zamandaki titreşim sayısı olarak tarif edilir. Birimi Hertz'dir.  $\text{Hz}=\text{tit./s}$  [6].

Dalga Boyu ( $\lambda$ ): Dalga boyu ard arda gelen iki dalga tepesi arasındaki uzaklık olarak tanımlanır. Dalga boyu genellikle Angstrom ( $\text{\AA}$ ) olarak verilir.  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  dir.

Dalga boyu ile frekans arasındaki bağıntı:

$$\lambda_m = c/\nu \text{ veya} \quad (2.1)$$

$$\lambda_{\text{\AA}} = (c/\nu) \cdot 10^{10} \quad (2.2)$$

Burada  $c$  ışığın boşluktaki hızı olup, değeri  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  dir.

Enerji ( $E$ ): Bir X-ışını fotonunun enerjisinin bir ölçüsüdür. Foton enerjisi joule olarak verilir. Ancak eV oldukça sık kullanılmaktadır.

$$E_{\text{joule}} = h \cdot \nu = h \cdot (c/\lambda_m) \quad (2.3)$$

$$E_{\text{eV}} = h \cdot (c/\lambda_m \cdot e) \quad (2.4)$$

$E_{\text{eV}} = 12.400/\lambda_{\text{\AA}}$  ve  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  olarak verilir. Burada;

eV: Elektron Volt

h: Planck sabiti:  $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

**Şiddet:** Bir x ışını demetinin şiddeti, birim zamanda birim alan başına düşen enerji olarak tarif edilir. Genellikle  $\text{m}^2$  ye gelen enerji (joule) dir. X-ışını spektrometrik analizinde sayım (count/s) olarak verilir. Yani birim zamanda birim alan başına gelen foton sayısı olarak verilir.

## 2.4. X-Işınlının Meydana Gelişi

X-ışınları doğal ve yapay olarak iki şekilde meydana gelir.

a) Doğal X-ışınları: Atom çekirdeğinin bir elektron yakalaması, iç dönüşüm ve  $\beta$  bozunumu olaylarının sonucunda atom tarafından doğal olarak X-ışınları yayınlanır.

b) Yapay X-ışınları: Maddenin X-ışını tüpünden veya başka bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla veya elektron, proton,  $\alpha$  parçacıkları ve iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden oluşur. Fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (kesikli) spektrum, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli spektrum elde edilir.

### 2.4.1. Sürekli X-ışını spektrumu

Yüksek hızlı yüklü parçacıklar bir elektrik alan içinde ivmeli olarak hareket ederlerken ani olarak yavaşlatılmaları veya durdurulmaları sonucu ışıma yaparlar [1]. Burada ilk ve son hızları arasındaki enerji farkına eşit enerjide X-ışınları yayarlar. Bu

ışımaya, frenleme ışıması anlamına gelen ‘Bremsstrahlung’ denir. Dört temel özelliği vardır. Sürekli bir dalga boyu aralığı, keskin bir kısa dalga boyu limiti  $\lambda_{\min}$  maksimum bir şiddete ulaşması  $\lambda_{\max}$  ve uzun dalga boylarında yavaş bir şekilde azalmasıdır [6].

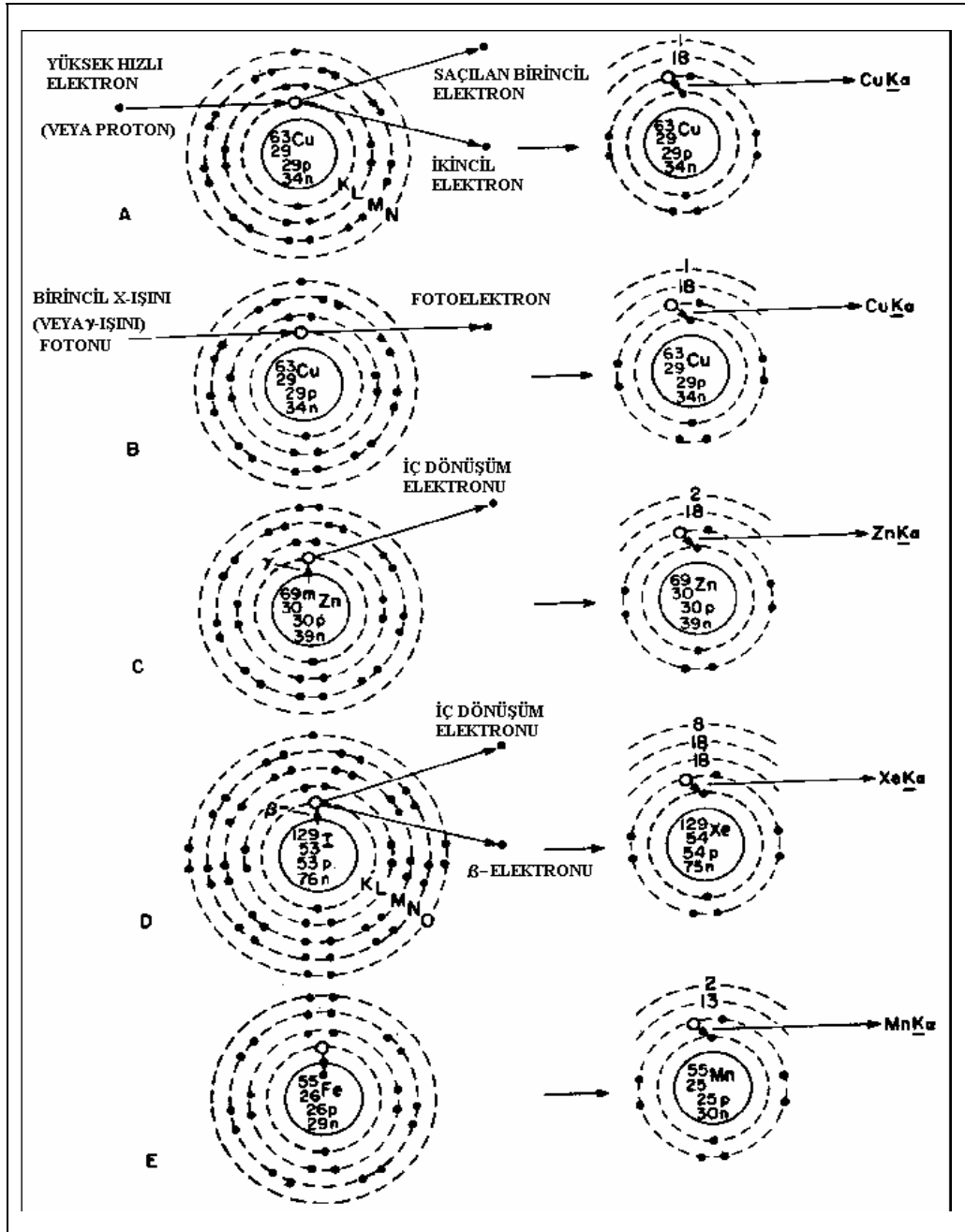
#### 2.4.2. Karakteristik X-ışını spektrumu

Bir elementin karakteristik spektrumu, atomun iç yörüngelerinden elektronların koparılmasıyla, buralarda oluşan boşluklara üst seviyedeki yörüngelerden boşluğu doldurmak amacı ile elektron geçişleri olduğunda oluşur. Üst yörüngeden alt yörüngeye olan geçişlerin her birinde iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar enerjili bir X-ışını fotonu yayınlanır [19].

Kuantum mekaniğinde, X-ışınları spektral çizgilerine sebep olan elektron geçişlerini düzenleyen kriterler verilmiştir. Bu kriterler  $\Delta n \neq 0$ ,  $\Delta \ell = \pm 1$ ,  $\Delta j = \pm 1, 0$  olup, geçişlerdeki ilk ve son kuantum sayıları “geçiş kuralları” diye bilinen bu kriterlere uyarlar. Geçiş kuralları ve kuantum sayıları Çizelge 2.2’de verilmiştir. Şekil 2.2’de karakteristik X-ışını spektrumlarının uyarılma metodları ve bunu izleyen karakteristik floresans X-ışınları görülmektedir.

Çizelge 2.2. Geçiş kuralları ve kuantum sayıları

| Sembolü | İsmi     | Manası                                                                                                  | Aldığı Değerler                          | Geçiş Kuralları       |
|---------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|
| n       | Baş      | Esas bağlı olduğu enerji seviyesi                                                                       | 1,2,...n<br>K,L,M,N                      | $\Delta n \neq 0$     |
| $\ell$  | Açısal   | Orbital açısal momentumu orbital şeklini belirler                                                       | 0,1,...(n-1)<br>s,p,d,f                  | $\Delta \ell = \pm 1$ |
| m       | Magnetik | Magnetik alan üzerine ( $\ell$ ) açısal momentumun izdüşümü. Bir magnetik alandaki orbitalin dönme yönü | $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$          |                       |
| s       | Spin     | Spin yönünü işaret eder.                                                                                | $\pm 1/2$                                |                       |
| J       | Toplam   | $\ell$ ve S nin vektör toplamı                                                                          | $\ell \pm 1/2$ ;<br>( $j \neq 0, -1/2$ ) | $\Delta j = \pm 1, 0$ |



Şekil 2.2. Karakteristik X-ışını spektrumlarının uyarılma metodları ve bunu izleyen karakteristik floresans X-ışınları [20].

A. Yüklü partikülle uyarma

B. Primer fotonla uyarma

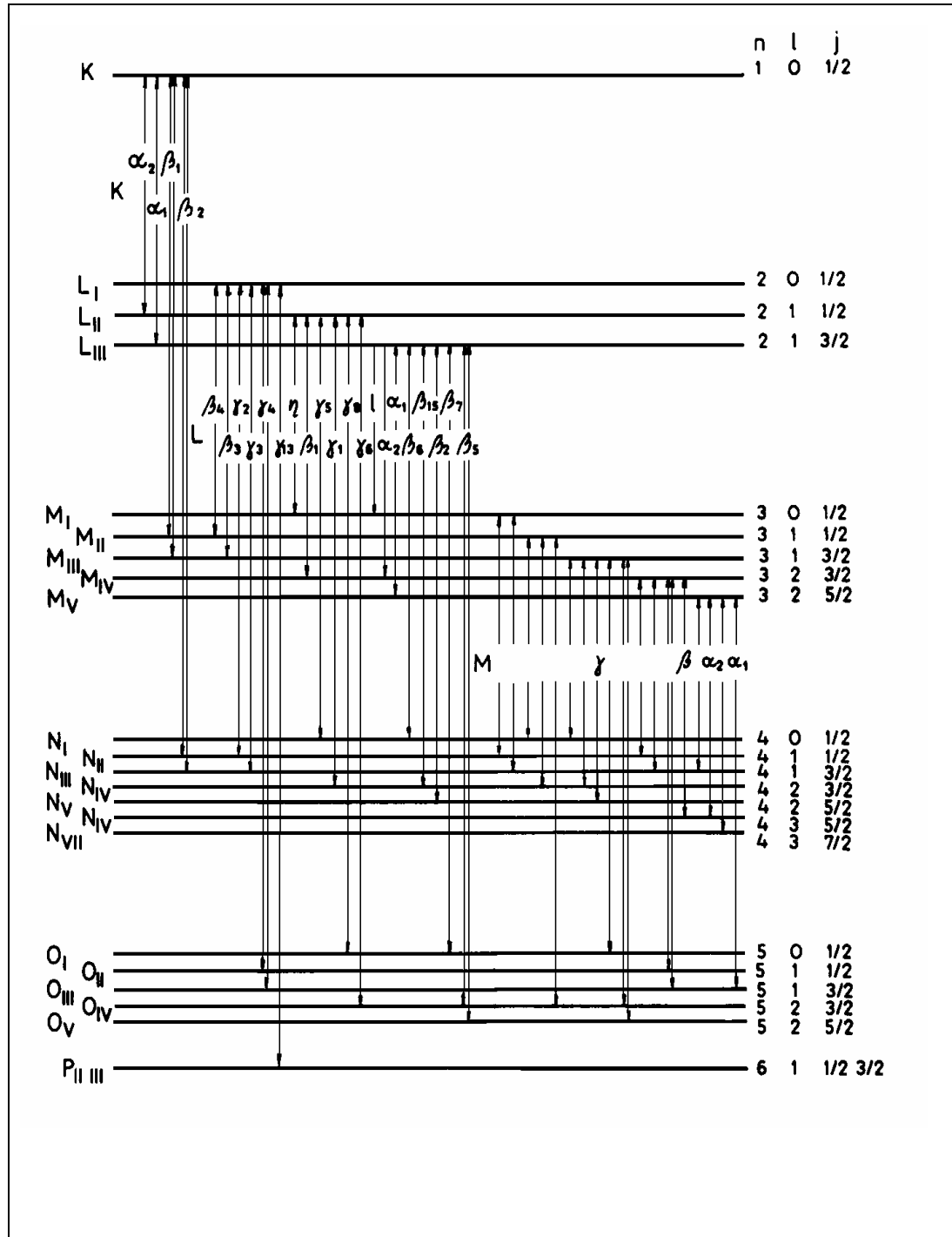
C. İç gamma dönüşümü

D. İç beta dönüşümü

E. Yörüngeden elektron yakalama

Enerji düzeyini belirleyen baş kuantum sayısı 0,1,2,...; yani tam sayılı değerler alabi-

lir. Bu değerlere karşılık gelen yörüngeler K,L,M,N... olarak isimlendirilir. Geçiş kuralları tarafından belirlenen geçişler ve çıkan X-ışınları Şekil 2.3'de görülmektedir [24].



Şekil 2.3. Karakteristik X-ışını spektrum çizgileri [6].

Karakteristik X-ışınlarının oluşması için iç yörüngelerdeki boşlukların doldurulması gerekir. Bu boşluklar 5 şekilde oluşurlar;

- a) Elektronlarla bombardıman etmek,
- b) Protonlar, döteronlar, alfa parçacıkları veya hızlandırıcılardan gelen diğer iyonlarla bombardıman etmek,
- c) X-ışını tüpünden yayımlanan birincil X-ışınlarıyla bombardıman etmek,
- d) Radyoizotoplardan yayımlanan alfa, beta, gama ve diğer X-ışınları ile bombardıman etmek,
- e) Hedef elementinden gelen sekonder X-ışınlarıyla bombardıman etmek,

X-ışınlarının dalga boyları atomun kimyasal bağ durumuna bağlıdır. Çekirdeğin iç yörüngelere olan uzaklığı, dalga boyunun  $Z$  atom numarası üzerine güçlü bir bağımlılığını ortaya çıkarır. Bu da Moseley Yasası ile açıklanır.

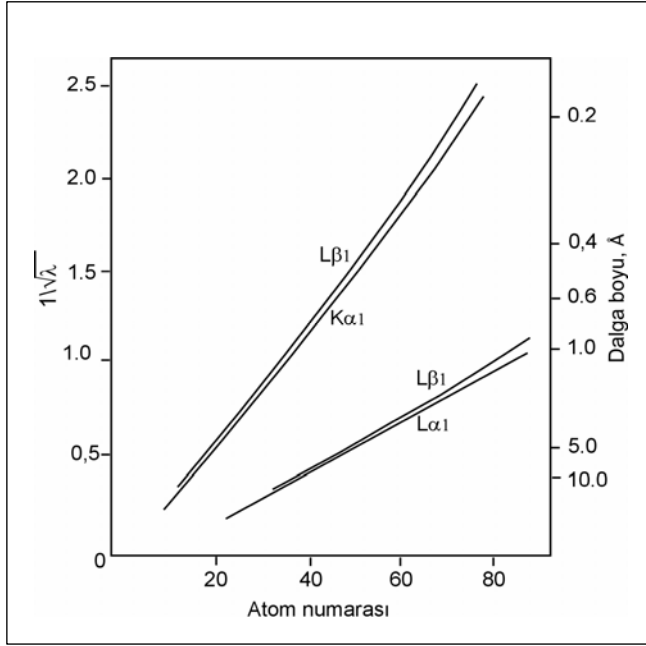
$$\sqrt{\nu} = \left( \frac{c}{\lambda_{cm}} \right)^{1/2} = k_1 (Z - k_2) \quad (2.5)$$

Burada  $\nu$ ,  $\lambda_{cm}$  ve  $Z$ , sırasıyla frekans, dalga boyu ve atom numarasıdır.  $k_1$  ve  $k_2$  her bir çizgi için farklı olan sabitlerdir. Şekil 2.4’de bazı belirgin X-ışınları çizgileri Moseley Yasası gösterilmektedir.

## 2.5. X –Işınlarının Madde İle Etkileşmesi

Radyasyon, çıkış kaynağından itibaren her doğrultuda yayılan, dalga ve parçacık karakterli enerji olarak tarif edilir. Paralel bir X-ışını demeti madde içinden geçerken, madde atomlarıyla etkileşirler.

X-ışınlarının madde ile etkileşmesinin en önemli sonuçları, fotoelektrik olay, Compton saçılması, Rayleigh saçılması ve çift oluşumdur. X-ışınları madde ile etkileşim anındaki fotoelektrik, Compton ve çift oluşum olaylarında enerji kaybeder[20].



Şekil 2.4. Bazı belirgin X-ışınları çizgileri ve Moseley Yasası [6].

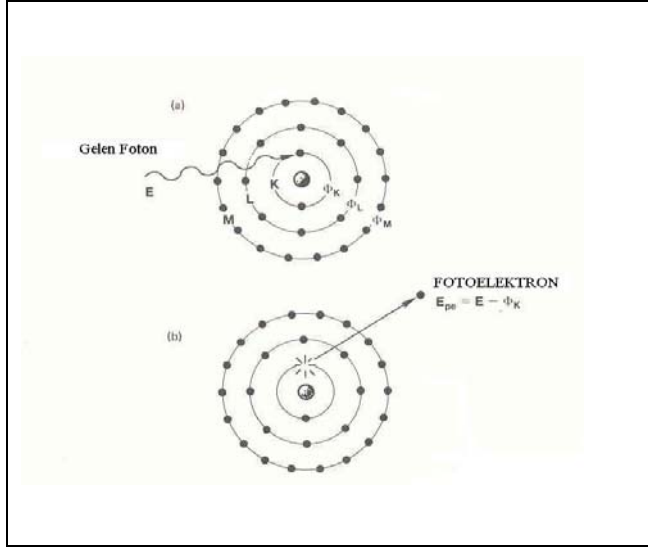
### 2.5.1. Fotoelektrik olay

Madde üzerine düşen X-ışını fotonunun, madde atomunun bağlı elektronlarından bir tanesine tüm enerjisini vererek bu elektronun yörüngesinden fırlatılmasına fotoelektrik olayı, yörüngesinden koparılan elektrona da fotoelektron denir [21].

$h\nu$  enerjili bir fotonun madde elektronu tarafından soğurulması halinde fırlatılan elektronun kinetik enerjisi,

$$E_e = h\nu - E_b \quad (2.6)$$

olur. Burada  $E_b$ , elektronun yörüngeye bağlanma enerjisidir. Gelen fotonun enerjisi  $E_b$ 'e ne kadar yakınsa soğurulma ihtimali o kadar büyüktür.  $h\nu$  enerjisi  $E_b$  den uzaklaştıkça soğurulma ihtimali küçülür. Fotoelektrik akımın şiddeti gelen X-ışını fotonlarının şiddetine ve enerjisine bağlıdır. Şekil 2.5'de fotoelektrik olay görülmektedir.



Şekil 2.5. Fotoelektrik olay

### 2.5.2. Compton ve Rayleigh saçılmaları

Belli enerjiye sahip bir X-ışını fotonu serbest, durgun bir elektrona çarptığında enerjisinin bir kısmını elektrona vererek Şekil 2.6'da görüldüğü gibi saçılmasına sebep olacaktır.

Foton da kalan enerji ile  $\phi$  açısı yapan doğrultuda  $h\nu'$  enerjisi ile saçılır. Enerjinin ve momentumun korunumu kanununa göre saçılan fotonun enerjisi

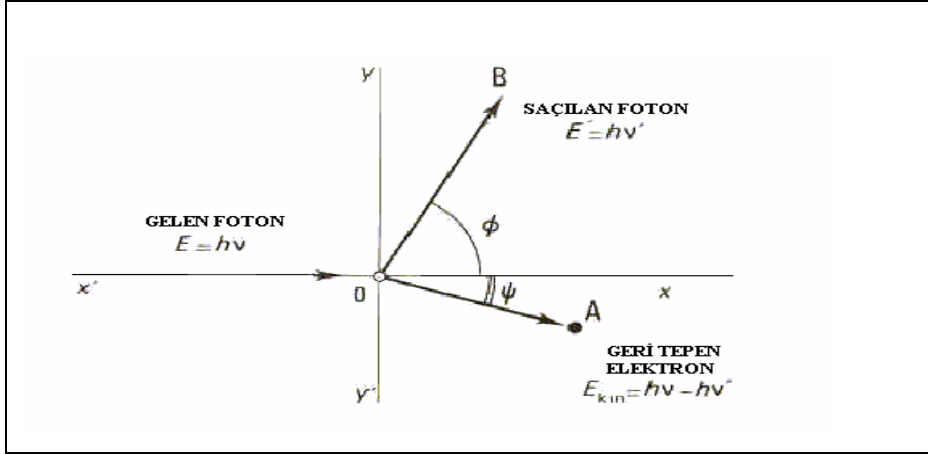
$$E' = E_0 / \{1 + [(E_0/m_0c^2)(1 - \cos\phi)]\} \quad (2.7)$$

ile verilir.

$E_0$  ve  $E'$  gelen ve saçılan fotonların enerjileri (keV),  $m_0c^2$  elektronun durgun kütle enerjisidir.

Rayleigh saçılması elastik ve koherent bir saçılmadır. Madde üzerine gelen X-ışınları, maddenin elektronlarının gelen X-ışınlarıyla aynı frekansta titreşmesine sebep olur. Titreşen elektronlar her yönde ve aynı frekansta X-ışınları yayınlırlar. Ağır

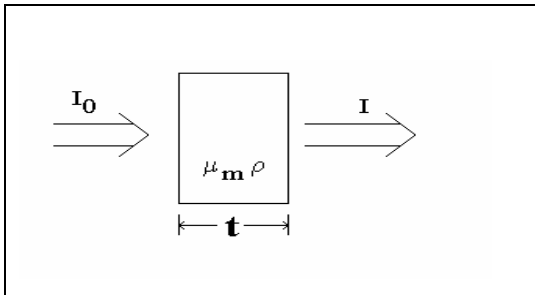
elementlerde çok sayıda bulunan kuvvetle bağlanmış elektronlar, atom numarası arttıkça koherent saçılmada artma nedenini açıklar.



Şekil 2.6. Compton saçılması

## 2.6. X-Işınlının Soğurulması

Paralel bir X-ışını demeti  $x$  kalınlığında  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) yoğunluğunda homojen bir soğurucu üzerine gönderilir. Soğurucunun iki tarafına X-ışını geçirmeyen maskeler yerleştirilir. Çıkan demetin  $I$  şiddeti, daima  $I_0$ 'dan küçüktür. Bu Lambert kanunu ile verilir. Şekil 2.7'de X-ışınlarının soğurulması görülmektedir.



Şekil 2.7. X-ışınlarının soğurulması

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu t} \quad (2.8)$$

Burada  $\mu$  cm başına lineer soğurma katsayısıdır. Bu eşitlikten dört soğurma katsayısı

tanımlanır.

a) Lineer soğurma katsayısı: Birim yol başına soğurmayı verir. Eş.2.8 eşitliğinden

$$I/I_0 = e^{-\mu t} \quad (2.9)$$

elde edilir. Doğal logaritması alınarak

$$\ln(I/I_0) = -\mu t \text{ ve } \ln(I_0/I) = \mu t \quad (2.10)$$

$$\mu = \ln(I_0/I) / t \text{ cm}^{-1} \quad (2.11)$$

elde edilir.

b) Kütle soğurma katsayısı: Birim kütle başına soğurmayı verir.  $\mu_m$  ile gösterilir.

$$\mu_m = \mu / \rho \text{ (cm}^2/\text{g)} \quad (2.12)$$

c) Atomik soğurma katsayısı: Atom başına soğurmayı verir.  $\mu_a$  ile gösterilir.

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{A}{N_0} = \frac{\mu}{N} \text{ cm}^2/\text{Atom} \quad (2.13)$$

d) Molar soğurma katsayısı: Mol başına soğurmayı verir. Bu atom başına soğurmadır.  $\mu_{mol}$  ile gösterilir.

$$\mu_{mol} = (\mu / \rho) \cdot A \text{ cm}^2/\text{mol} \quad (2.14)$$

Bu dört katsayı aşağıdaki şekilde birbirine bağlanır.

$$\mu = \mu_m \cdot \rho = \mu_a \cdot \rho (N_0/A) = \mu_{mol} \cdot \rho / A \quad (2.15)$$

Bu eşitliklerde;

$\rho$ : Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )

A: Atom ağırlığı ( $\text{g/mol}$ )

N:  $\text{cm}^3$  başına düşen atom sayısı.

Bu dört soğurma katsayısının en çok kullanılanı kütle soğurma katsayısı ( $\mu/\rho$ ) dır. Bu her elemente göre değişen katsayı enerjinin ve atom numarasının bir fonksiyonudur. Farklı maddeler için ( $\mu/\rho$ ) değerleri doğrudan karşılaştırılabilir veya bir bileşik, çözelti ya da karışım için ( $\mu/\rho$ ), bileşenlere ait değerlerden kolayca hesaplanabilir. Eş. 2.8 ( $\mu/\rho$ ) ya bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I=I_0e^{-[(\mu/\rho)\rho t]} \quad (2.16)$$

Eş. 2.12 de  $\mu_m = \mu/\rho$  olduğundan

$$I=I_0e^{-\mu_m m} \quad (2.17)$$

elde edilir.

Burada  $\rho$  yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ ); t kalınlık (cm);  $\rho t$  birim kesitteki malzemenin kütlesidir ( $\text{g/cm}^2$ ). Lineer soğurma katsayısı  $\mu$ , üç katsayının toplamına eşittir.

$$\mu=\tau+\sigma+\kappa \quad (2.18)$$

Burada,

$\tau$ = fotoelektrik soğurma katsayısı

$\sigma$ =saçılma katsayısı

$\kappa$ = çift oluşum katsayısıdır.

Eş.2.18 deki denklem  $\rho$ 'ya bölünürse katsayılar kütle cinsinden tanımlanmış olur.

$$\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho + \kappa/\rho \quad (2.19)$$

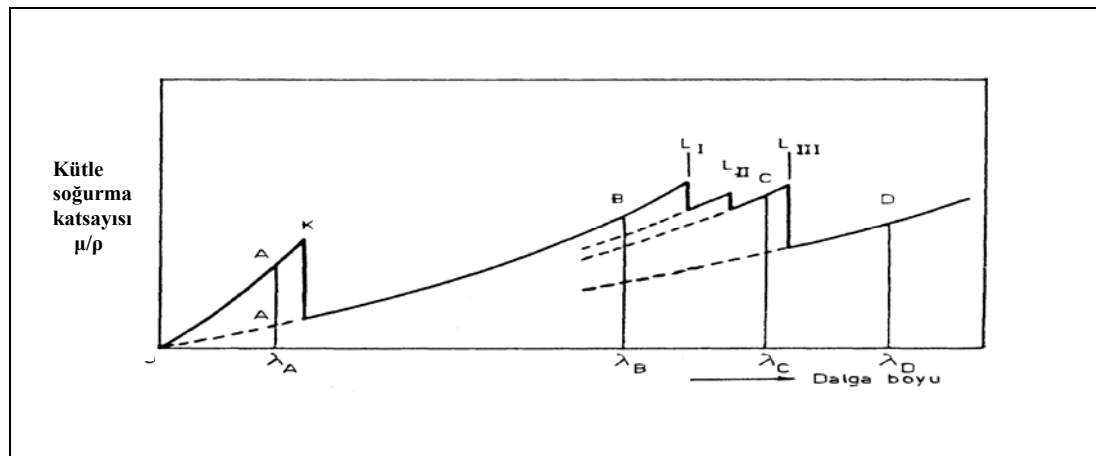
Fotoelektrik olayı ile sonuçlanan soğurmada, fotonlar tam soğurulur. Bu soğurulan enerji, orbital elektronlarını koparıp fırlatmaya harcanır.

Saçılma işleminde, fotonlar tamamen soğurulmaz. Fakat soğurucu içinde paralel demetten saptırılarak, çıkan demetin etkisini azaltırlar. Çok uzun dalga boylarında, çok hafif elementlerde  $\sigma/\rho > \tau/\rho$  olması sebebi ile fotoelektrik soğurmada ziyade saçılma hakim olur.

Verilen Z atom numaralı bir element için  $\mu/\rho$ , Z ve  $\lambda$  arasındaki ilişki şöyledir.

$$\mu/\rho = \kappa Z^4 \lambda^3 \text{ (cm)} \quad (2.20)$$

Bir atomda bir elektron tabakasına ait en büyük x-ışını soğurma ihtimaliyeti, elektronların bağlanma enerjisine eşit fotonlarla bombardıman edildiği zamandır. Bu foton enerjisine, o tabakanın soğurulma sınırı denir. Şekil 2.8'de K ve L tabakalarına ait soğurulma sınırlarının  $\lambda$  ile değişimi görülmektedir.



Şekil 2.8. K ve L tabakalarına ait soğurma sınırlarının kütle soğurma katsayısına etkileri [6].

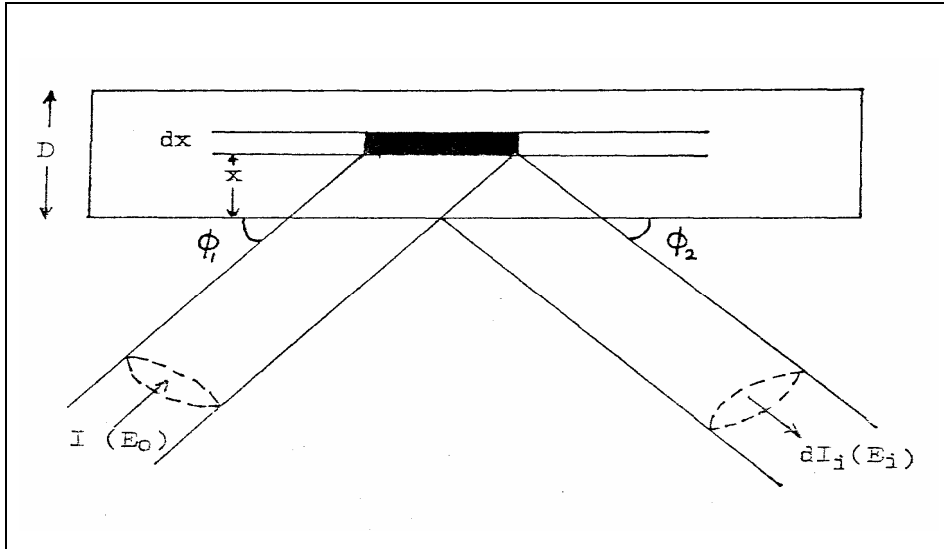
## 2.7. Primer Floresans Denklemi

Kantitatif X-ışını spektrometrik analizinde analit (numunedeki ilgi konusu olan element) tarafından yayımlanan karakteristik X-ışını şiddeti ölçülür ve bu değer analit konsantrasyonunu tayin etmekte kullanılır.

Yayımlanan X-ışını şiddeti aşağıdaki faktörlerden etkilenir.

- a) Primer X-ışını demetinin spektral dağılımı
- b) Primer X-ışınlarının analit ve matris tarafından soğurulması
- c) Analit elektronlarının uyarılma ihtimaliyeti ve floresans verimi
- d) Analit ışınlarının matrisle etkileşmesi
- e) X-ışını spektrometresinin geometrisi

Düzdün dağılımlı homojen ve  $D$  kalınlığında olan numunede analitin  $K_\alpha$  şiddet denklemi şöyle hesaplanır.



Şekil 2.9. X-ışını floresans şiddeti hesaplamasındaki bileşenler

Yüzeyden  $x$  derinliğinde  $dx$  tabakası içinde  $i$  elementi tarafından yayımlanan  $K_\alpha$  şiddeti üç önemli faktöre bağlıdır. Radyasyon kaynağından çıkan  $E_0$  enerjili ışın

demeti numuneye  $\varphi_1$  açısıyla gelerek numuneyle etkileşip  $\varphi_2$  açısıyla numuneden ayrılır. X-ışını floresans şiddeti hesaplamasındaki bileşenler Şekil 2.9'da görülmektedir.

1.  $E_0$  enerjili uyarıcı kaynağından yayınladığı fotonların  $x$  menziline ulaşma olasılığı:

$$\exp [-\mu_m(E_0)\rho_m x/\sin\varphi_1] \quad (2.21)$$

Burada;

$\mu_m$ :  $E_0$  enerjisine bağlı matrisin kütle soğurma katsayısı

$\rho$  : Yoğunluk

$\varphi_1$ : Geliş açısı

$i$  analit, analizi yapılan element;  $m$  ise matris; analit dışındaki tüm numuneyi ifade eder.

2. Uyarıcı fotonun  $x$  ile  $x+dx$  arasındaki tabakada bir  $i$  analitini uyarması sonucu bir boşluk yaratarak  $K_\alpha$  floresans fotonu yayınlama olasılığı ;

$$\tau_i(E_0)\omega_{K,i}\left(1-\frac{1}{J_{K,i}}\right)f_i\rho_i dx \quad (2.22)$$

Burada;

$\tau_i$  :  $E_0$  enerjisine bağlı olarak  $i$  elementinin fotoelektrik kütle soğurma katsayısı

$\omega_{K,i}$  : K-Kabuğundaki floresans verim

$J_{K,i}$  : K-L atlama faktörü

$f_i$  : Analit ışını yayınlanmasına sebep olan yörüngesel elektron geçiş olasılığı

$\rho_i dx$  :  $dx$  tabakasındaki bir  $i$  elementinin birim alan başına düşen kütlesi ( $\text{gr}/\text{cm}^2$ ) dir.

Eş. 2.22 deki ifadeye  $K_i$  dersek Eş. 2.22

$$K_i \rho_i dx \quad (2.23)$$

olur.

3. dx tabakasından yayınlanan floresans fotonların dedektöre ulaşma olasılığı:

$$\epsilon(E_i) \exp [-\mu_m(E_i) \rho_m x / \sin \varphi_2] \quad (2.24)$$

Burada;

$\epsilon(E_i)$ : Dedektör verimi

$\mu_m(E_i)$ : Matrisin  $E_i$  enerjisinde kütle soğurma katsayısı

$E_i$ : i analitinin floresans foton enerjisi

$\varphi_2$ : fotonun numuneden çıkış açısı

Toplam kütle soğurma katsayısını tanımlarsak,

$$\chi_i = \mu_m(E_0) / \sin \varphi_1 + \mu_m(E_i) / \sin \varphi_2 \quad (2.25)$$

Burada  $\mu_m$ , numuneyi meydana getiren bütün elementlerin kütle soğurma katsayılarının toplamı olarak verilmiştir.

$$\mu_m(E) = \sum_{j=1}^n c_j \mu_j(E) \quad (2.26)$$

Numunenin dx tabakasinda i analitinin floresans şiddeti yukarda hesaplanan 3 faktörün çarpımına eşittir.

$$dI_i = G \epsilon(E_i) K_i \rho_i dx (\exp [-\mu_m(E_0) \rho_m x / \sin \varphi_1] + \exp [-\mu_m(E_i) \rho_m x / \sin \varphi_2]) \quad (2.27)$$

$$dI_i = G\epsilon(E_i)K_i(\exp[-\mu_m(E_0)\rho_m x/\sin\phi_1 - \mu_m(E_i)\rho_m x/\sin\phi_2])\rho_i dx_i \quad (2.28)$$

Yukarıdaki denklemin D kalınlığındaki numune boyunca integralini alırsak;

$$dI_i = \int G\epsilon(E_i)K_i(\exp[-[\mu_m(E_0)/\sin\phi_1 + \mu_m(E_i)/\sin\phi_2]\rho_m x])\rho_i dx_i \quad (2.29)$$

X=0 dan D ye kadar yapılan integrasyon sonucunda i analitinin floresansının şiddeti

$$I_i = G\epsilon(E_i)K_i\rho_i \frac{1}{\chi_i \rho_m} [1 - \exp(-\chi_i D \rho_m)] \quad (2.30)$$

G, geometriye ve kaynak şiddetine bağlı orantı sabiti

$$\frac{\rho_i}{\rho_m} = C_i \quad (2.31)$$

i elementinin konsantrasyonu

$$I_i = G\epsilon(E_i)K_i C_i \frac{[1 - \exp(-\chi_i D \rho_m)]}{\chi_i} \quad (2.32)$$

$G\epsilon(E_i) K_i$  terimine  $S_i$  dersek,  $S_i$  i elementinin X-ışını spektrometresine hassasiyetidir.

Eş. 2.31 i düzenlersek

$$I_i = S_i C_i \frac{1 - \exp[-\chi_i D \rho_m]}{\chi_i} \text{ elde edilir.} \quad (2.33)$$

$I_i$ , D kalınlığındaki numunenin genel primer floresans şiddet ifadesini  $\rho_m D$ , birim alan başına kütleyi göstermektedir [22].

## 2.8. X-Işını Floresans Spektrometresi

Spektrometre çeşitleri uyarma kaynağının farklılığından ortaya çıkmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan uyarma kaynakları X-ışınları tüpü, radyoizotoplar ve hızlandırıcılardır.

Çalışma prensibine göre 2' ye ayrılır;

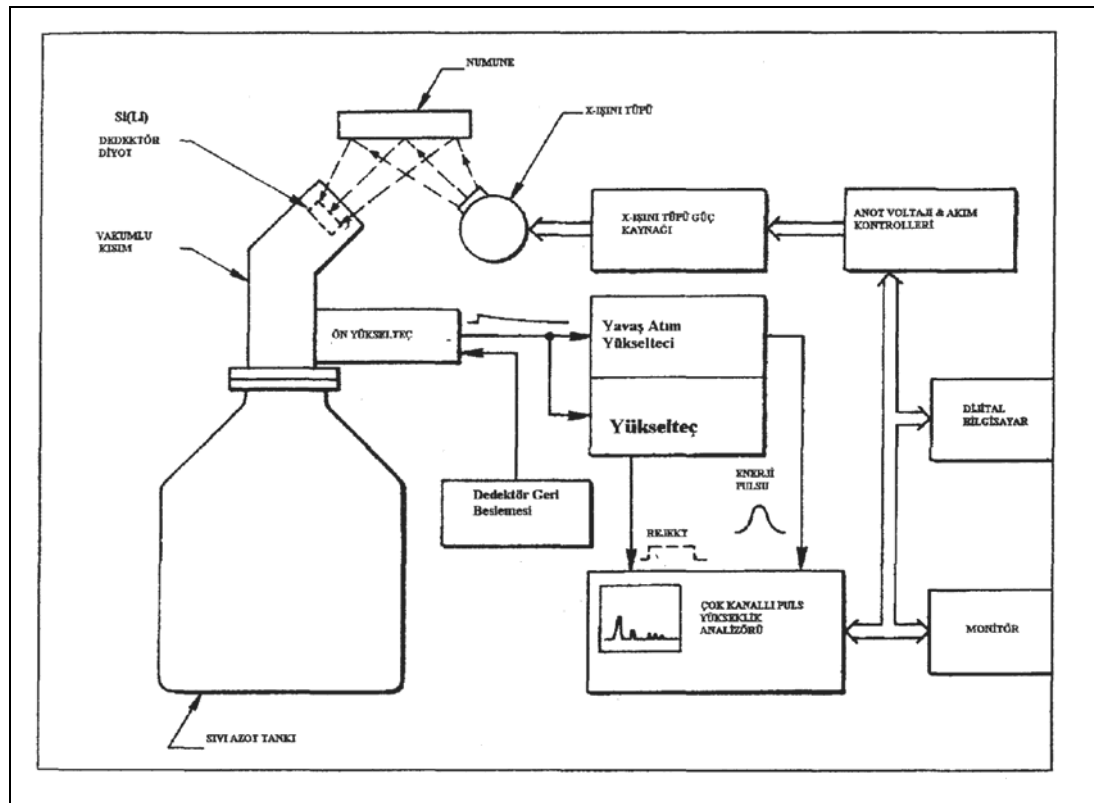
- a) Enerji dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi (EDXRF)
- b) Dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi (WDXRF)

X-ışını floresans spektroskopisi çeşitleri X-ışını kaynağına göre sınıflandırılabilir [23].

- a) Tüplü X-ışını floresans spektroskopisi
- b) Radyoizotop uyarmalı X-ışını spektroskopisi
- c) Sinkrotron ışınması X-ışını yayınımlı spektroskopisi (SRIXE)
- d) Parçacık hızlandırılmalı X-ışını yayınımlı (PIXE)

Şekil 2.10'da tipik bir Enerji dağılımlı sistemde kullanılan temel bileşenler yer almaktadır. Enerji dağılımlı spektrometreler arasında en yaygın kullanılan sistemler tüplü ve radyoizotop uyarmalı X-ışını floresans spektrometreleridir. Tüplü sistem günümüzde EDXRF alanında çok yaygın ve başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Radyoizotoplu sistem ile karşılaştırıldığında, çok hızlı, hassasiyeti yüksek, tahribatsız ve pratiktir.

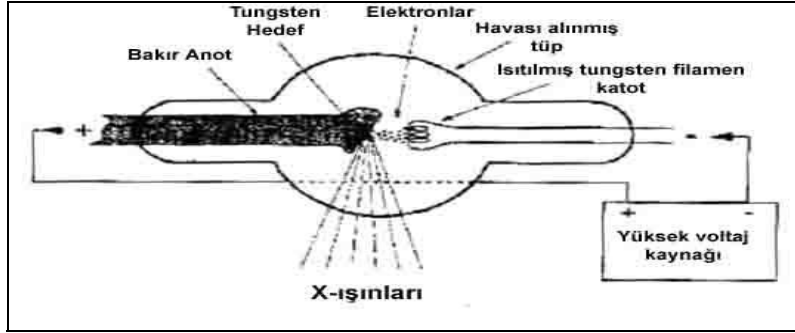
Radyoizotop uyarmalı X-ışını floresans tekniği, uyarma kaynağı olarak doğal radyoizotopları kullanan bir tekniktir. Radyoizotop uyarmalı X-ışını floresans spektrometresi, tüplü X-ışını floresans spektrometresi ile aynı aygıtlara ve yapıya sahip olup, fark uyarma kaynağından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.10. Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresinin temel bileşenleri

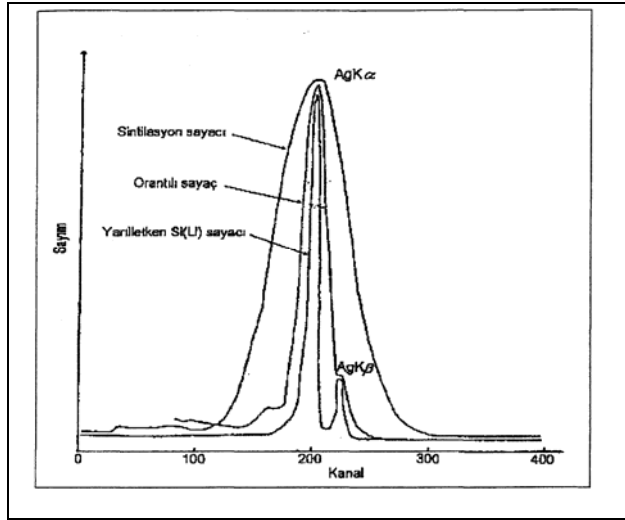
Radyoizotop uyarmalı XRF sistemleri, limitli ve özel uygulamalar için kullanılır. Tüplü sistemlere göre tercih edilme sebepleri basitliği, tehlikesiz ve daha ucuz olmasıdır. X-ışını tüpü; içinde elektron kaynağını ve anodu barındıran vakumlu bir ortamdan oluşur. Vakumlu ortamın duvarında çok ince ve X-ışınlarını geçirecek şekilde mikadan ya da berilyumdan yapılmış bir pencere vardır. Elektronlar, termal olarak ısıtılan bir katottan elde edilir. Bu elde edilen elektronlar, 30-100 kV' luk bir elektrostatik potansiyel altında anoda doğru hızlandırılır [24]. Tüplü sistemde numune üzerine gönderilen X-ışınları, ikincil floresans ışınları olarak adlandırılır. Şekil 2.11'de basit X-ışını tüpünün şematik gösterimi verilmiştir.

Karakteristik X-ışınlarının hem enerjileri birbirine yakındır, hem de genel olarak düşük enerji bölgesinde yer alırlar. Bundan dolayı, yapılan araştırmalar için dedektör seçiminde; duyarlı olduğu enerji bölgesi, verim ve ayırma gücü gibi faktörler önemlidir.



Şekil 2.11. X-ışını tüpünün şematik gösterimi

Yarı iletken dedektörler, pozitif ve negatif bölgeler arasına kompanse edilmiş saf bölge Si veya Ge kristalinden oluşan birer diyotturlar. Dedektör tabakalarının yüzeyleri  $200\text{\AA}$  kalınlığında altın elektrotlarla kaplıdır. Li'un Si içerisinden uzaklaşmaması ve elektronik gürültüyü azaltmak için dedektörler sürekli sıvı azot sıcaklığında ( $-196\text{ C}^{\circ}$ ) tutulmalıdır. Şekil 2.12'de görüldüğü gibi ayırma gücü en yüksek dedektörler yarı iletken dedektörlerdir [6].



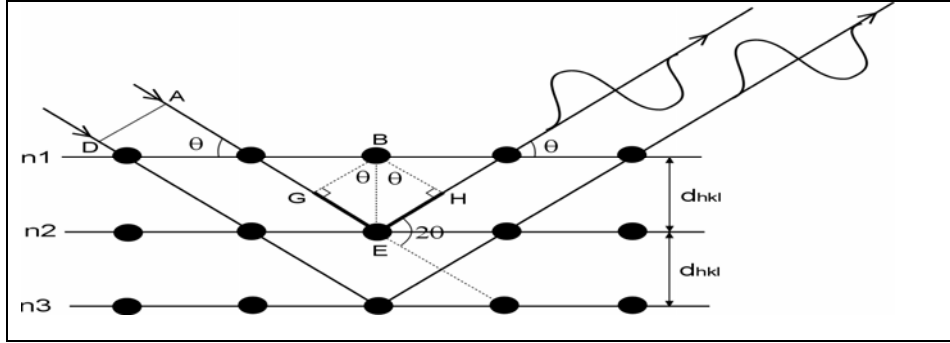
Şekil 2.12. Bazı dedektörlerin ayırma güçleri [6].

## 2.9. X-Işını Difraktometresi

Difraksiyon bir saçılma olayıdır. Atomlara gelen X- ışınları her doğrultuda saçılırlar. Bu doğrultulardan bazılarında saçılan demetlerin tamamen aynı fazdadır ve bu suret-

le birbirlerini kuvvetlendirerek difraksiyon demetleri meydana gelir [25].

Difraksiyonun meydana gelebilmesi için, Bragg kanunun sağlanması gerekir. Aşağıdaki şekilde X-ışınlarının atom düzlemlerinden yansıması görülmektedir.



Şekil 2.13. X-ışınlarının atom düzlemlerinden yansıması [25].

ML+LN yol farkı c dalga boyunun tam katlarına eşit olursa, dalgalar birbirini destekleyerek parlak bir ışık lekesi meydana gelecektir.

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.34)$$

Eş. 2.34 Bragg denklemi olarak bilinir. Bilinen dalga boyu X-ışınları kullanılarak bilinmeyen atom düzlemleri arasındaki mesafe hesaplanabilir.

Bragg kanunundan iki şekilde faydalanılır;

1) d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve  $\theta$  açısını ölçerek kullanılan radyasyonun  $\lambda$  dalga boyunu tayin edilebilir. Bu X-ışınları spektroskopisidir.

2)  $\lambda$  dalga boyu bilinen X-ışınını kullanarak  $\theta$  açısını ölçüp muhtelif kristal düzlemlerinin d mesafesini tayin edilebilir. Buna difraksiyon denir. d'lerin bulunması işlemi için kullanılan aygıt difraktometre denir. Maksimum piklerin hangi  $2\theta$  değerlerinde olduğu bulunur. Birbirinden çok farklı atom numaralı elementlerin

difraksiyonu çok zordur. Bileşik içinde numune %1 den de az miktarda ise görülmesi zordur.

Difraksiyonda kullanılan X-ışınlarının dalga boyları 0,5-2,5 Å aralığındadır. Bragg kanunun sağlanması için  $\lambda$  yı ya da  $\theta$  yı sürekli değiştirmek gerekir. Üç farklı metod kullanılır. Bu metodlar Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Difraksiyon metodları

| Metod                | $\lambda$ | $\theta$ |
|----------------------|-----------|----------|
| Laue Metodu          | Değişken  | Sabit    |
| Döner Kristal Metodu | Sabit     | Değişken |
| Toz Metodu           | Değişken  | Sabit    |

Kristal halindeki bir madde gayet ince toz haline getirilirse, çok sayıda küçük kristallerden meydana gelmiş gibi kabul edilebilir. Toz üzerine X-ışını düşürdüğümüzde küçük kristaller geliş güzel yönelmiş bulunduklarına göre içlerinden bazıları, bu belli dalga boyuna uyan Bragg denklemini doğrular.

## 2.10. X-Işını Floresans Uygulama Teknikleri

### 2.10.1. Nitel analiz ( Kalitatif analiz)

Karakteristik X-ışını fotonunun enerjisi ile karakteristik emisyon çizgisi oluşturan elementin atom numarası arasında basit bir ilişki vardır. Bu da her elementin verilen bir seride (K,L,M,..) karakteristik çizgilerin birini yayınladığını gösterir. Bilinmeyen maddenin atom numarasının verilen serisinin çizgilerinden enerjini ölçülmesi ile uyarılmış elementlerin atom numarası belirlenebilir. Nitel analiz genellikle numune içindeki elementleri belirlemek için kullanılır [23]. X-ışını tüpünden elde edilen ışınla uyarılan numune tahribatsız olarak analiz edilebilmektedir.

Herhangi bir spektral analiz metodunda olduğu gibi, bir spektral çizgiler grubu, bilinmeyen bir elementi temsil eder.

Her bir element için elde edilen çizgi şiddetlerine karşılık gelen kanal numaraları belirlenir ve element çizgi şiddetinin bulunduğu kanal numarası elementin enerjisine karşılık getirilir. Elde edilen enerji-kanal numarası grafiğinin denklemi kalibrasyon denklemidir. Kalibrasyon denklemi  $y=mx+n$  şeklinde verilir. Burada y enerjiyi, x kanal numarasını ve m de grafiğin eğimini, gösterir. Denklem birinci dereceden olduğu gibi ikinci dereceden de olabilir.

### **2.10.2. Nicel analiz ( Kantitatif Analiz )**

Nicel analiz bir numunedeki elementlerin yüzde olarak oranının belirlenmesidir. Nicel analizlerde önce analiz yapılacak numune hazırlanır, analit uygun seviyede uyarılır, şiddeti ölçülür ve ölçülen şiddet elementel konsantrasyona dönüştürülür [26].

X-ışını floresans spektroskopisinde katı, sıvı, toz numunelerle çalışılabilir. Toz numuneler ince mylar kaplı numune kaplarına konarak veya basınç altında tablet haline getirilerek analiz edilebilir.

Analizlerde ortaya çıkan soğurulma-artırma etkisi “Matris Etkisi” olarak bilinir. Soğurulma-artırma etkisi, matrisin kimyasal bileşiminden meydana gelir. Numune kalınlığına ve uyarıcı radyasyonun maddeye girginliğine ve enerjisine bağlı olarak değişir. Soğurulma-artırma etkisini azaltmak için kullanılan metodlar [27],

- a) Standartla Karşılaştırma Metodu
- b) Matris Seyreltme Metodu
- c) İnce Film Metodu
- d) Standart Ekleme ve Seyreltme Metodları
- e) Matematiksel Düzeltmeler
- f) Deneysel Düzeltme Metodu

Standartla karşılaştırma metodunda numunelerden elde edilen analit pik şiddeti numuneler gibi benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip standartlardan elde edilen analit pik şiddetiyle karşılaştırılır. Yaptığımız deneysel çalışmalarda bu metottan faydalanılmıştır.

Analizde kullanılan standartların konsantrasyonu ve analit pik tepe şiddetleri kullanılarak lineer kalibrasyon doğrusu elde edilir [22].

Bu doğru,

$$I_p = mC + I_B \quad (2.35)$$

ile verilir.

$I_p$  pik tepe şiddeti,  $C$  konsantrasyon,  $m$  kalibrasyon faktörü birim zaman ve konsantrasyon başına sayıdır ve  $I_B$  denklem sabitidir. Numune içindeki analit konsantrasyonu  $x$ , iki standart  $S_1$  ve  $S_2$  arasında bulunuyorsa lineer bir doğrudan,

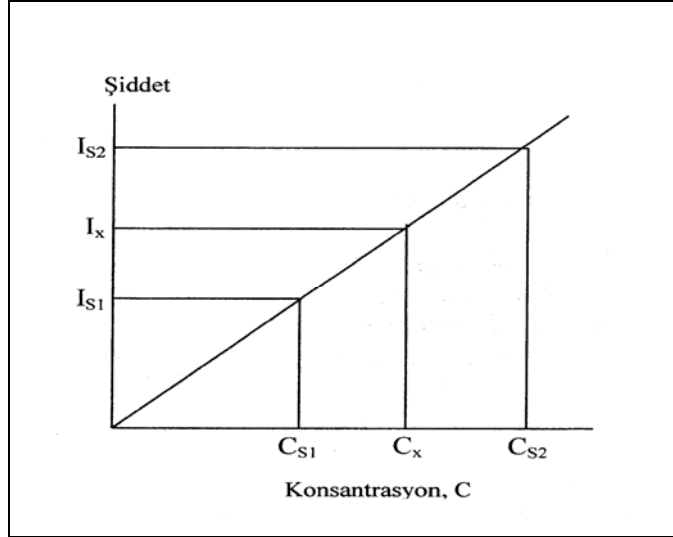
$$C_X = C_{S1} + \frac{I_X - I_{S1}}{I_{S2} - I_{S1}} (C_{S2} - C_{S1}) \quad (2.36)$$

$C_X$  analit konsantrasyonu bulunur. Lineer doğru Şekil 2.14’de verilmiştir. Eğer kalibrasyon doğrusu lineer değil ise, iki standart metodu aşağıdaki denklemle verilir.

$$\frac{[(I_{S1}/I_{S2})(C_{S2}/C_{S1})] - 1}{C_{S2} - C_{S1}} = \frac{[(I_{S1}/I_X)(C_X/C_{S1})] - 1}{C_X - C_{S1}} \quad (2.37)$$

Toz numunenin homojen olmaması, partikül büyüklüğünün, yoğunluğunun, şekil ve yapısının farklı olması durumlarında toz numune ile çalışmak zordur. Floresans şiddeti partikül büyüklüğü ile ilgili olduğundan, numunenin çok iyi öğütülüp homojen hale getirilmesi gerekir. Ayrıca partikül büyüklüğü ve diğer matris

etkilerinin ortadan kaldırılması için, numune ve standardın aynı partikül büyüklüğüne ve matrise sahip olmaları gerekir [22].



Şekil 2.14. Standartla karşılaştırma metodu için kalibrasyon doğrusu

Partikül büyüklüğü etkileri;

- Partikül büyüklüğü etkileri ortadan kalkana kadar öğütme,
- Numune ve standardı aynı partikül büyüklüğü ve dağılımında, aynı metotla öğütme,
- Kuru seyreltme (tercihen aynı partikül büyüklüğünde toz ilavesi yapılır.),
- Yüksek basınçta tabletleme,
- Yüksek enerjili radyasyon kullanma,
- Matematik düzeltme metodları ile kompanse edilir.

### 2.10.3. Yapı analizi

Yapı analizi, numunelerdeki kristal yapının belirlenmesidir. Numunelerdeki kil mineralini ve varsa diğer mineral türlerini belirlemek için yapılır. Toz halindeki numuneye uygulanabilir. Numunenin kristal yapısı, X-ışını difraktometresi kullanılarak difraksiyon olayı ile belirlenebilir [28]. Mineral analizi için XRF'den

elde edilen elementler kullanılmıştır. Analiz bu verilerle desteklenmiştir. Bunun sonucunda numunedeki elementlerin hangi yapıda toplandığı ve kilin çeşidi belirlenebilir [25].

#### **2.10.4. İstatistik analiz**

XRF analizleri sonucunda elde edilen veriler, istatistiksel bir yöntem olan HCA (Hiyerarşik Kümeleme Analizi) köken tayini için kullanılabilir [13].

Eğer değişkenler, gerçekten daha genel bir değişkenin sadece farklı ölçüm değerleri ise, çalışmayı kolaylaştırmak ve basitleştirmek için genel bir değişken değerleri oluşturulabilir. Faktör modelinin uygun olabilmesi için değişkenler mutlaka birbiri ile ilişkili olmalıdır. Faktör analizi, altında değişkenler seti olan ve faktör olarak adlandırılan genel değişkenin oluşturulması biçimidir. Faktör analizi, verilerin küçültülmesi işlemini görür [29].

Faktör analizinin amacı, doğrudan gözlenen değişkenlere dayanarak, doğrudan gözlenemeyen faktörleri belirlemektir. İyi bir faktör çözümü, basit ve yorumlanabilmelidir. Faktör analizinin yapılabilmesi için, SPSS gibi istatistiksel paket programı kullanılabilir [30].

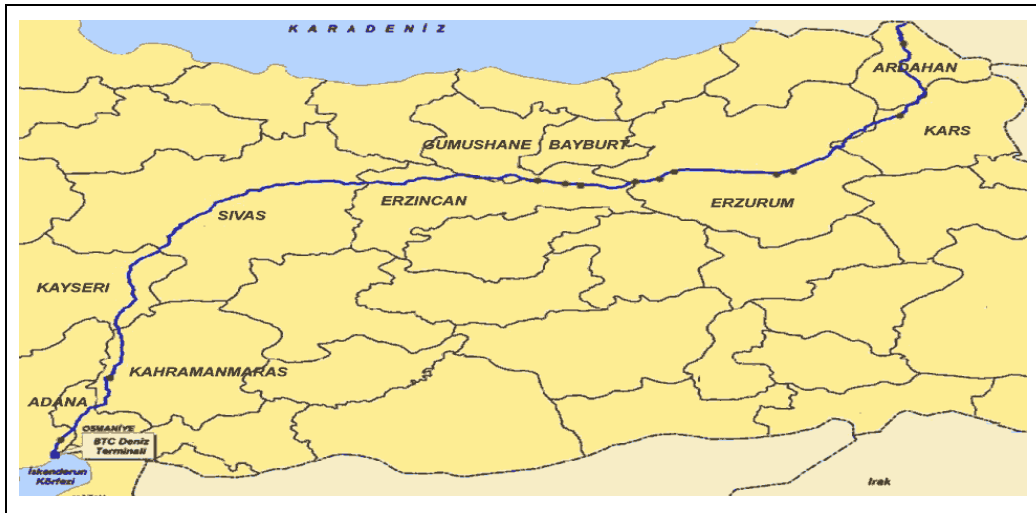
Kümeleme yöntemlerinden biri olan Hiyerarşik Kümeleme yönteminde sonuçta tüm gözlemler bir kümede toplanmaktadır.

Çalışmamızda SPSS paket programı kullanılarak istatistik yapılmıştır. Amacımız sınıflama yapmak olduğu için Hiyerarşik Kümeleme Analizi ve Faktör Analizinden yararlanılmıştır. Elde ettiğimiz kantitatif analiz dataları Hiyerarşik kümeleme analizi ile gruplandırılmış ve dendrogram grafiği kullanılarak sağlanmıştır [31].

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Kazı Bölgeleri ve Arkeolojik Numuneler

Gazi Üniversitesi Arkeolojik Çevre Değerleri Araştırma Merkezi (GÜ-ARÇED) tarafından 2003 yılında Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı (BTC-HPBH) arkeolojik kurtarma kazıları projesi çerçevesinde, kazı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada, Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor ve Ardahan-Sazpegler illerinde yapılan kazı çalışmaları sonucu ele geçen Orta Çağ'a ait arkeolojik buluntular incelenmiştir. Proje kapsamında yapılan kazı bölgelerinin haritası Harita 3.1'de gösterilmiştir.



Harita 3.1. BTC-HPBH projesi kazı bölgeleri haritası [32].

Orta Çağ birçok siyasi, sosyal, ekonomik ve dini olayların meydana geldiği, insanlık tarihine yön veren kültür ve medeniyetlerin meydana getirildiği geniş bir zaman dilimini kapsamaktadır [33]. Orta Çağ, 375 yılı Kavimler Göçü ile başlayan 1453 yılında İstanbul'un Fethine kadar geçen döneme verilen addır.

Orta Çağ'ın en önemli olayları arasında Hristiyanlığın doğuşu ve yayılması, kıtalararası büyük göçler ve bu göçler sonucunda Büyük Roma İmparatorluğunun önce ikiye bölünmesi ve sonra Batı Roma Devletinin ortadan kalkması, Avrupa

kıtasının göçler sonucu istilasıyla yeni oluşmaların meydana gelmesi ve İslamiyet'in bir din olarak doğuşu bu olaylardan sayılabilir [34].

Orta Çağ'da batıda sırlı seramik üretiliyordu. Önasya'da ilk kez M.Ö. 1. bin ortalarında, kap yüzeyinin sırla kaplanması, seramik fırınının gelişmesiyle bağlantılı olarak, ortaya çıkmış, daha sonraki dönemlerde geliştirilerek gerçek sır elde edilmiştir. Sır, ince kumun yüksek ısıda (en az 727 derece) eriyik haline dönüşmesiyle elde edilir. Seramik eserlerin sırlama tekniğinde ilk önce kuvarz-soda karışımı kullanılmasına karşın, Romalılar devrinde kurşun kullanılmıştır. Alkaliler ve metal oksitler, çeşitli renklerin oluşması amacıyla, çatlamasını önlemek amacıyla da kireç ve magnezyum çok kullanılmaktadır.

Sırda kullanılan boyaların renk oluşturması bazı faktörlere bağlıdır. Bu faktörler temel olarak sıranın ve boyanın kimyasal bileşimi ve sıcaklık olarak sıralanabilir [15].

Değişik renkler elde etmek için seramik yapımında, sırda kullanılan elementler çok farklıdır [16].

Bakır; kurşun-alkali-silika sırda turkuaz, kurşun-silika sırda yeşil ve alkali sırda mavi renk verir. Sırlarda bakır yeşilden daha koyu bir yeşil elde edilmesinde kullanılır. Kurşunlu sırlarda yeşilin tüm tonları CuO ile verilir. Firuze renk de bakır minerali ile elde edilir [16].

Yeşil renk demir oksit ile de sağlanmaktadır. Demir oksitin kırmızı, turuncu, sarı, yeşil arasında değişen geniş bir renk aralığı vardır. Sarı-kahverengiden, kahverenginin her tonuna doğru, kırmızı-kahverenginden siyaha doğru çeşitli renkler ve indirgen ortamlarda ise gri, mavi gri, ve yeşil renkler gösterir. Kırmızı-kahve renk demir oksit kullanarak verilmektedir.

Mangan Oksit, kurşunlu sırlarda kahve tonlarını verir, alkali sırlarda mor renk oluşturur. 1080 °C üstünde, oksijenin ayrılmasıyla oluşan MnO, hemen silikayla

reaksiyona girerek mor rengi verir. Ortamda alüminyum olduğunda kahverengi renk vermektedir.

Siyah renk için krom cevheri kullanılmaktadır. Koyu yeşil renklere de krom bulunmaktadır [15]. Kurşun oksit çok ise sırda sarımsı renk verir. Nikel Oksitten kirli sarı, yeşil ve bazen pembe elde edilir.

Sırlı malzemede aynı mineraller kullanılsa bile değişik sıcaklık ve fırın şartları ile farklı renkler elde edilebilir. Bu durumda pişirme sıcaklığı da renk elde etmede oldukça önemlidir.

Hamurun kimyasal değişime uğrayarak plastikliğini yitirmesi en az 450-500 derecede başlar, pişmesi yaklaşık 700 derecede gerçekleşir ve hamurun içinde bulunan minerallerin erime süreci ve buna bağlı olarak renk değişimleri bu aşamada oluşur. Hamurun kristal yapısının değişip, moleküller arasındaki gözeneklerin kapanması sonucu taşlaşması yaklaşık 1000 derecenin üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleşir [18].

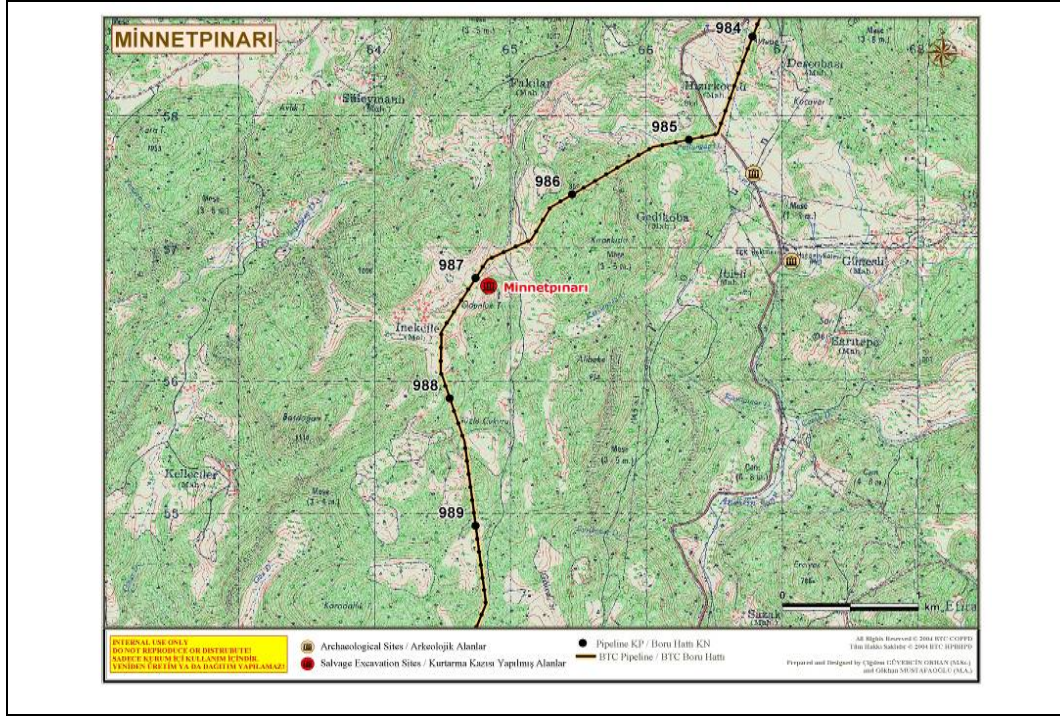
Isısı 700 derecenin üstünde pişmiş seramikler orta derecede pişmiş seramik, 900 derecenin üzerine çıkan fırınlarda pişen seramik iyi pişmiş seramik, 1100-1350 derecelik yüksek ısıda pişen seramik ise çok iyi pişmiş seramiktir [18].

Kazı bölgeleri ile ilgili bilgiler aşağıda sunulmuştur.

#### Minnetpınarı kazısı

Kahramanmaraş ili, Andırın ilçesi, Başdoğan köyü, İnekçiler mahallesi, Minnetpınarı mevkiinde ARÇED tarafından kurtarma kazısı yapılmıştır.

Harita 3.2’de Minnetpınarı’nın coğrafi konumu gösterilmektedir. Resim 3.1’de Minnetpınarı analizlik örnekleri görülmektedir.



Harita 3.2. Minnetpınarı ve çevresi [36].



Resim 3.1. Minnetpınarı kazısı örnekleri

Minnetpınarı kurtarma kazı bölgesinden elde edilen seramik parçalarının yapılarının özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Minnetpınarı'na ait numunelerin özellikleri

| Minnetpınarı kazısı örnekleri |      |                                                                                                                                                        |
|-------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                             | MP-1 | Gövde parçası, devetüyü renkli hamurlu, iç yüzeyi açık yeşil sırlı, sarımsı bezemeler mevcut.                                                          |
| 2                             | MP-2 | Yarı küresel gövdeli çanak parçası, hamuru devetüyü renginde, iç ve dış yüzeyi koyu yeşil renkli sırlı, dış yüzeyin alt kısmı sırsız.                  |
| 3                             | MP-3 | Çanak parçası, grimsi bej hamurlu, iç yüzeyi açık yeşil renkli sırlı, dış yüzeyi sarımsı yeşil renkte, iç yüzey sarımsı ve koyu yeşil renkli bezemeli. |
| 4                             | MP-4 | Çanak parçası, sarımsı kırmızı hamurlu, iç yüzeyi açık yeşil sırlı.                                                                                    |
| 5                             | MP-5 | Gövde parçası, soluk sarı hamurlu, yeşil sırlı.                                                                                                        |
| 6                             | MP-6 | Gri renkli hamurlu, iç ve dış yüzey açık yeşil sırlı, iç ve dış yüzeyde ceviz yeşili renkte bezemeler mevcut.                                          |

#### Akmezar kazısı

Erzincan ili, Çayırlı ilçesi, Başköy bucağının yaklaşık 1 km güneyinde yer alan Akmezar mevkiinde ARÇED tarafından arkeolojik kurtarma kazıları yapılmıştır [37]. Resim 3.2'de Akmezar kazı alanı görülmektedir.



Resim 3.2. Akmezar kazı alanı [37].

Resim 3.3’de Akmezar kurtarma kazı bölgesinden elde edilen seramik parçaları görülmektedir. Çizelge 3.2’de Akmezar’a ait numunelerin yapı özellikleri verilmiştir.



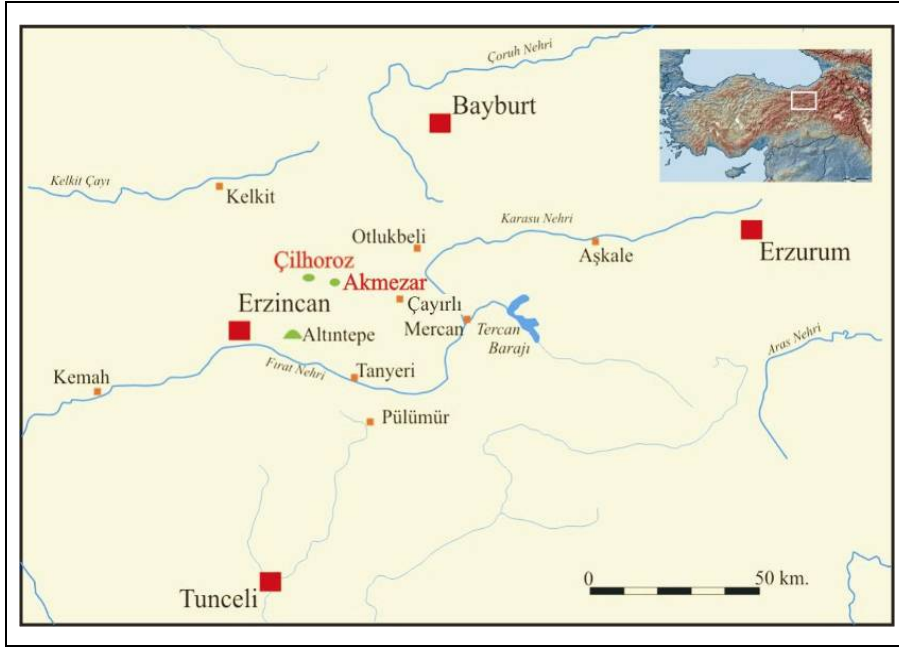
Resim 3.3. Akmezar kazısı örnekleri

Çizelge 3.2. Akmezar’a ait numunelerin özellikleri

| Akmezar kazısı örnekleri |       |                                                                                                              |
|--------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                        | AKM-1 | Kırmızımsı sarı hamurlu, içte yeşilin ve kahverenginin tonlarında sırdan çizgi ve yaprak bezeme yer almakta. |
| 2                        | AKM-2 | Gövde parçası, portakal sarısı hamurlu, açık yeşil sırlı.                                                    |
| 3                        | AKM-3 | Pişirme kabı, sarımsı kırmızı hamurlu, sırsız.                                                               |
| 4                        | AKM-4 | Servis kabı, kırmızımsı kahverengi hamurlu, sap kısmı siyah, sırsız.                                         |
| 5                        | AKM-5 | Pişirme kabı, hamur kahverengi, omuz üzeri tek sıra kabartma bezemeli, sırsız.                               |

### Çilhoroz kazısı

Çilhoroz köyü Erzincan ili, Çayırılı ilçesine bağlı bir yerleşme yeridir. Kurtarma kazıları ARÇED tarafından, Çilhoroz köyünün 500 m güneyindeki Çilhoroz I ve 300 m güneybatısındaki Çilhoroz II olarak adlandırılan iki ayrı alanda yürütülmüştür [38]. Çilhoroz bölgesi Harita 3.3’de görülmektedir. Resim 3.4’de Çilhoroz analizlik örnekleri verilmiştir.



Harita 3.3. Çilhoroz ve çevresi [38].



Resim 3.4. Çilhoroz kazısı örnekleri

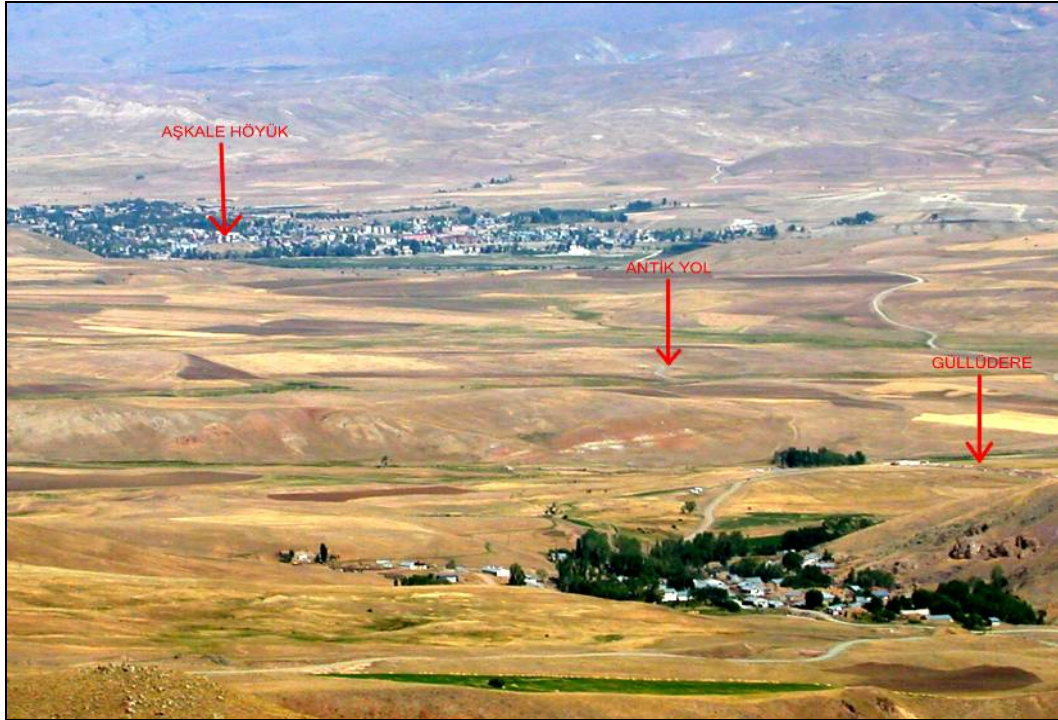
Çilhoroz kurtarma kazı bölgesinden elde edilen seramik parçalarının yapılarının özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çilhoroz’a ait numunelerin özellikleri

| Çilhoroz kazısı örnekleri |      |                                                                                       |
|---------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                         | ÇH-1 | Gövde parçası, gri hamurlu, iç ve dış yüzeyleri siyah renkli, sırsız.                 |
| 2                         | ÇH-2 | Çömleğe ait parça. Hamuru kahverengimsi portakal renkli, dış yüzeyi siyah, sırsız.    |
| 3                         | ÇH-3 | Gövde parçası, iç yüzeyi ve hamuru koyu krem renginde, dış yüzeyi kahverengi, sırsız. |
| 4                         | ÇH-4 | Bir çömleğe ait omuz parçası, kahverengimsi portakal rengi hamurlu, sırsız.           |
| 5                         | ÇH-5 | Gövde parçası, kahverengi hamurlu, sırsız.                                            |

#### Güllüdere kazısı

Güllüdere köyünün yaklaşık 500 m kuzeybatısında yer alan Güllüdere'de kazılar yapılmıştır [39]. Resim 3.5’de Güllüdere yöresinin konumu gösterilmiştir.



Resim 3.5. Güllüdere köyünün güneyinden kazı alanına ve Aşkale Höyük [39].

Güllüdere kazı örnekleri Resim 3.6’da gösterilmiştir. Güllüdere kurtarma kazı bölgesinden elde edilen seramik parçalarının yapılarının özellikleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.



Resim 3.6. Güllüdere kazısı örnekleri

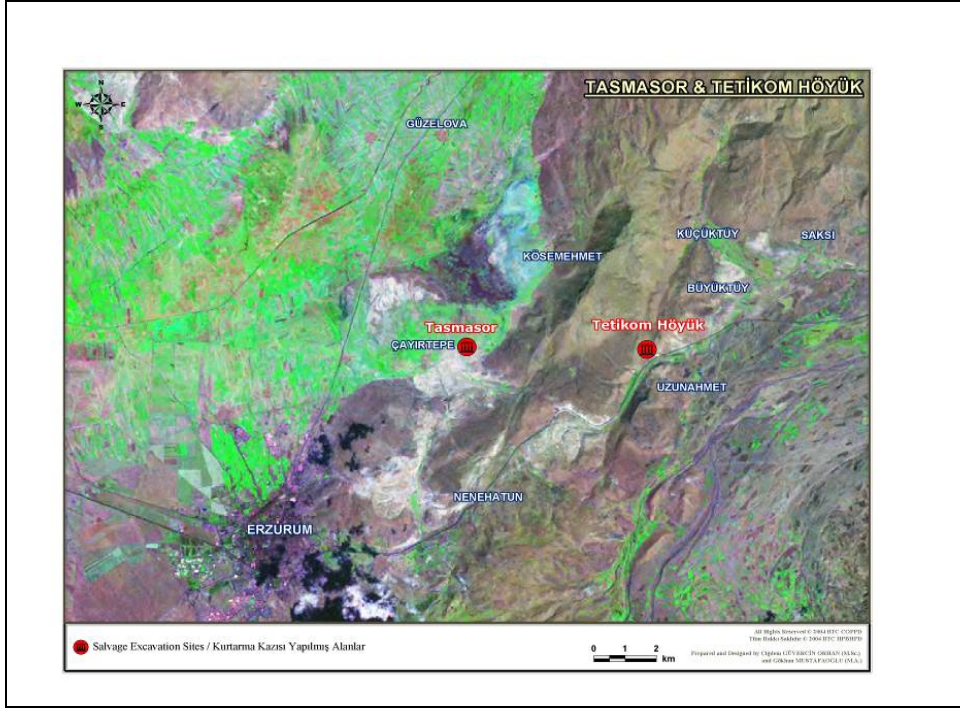
Çizelge 3.4. Güllüdere’ye ait numunelerin özellikleri

| Güllüdere kazısı örnekleri |      |                                                                                            |
|----------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                          | GD-1 | Çömleğe ait parça, grimsi kahverengi hamurlu, iç ve dış yüzeyi yeşil sırlı.                |
| 2                          | GD-2 | Çömleğe ait parça, gri renkli hamurlu, iç ve dış yüzeyi kırmızımsı sarı renkli, sırsız.    |
| 3                          | GD-3 | Çömleğe ait parça, hamuru ve iç yüzeyi kahverengi, dış yüzeyi siyah ve kahverengi, sırsız. |
| 4                          | GD-4 | Gövde parçası, hamuru ve iç yüzeyi kırmızımsı sarı, dış yüzeyi siyah, sırsız.              |
| 5                          | GD-5 | Çömlek parçası, hamuru ve iç yüzeyi kahverengi, dış yüzeyi kahverengi ve siyah, sırsız.    |

#### Tasmasor kazısı

Tasmasor; Erzurum ili Merkez ilçesine bağlı Çayırtepe köyünün 1 km kuzeydoğusunda yer alır [40].

Tasmasor'un coğrafi konumu Harita 3.4'de gösterilmektedir. Resim 3.7'de ise Tasmasor kazısı örnekleri gösterilmiştir.



Harita 3.4. Tasmasor ve çevresi [40].



Resim 3.7. Tasmasor kazısı örnekleri

ARÇED tarafından yapılan Tasmasor kurtarma kazı bölgesinden elde edilen seramik parçalarının yapılarının özellikleri Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Tasmasor'a ait numunelerin özellikleri

| Tasmasor kazısı örnekleri |       |                                                                                                       |
|---------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                         | TMS-1 | Derin tabak, sarımsı kırmızı hamurlu, dış yüzeyi sarı ve kahverengi sırlı.                            |
| 2                         | TMS-2 | Kırmızımsı sarı hamurlu, iç yüzeyi yeşil sırlı, dış yüzeyi siyahımsı koyu yeşil sırlı.                |
| 3                         | TMS-3 | Gövde parçası, kahverengi hamurlu, dış yüzeyi kahverengi ve siyahın tonlarında, sırsız.               |
| 4                         | TMS-4 | Çanak, kırmızımsı sarı hamurlu, iç yüzeyi yeşil sırlı, dış yüzeyi yeşil sırlı ve beyaz astarlı.       |
| 5                         | TMS-5 | Çanak, kırmızımsı sarı hamurlu, iç ve dış yüzeyi koyu yeşil sırlı.                                    |
| 6                         | TMS-6 | Kırmızımsı sarı hamurlu, iç yüzeyi sarımsı kahverengi sırlı, astarsız bölgede sır koyu kahverengidir. |

#### Sazpegler kazısı

Sazpegler; Ardahan ili, Damal ilçesi, Otağlı yaylasının yaklaşık 500 m güneyinde yer alır. ARÇED tarafından yapılan arkeolojik kazılar sonucunda mimari olarak Orta Çağ'a (M.S. 10-11.yy) ait bir köy yerleşimi açığa çıkarılmıştır [41].

Sazpegler ve çevresi Harita 3.5'de görülmektedir. Resim 3.8'de Sazpegler kazı örnekleri verilmiştir.



Harita 3.5. Sazpegler ve çevresi [41].



Resim 3.8. Sazpegler kazısı örnekleri

Sazpegler kurtarma kazı bölgesinden elde edilen seramik parçalarının yapılarının özellikleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Sazpegler’e ait numunelerin özellikleri

| Sazpegler kazısı örnekleri |       |                                                                                                              |
|----------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                          | SPG-1 | Kabın hamuru kahverengi renkli, iç yüzeyi açık ve koyu yeşil sırlı.                                          |
| 2                          | SPG-2 | Küp, kırmızımsı sarı hamurlu, sırsız.                                                                        |
| 3                          | SPG-3 | Kızıl kahverengi hamurlu, sırsız.                                                                            |
| 4                          | SPG-4 | Çömlek boynu, gri hamurlu, iç ve dış yüzeyi kahverengi, sırsız.                                              |
| 5                          | SPG-5 | Çömleğe ait parça, siyahımsı gri hamurlu, dış yüzeyi siyah ve kahverengi, iç yüzeyi açık kahverengi, sırsız. |

### 3.2. Numunelerin Hazırlanması

Toprak, yerkabuğunun üst yüzeyinde çok değişik çevre koşullarında, çeşitli organik ve anorganik bileşiklerden oluşmuş, biyolojik aktivitesi olan heterojen ve dinamik bir sistemdir.

Toprakta bulunan mineraller primer ve sekonder olmak üzere iki kısma ayrılır. Ana kayaların ufalanmalarından meydana gelen minerallere primer mineraller denir. Bir

kısmının ise kristal örgüleri aynı kaldığı halde, kimyasal bileşimleri biraz değişmiştir. Bunlara sekonder mineraller denir. Topraktaki en önemli sekonder mineraller kil mineralleridir [42].

Doğada bileşimlerine göre iki çeşit kil bulunmaktadır. 1. Ilıman bölgelerde yaygın olan silikat killeri (illit, montmorillonit, vermikülit ve kaolinit), 2. Tropikal ve yarı tropikal bölgelerde baskın olan oksit killeri.

Mikroskopik ve makroskopik gözlemlerle görülebilen özellikleri ve kimyasal analizler, killerin yapıları ve özellikle kalitatif ve kantitatif bileşimleri hakkında bilgi vermekle beraber, yapı elementlerinin kristal kafeste (örgüde) diziliş şekli hakkında bilgi verememektedirler. Bu da ancak difraksiyon ile yapılan analizlerle mümkün olabilmektedir.

Kristalli yapıda olan killeri kaolinit grubu (kaolinit, diki, holloisit, narkit), montmorillonit grubu (montmorillonit, beidellit, vermiküllit), illit grubu (illit, glokonit), klorit grubu ve sepiolit grubu (attapulgit) olmak üzere 5 gruba ayrılabilir [42].

Kazı bölgelerinden elde edilen 32 adet numuneden tahribat sorunu olmayan 29 adet numune homojenlik kazanması ve aynı partikül büyüklüğüne sahip olması için sırlı kısım kazındıktan sonra önce değirmende 3 dakika süreyle öğütülmüştür. Öğütülen numuneler tekrar Agate havanında toz haline getirilmiştir. Öğütülen toz numunelerden elektronik tartı ile 3g'lık hassas tartım alınıp mylar film ile kaplanmış numune kaplarına koyularak kantitatif ölçümler için hazırlanmıştır. Resim 3.9'da numune kaplarına hazırlanmış toz numuneler görülmektedir.

Ayrıca kilin temel maddesinin kaya ve toprak olması nedeniyle arkeolojik numunelerin matrisleri ile benzer olan toprak ve sediment standartları da 3g ağırlığında, mylar film ile kaplanmış numune kaplarına koyularak hazırlanmıştır.

Orjinalliğini koruması gereken 3 adet numunenin tahribatsız analizi yapılması gerek-

tiği için kalitatif analizi yapılmıştır. Numunelere hiçbir işlem uygulamadan, seramik parçalarının hamur ve sırlı kısımları ayrı ayrı uygun geometri ile kalitatif analiz yapılmıştır. Ayrıca kazınan sırlı kısımların tozları da kalitatif olarak incelenmiştir.



Resim 3.9. Mylar film kaplı numune kaplarına hazırlanmış toz numuneler

X-ışını toz difraktometresi kullanılarak yapı analizi yapılan numune sayısı 9 dur. Bunlar ÇH-1, ÇH-2, ÇH-3, ÇH-4, ÇH-5 kodlu Çilhoroz bölgesine ait seramik parçaları ve MP-1, MP-2, MP-3 ve MP-4 kodlu Minnetpınarı seramik parçalarıdır. Bu seramik parçalarının tümü izinli olup toz halde difraktometre ile incelenmiştir.

### 3.3. Deney Sistemi

XRF analizleri, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde bulunan X-ışınları floresans laboratuvarında yapılmıştır. Kullanılan sistem, Oxford marka ED-2000 model enerji dağılımlı tüplü X-ışını floresans spektrometresidir. Yapı analizleri aynı yerdeki Teknoloji Bölümü, Malzeme Birimi laboratuvarında bulunan Bruker D8 Advance model X-ışını toz kırınım difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.

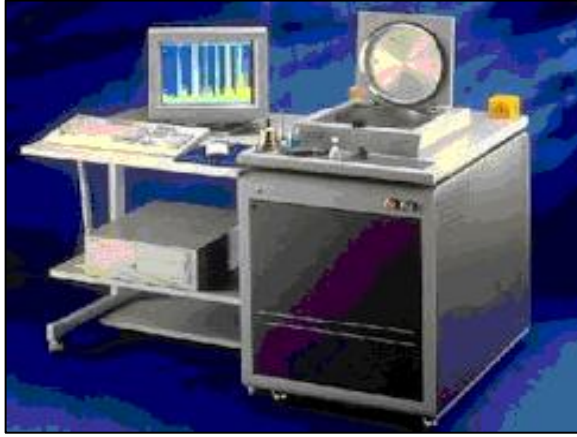
#### 3.3.1. Tüplü X-ışını floresans spektrometresi

Kullanılan sistem Oxford ED-2000 model enerji dağılımlı tüplü X-ışını floresans spektrometresidir. Bu sistemin özellikleri Çizelge 3.7’de görülmektedir. Oxford-ED 2000 model tüplü X-ışını floresans spektrometresinde Na ile U aralığındaki elementlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılır [43]. Hedef Ag’dir. Resim 3.10’da Oxford-

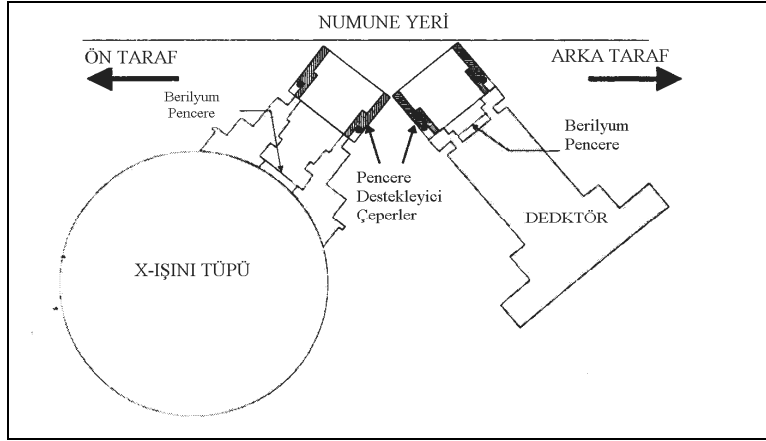
ED 2000 model tüplü X-ışını floresans spektrometresi görülmektedir. Elementleri uyaran farklı enerjili fotonlar kullanılır. Farklı bölgelerdeki elementleri uyarmak için boş filtre ya da ince Al, Cu ve Ag filtreler kullanılabilir. Şekil 3.1’de Tüplü sistemin sayım geometrisi görülmektedir.

Çizelge 3.7.Enerji dağılımlı XRF spektrometresinin özellikleri [43].

|                       |                                                                                         |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Element Aralığı       | Sodyum (Na) ile Uranyum (U)                                                             |
| Element Sayısı        | 80 elemente kadar (Kalitatif analiz için)<br>50 elemente kadar (Kantitatif analiz için) |
| Konsantrasyon Aralığı | ppm ile %100 arasında                                                                   |
| Numune Türü           | Katılar, sıvılar, tozlar, partiküller, filmler                                          |
| Numune Boyutları      | 0,2 mm’den 250 mm yarıçapına kadar                                                      |
| X-Işınları Uyarımı    | X-ışınları tüpü programlanabilir (4-50 kV ve 1-1000 $\mu$ A aralığında)                 |
| Yazılım               | Oxford’un kendisinin XpertEase Windows                                                  |
| Çalıştırma Koşulları  | 5°C ile 35°C arasında, nem %20-%80 aralığında değişken                                  |
| Güç Gereksinimleri    | 220-250 V ac, 50/60 Hz Amps                                                             |
| Boyutlar              | Yükseklik : 865 mm<br>Genişlik : 550 mm<br>En : 820 mm<br>Ağırlık : 135 kg              |



Resim 3.10. Oxford-ED 2000 tüplü X-ışını floresans spektrometresi [31].



Şekil 3.1. Tüplü sistemin sayım geometrisi [43].

Bu sistemde kullanılan yarı iletken detektörün özellikleri Çizelge 3.8’de sunulmuştur.

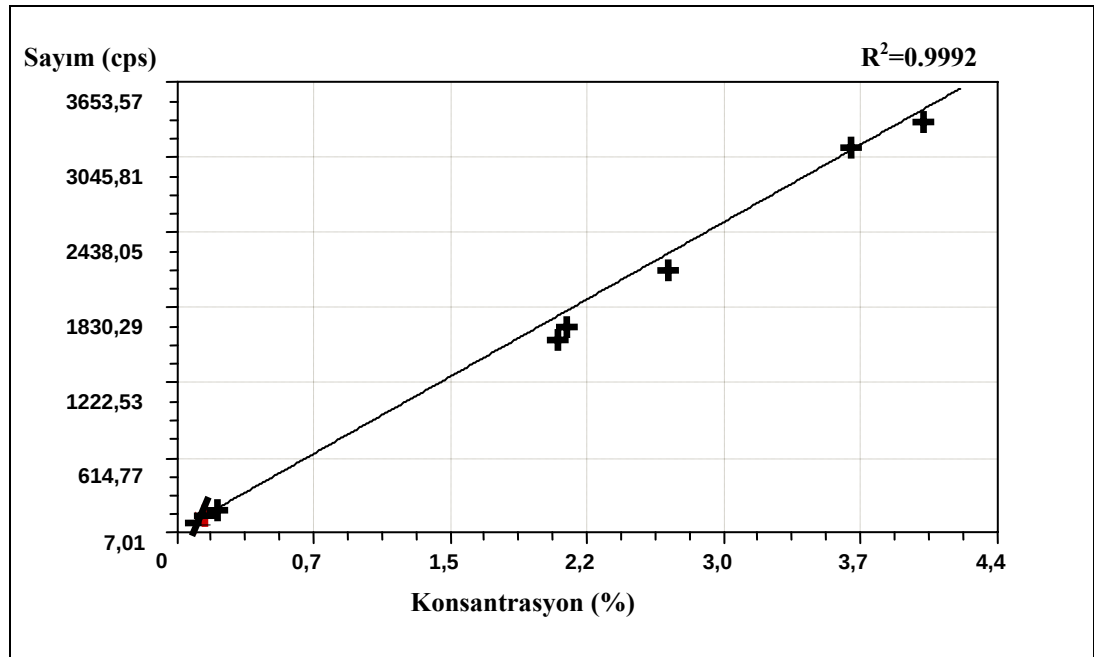
Çizelge 3.8. Si-Li detektörün özellikleri

| Özellikleri               | Si(Li) detektör            |
|---------------------------|----------------------------|
| Dedektör aktif çapı       | 10 mm                      |
| Dedektör hassas derinliği | 5,35 mm                    |
| Pencere kalınlığı         | 0.025 mm Be<br>200A° Altın |
| Pencere-Dedektör uzaklığı | 7 mm                       |
| Çalışma voltajı           | -500 V.                    |
| Ayırma gücü               | 180 eV                     |

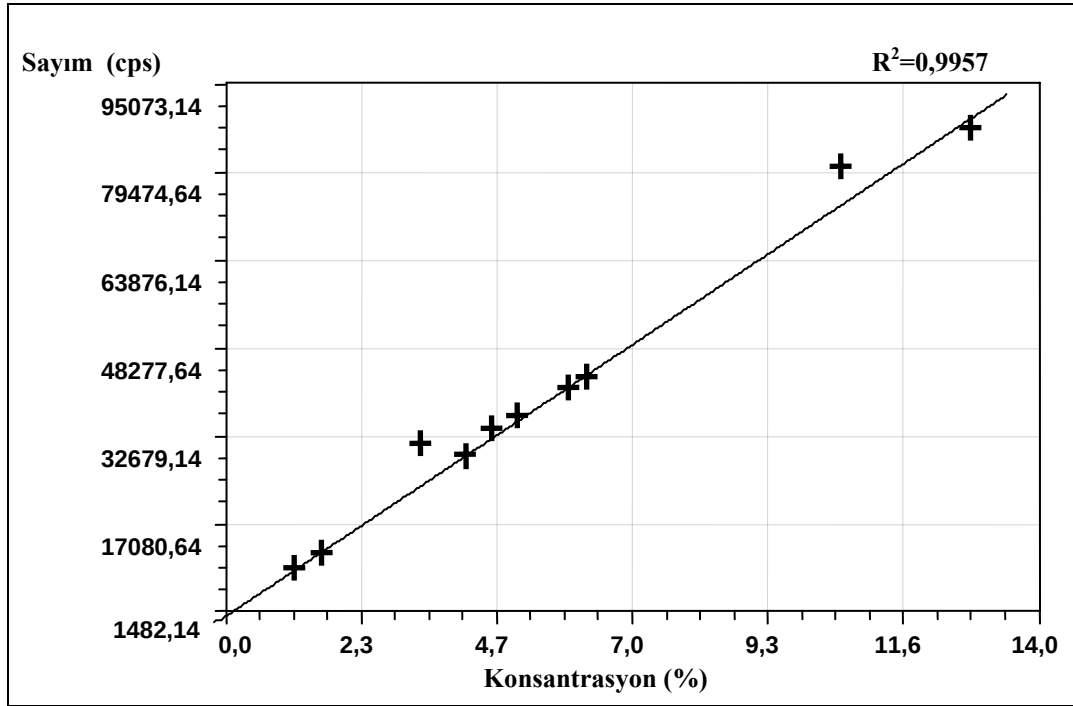
Tüplü sistemde yapılan kalitatif ve kantitatif analiz için uygulanan metotta, NIST'e ait, Montana II Soil (SRM 2711), Buffalo River Sediment (SRM 2704), San Joaquin Soil (SRM 2709), New York/New Jersey Waterway Sediment (SRM 1944), Trace Elements in Coal Fly Ash (SRM 1633b), Biric Clay (SRM 679), Flint Clay (SRM 97b), Plastic Clay (SRM 98b), LGC ye ait River Sediment (LGC-6187), Japonya'ya ait NIES CRM No.12 Marine Sediment, Çin'e ait Kaolin GBW (03122), Clay GBW (03101a), olmak üzere on iki adet standart kullanılmıştır.

Standartla karşılaştırma metodu kullanılırken, 5 farklı bölge için 5 ayrı enerji bölgesi taranmıştır. Elementlerin atom numaralarına göre ayrılmış olan enerji bölgeleri, birinci bölge very light element(1-3keV)  $11 < Z < 19$  (Na-K arasındaki elementler), ikinci bölge Steel (3-8keV)  $20 < Z < 29$  (Ca-Cu), üçüncü bölge medium element (3-17keV)  $20 < Z < 42$  (Ca-Mo), dördüncü bölge heavy traces (8-15keV)  $29 < Z < 40$  (Cu-Zr), beşinci bölge very heavy element (17-37keV)  $41 < Z < 60$  (Nb-Nd ) enerji bölgeleridir.

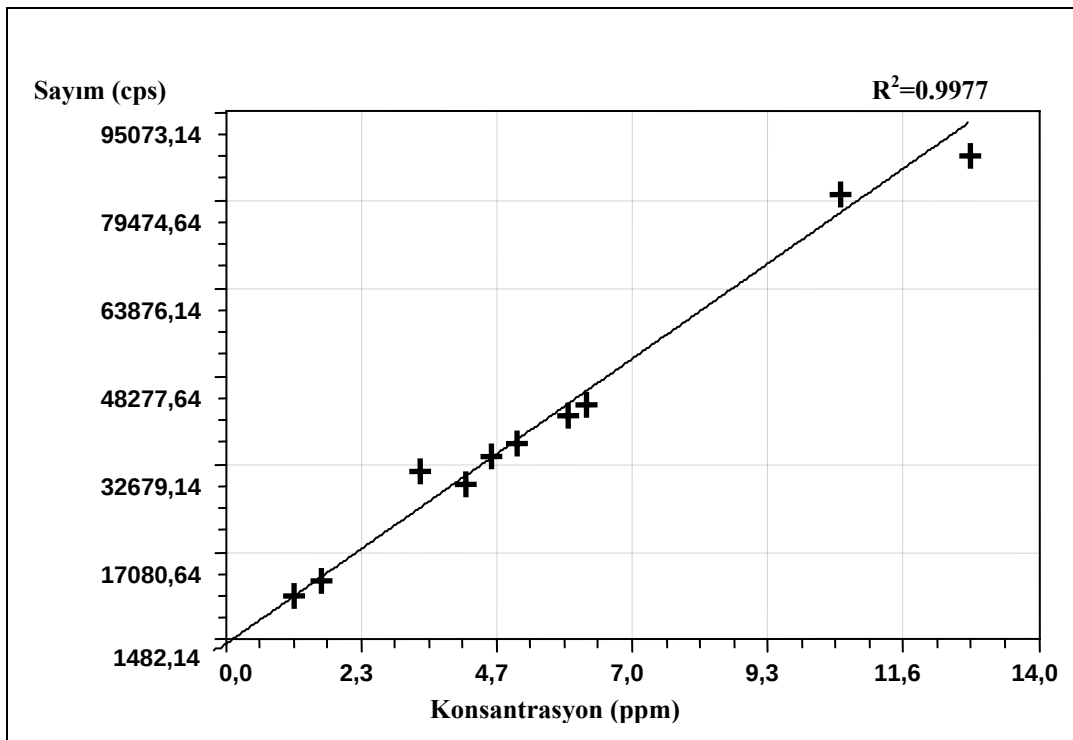
Standartla karşılaştırma metodunu uygulayabilmek için çalışma (kalibrasyon) doğruları elde edilmiştir. Aşağıdaki şekillerde CaO, FeO, TiO<sub>2</sub> ve Sr için kalibrasyon doğruları verilmiştir.



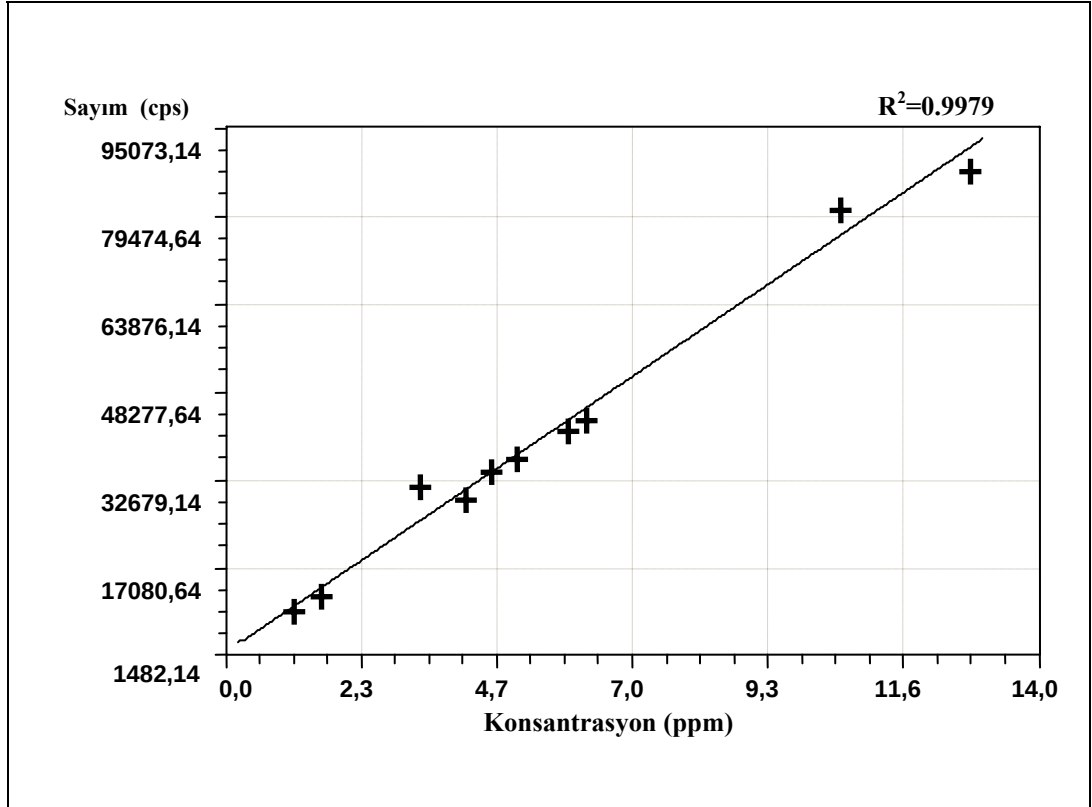
Şekil 3.2. CaO için kalibrasyon doğrusu



Şekil 3.3. FeO için kalibrasyon doğrusu

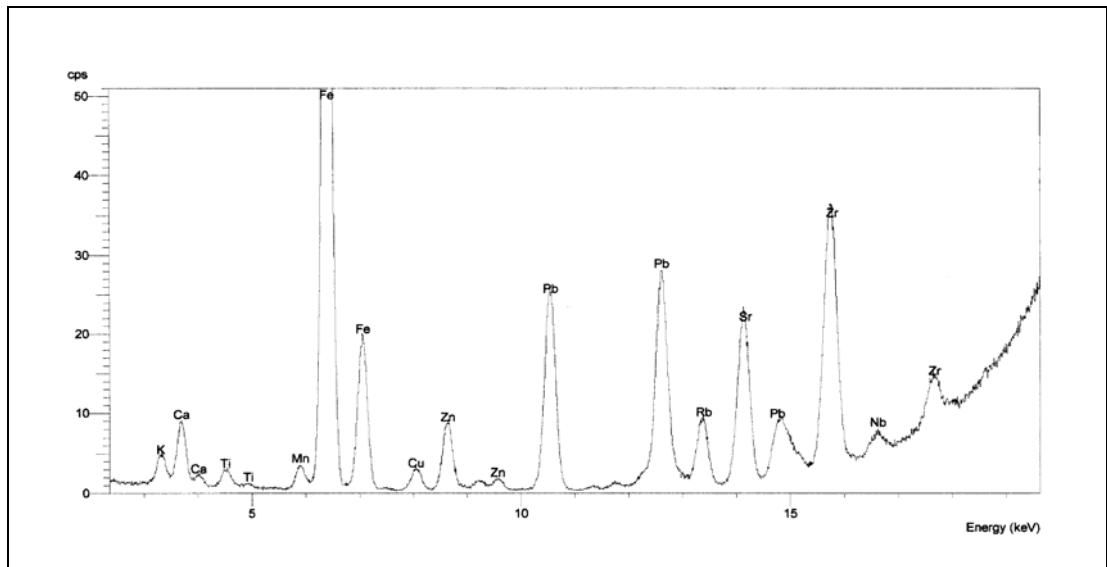


Şekil 3.4. TiO<sub>2</sub> için kalibrasyon doğrusu



Şekil 3.5. Sr için kalibrasyon doğrusu

Kantitatif kalibrasyon için kullanılan standartlardan biri olan Montana Soil (SRM 2711) ait XRF spektrumu Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Montana Soil (SRM 2711) standardının XRF spektrumu (medium element)

### 3.3.2. X-ışını toz difraktometresi sistemi

Bazı örneklerin yapı analizi X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır. Analizler için Bruker D8 Advance model difraktometre kullanılmıştır. Resim 3.11’de X-ışını difraktometresi görülmektedir [44].

Analizler Çilhoroz bölgesine ait 5 adet numuneye ve Minnetpınarı bölgesinin izinli dört adet numunesine uygulanmıştır. Malzeme tablasına toz hale getirilmiş numune koyularak lamelle düzeltilmiştir. Difraktometrenin numune tutacağına yerleştirildi. Difraktometrede hedef bakır (Cu) tüptür. Kullanılan detektör NaI detektörüdür.  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu yayınlayan kaynak içerisinde ışınlanmıştır. Hedefe gelen farklı dalga boylu ışınları monokromatör tek dalga boyuna indirger. Bu durumda dalga boyu ve enerji sabittir.

Numune hareketsiz olduğundan yalnız gelen açı değişir. Diffract plus EVA-2002 programının EVA Application 8.0.0.2 versiyonu kullanılarak hızlandırma gerilimi 40 kV, anot-katot arasındaki akım 40 mA, sıcaklık oda sıcaklığı olarak ayarlanarak ölçümler alınmıştır.  $0-5^\circ$  arası saçılmalar fazla olduğu için açı  $5^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında  $2\theta$  ya bağlı olarak değiştirilmiştir. Dedektör bir adımda  $0,02^\circ$  döner, her bir nokta için ölçüm süresi 0,6 s dir. Bir numunenin analizi toplam 37,5 dakika sürmüştür.



Resim 3.11. Bruker D8 Advance model X-ışını difraktometresi [44].

## 4. ANALİZLER

### 4.1. Kahramanmaraş-Minnetpınarı Seramik Numunelerinin Analizi

Kahramanmaraş ili, Minnetpınarı kazı bölgesinde yapılan kazı çalışmaları sonucu ele geçen seramik parçalarından 6 adet seramik örneği analiz edilmiştir. Bölgeye ait tüm numuneler sırlıdır. Bu numunelerden 2 adetine tahribat verilmeden analiz edilmesi istenmiştir. Numunelerin sırları kazınarak toz haline getirilmiş sır örneklerine ve hamura ayrı ayrı kalitatif analiz uygulanmıştır. Çizelge 4.1’de Minnetpınarı kazısının izinsiz seramik hamurlarının kalitatif analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Minnetpınarı kazısının izinsiz seramik hamurlarının kalitatif analiz sonuçları

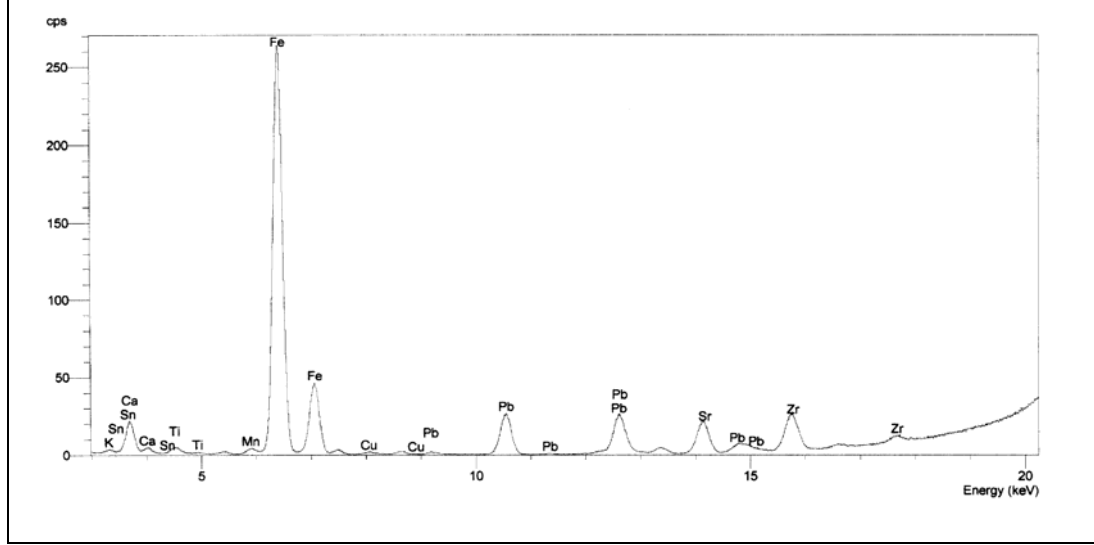
| Numune Adı | Gözlenen Elementler                              |
|------------|--------------------------------------------------|
| MP-5 hamur | Mg,Al,Si,S,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Pb,Ba |
| MP-6 hamur | Mg,Al,Si,S,K,Ca,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Rb,Sr,Zr,Pb,Ba |

Tüm izinli numunelerin sırları kazınarak, izinli olmayan numunelerin de sırlarına olduğu gibi kalitatif analiz uygulanmıştır. Bölgeye ait tüm numunelerin sırlarının kalitatif analiz tablosu Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

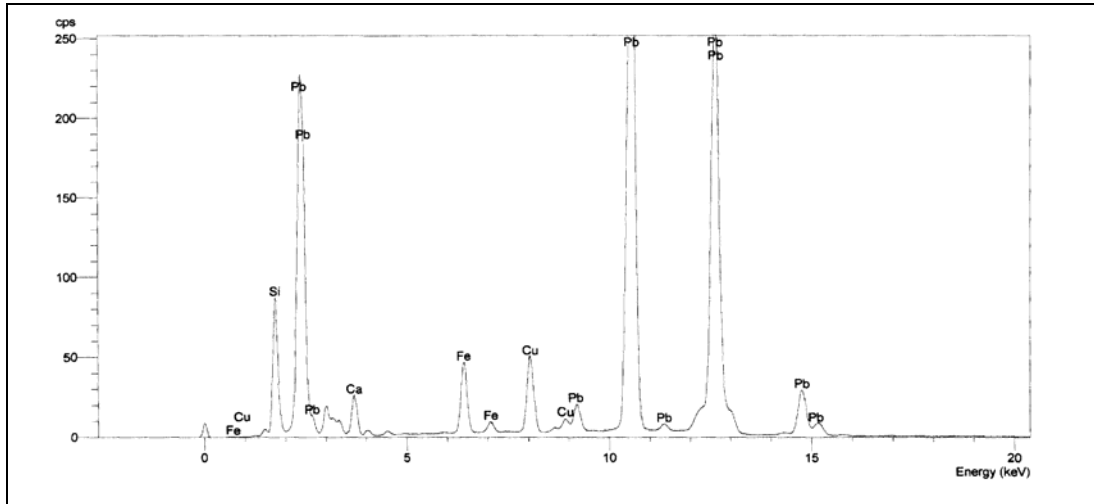
Çizelge 4.2.Minnetpınarı kazısının sırlarının kalitatif analiz sonuçları

| Numune Adı           | Gözlenen Elementler                  |
|----------------------|--------------------------------------|
| MP-1 kahverengi leke | Si,K,Ca,Mn,Fe,Cu,Zn,Zr,Sb,Pb         |
| MP-1 turkuaz sır     | Si,K,Ca,Fe,Cu,Zn,Zr,Sb,Pb            |
| MP-2 yeşil sır       | Si,K,Ca,Ti,Cr,Fe,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb      |
| MP-3 sarı sır        | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zn,Zr,Pb            |
| MP-3 koyu yeşil sır  | Al,Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zn,Zr,Pb         |
| MP-3 turkuaz sır     | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zn,Zr,Pb            |
| MP-4 koyu yeşil sır  | Si,P,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Zr,Sb,Pb |
| MP-4 turkuaz sır     | Si,K,Ca,Ti,Cr,Fe,Cu,Sr,Zr,Sb,Pb,Ba   |
| MP-5 koyu yeşil sır  | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb         |
| MP-6 turkuaz sır     | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba      |

Şekil 4.1’de MP-5 kodlu numunenin hamuruna ait spektrum ve Şekil 4.2’de aynı numunenin sırina ait medium element spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda görüldüğü üzere numunenin hamur kısmında Fe bol miktarda bulunmasına karşılık sır da ise Pb ve Cu diğer numuneler oranla oldukça fazla yer almaktadır.



Şekil 4.1. MP-5 kodlu numunenin hamur spektrumu (medium element)



Şekil 4.2. MP-5 kodlu numunenin koyu yeşil sır spektrumu (medium element)

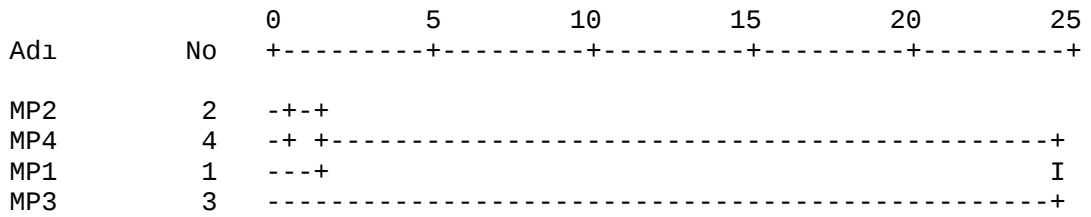
İzinli 4 adet numunenin hamurları sırları kazındıktan sonra toz hale getirilerek mylar film ile kaplanmış numune kaplarına 3g lık tartımlar alarak kantitatif analizle incelenmiştir. Çizelge 4.3’de kantitatif analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.3. Minnetpınarı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları

|     |    | MP-1   | MP-2   | MP-3    | MP-4    |
|-----|----|--------|--------|---------|---------|
| %   | Si | 25,42  | 19,20  | 23,04   | 22,78   |
|     | P  | 0,16   | 0,08   | 0,092   | 0,096   |
|     | K  | 1,77   | 1,47   | 1,12    | 1,78    |
|     | Ca | 6,74   | 9,62   | 13,16   | 6,41    |
| ppm | Ti | 4732   | 3534   | 4253    | 4552,4  |
|     | Cr | 127,64 | 61,25  | 258,49  | 145,9   |
|     | Mn | 679,8  | 1536,1 | 705     | 481,6   |
| %   | Fe | 3,36   | 3,15   | 2,18    | 3,36    |
| ppm | Zn | 67,54  | 82,13  | 55,22   | 65,48   |
|     | Sr | 75,99  | 105,95 | 188,12  | 103,01  |
|     | Pb | 10434  | 24,77  | 3529,12 | 1805,52 |
|     | Ba | 629,7  | 520,8  | 565     | 549,7   |

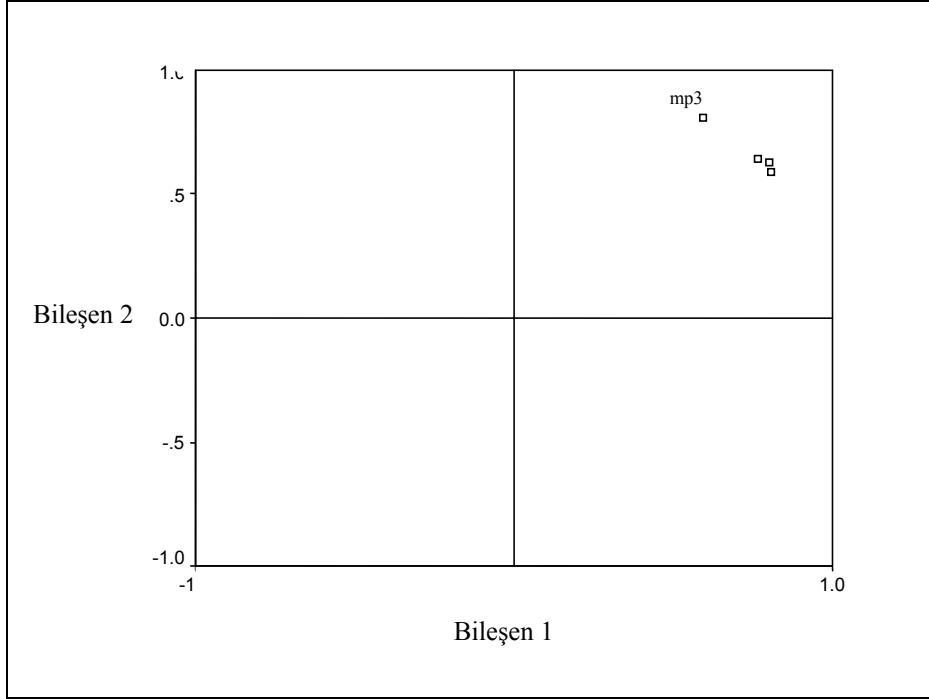
Analizlerden elde edilen sonuçlar kullanılarak kantitatif analiz sonuçlarına istatistik analiz uygulanmıştır. Analiz sonuçlarının istatistiği yapılırken aynı birim cinsinden hesaplanarak alınmıştır [31]. İstatistiksel yöntem SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) istatistik programı kullanılarak yapılmıştır.

İstatistiksel yöntem olarak Hiyerarşik Kümeleme Analizi (HCA) ve Faktör Analizi uygulanmıştır. Kümeleme analizini desteklemek için dendrogram grafiği kullanılmıştır. Aşağıda istatistik sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.3. Minnetpınarı kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği

Yapılan istatistik analizlerde numunelerin aynı döneme ait olduğundan aynı grupta bulunduğu görülmüştür. MP3 numunesinde ise belirgin farklılıklar ortaya çıkmıştır.



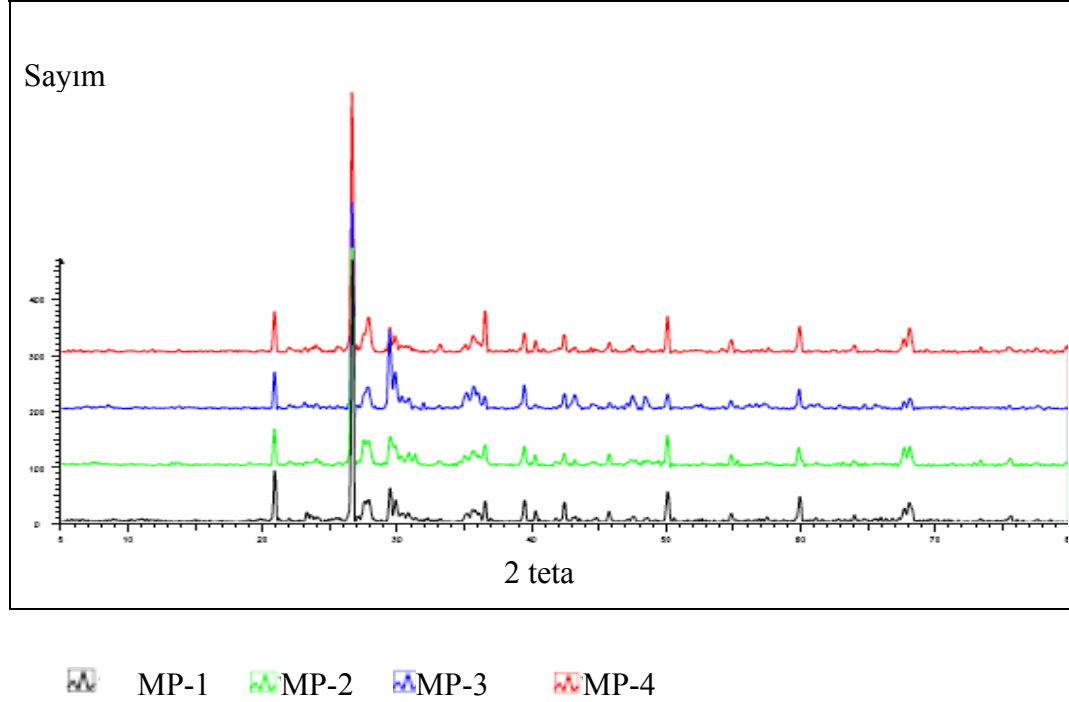
Şekil 4.4. Minnetpınarı kazısı kantitatif analiz sonuçlarının kümeleme analizi

Minnetpınarı numunelerinin hamurları için yapılan kümeleme analizinde MP-3 numunesinin gruptan ayrıldığı görülmektedir. Dendrogram grafiğine göre MP-3 bir grup, MP-1, MP-2 ve MP-4 bir grup olarak ana gruplarda sınıflandırılabilir.

Kahramanmaraş-Minnetpınarı kazı bölgesinden ele geçen çanak-çömlek seramik parçalarının izinli olanlarına MP-1, MP-2, MP-3, MP-4 numunelerine XRD analizi uygulanmıştır. XRD çekimleri  $5^{\circ}$ - $80^{\circ}$  arasında gerçekleştirilmiştir. Kilin bazal yansımaları  $0^{\circ}$ - $20^{\circ}$  arasında olduğundan bu aralığın d değerleri hesaplanarak kil analizi yapılmıştır. Analiz spektrumları birbirleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil4.5’de verilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre MP-1, MP-2, MP-3, MP-4 seramiklerinin hepsinde kuvarz [45], albite [46] mineralleri ve demir-magnezyum-manganez bileşimi bulunmaktadır. Albite  $1060^{\circ}\text{C}$  de fırınlandığında ortaya çıkar ve alkali feldispat grubundadır [47].

Tüm numunelerin d değerleri hesaplanarak numunelerin kil mineral analizleri yapılmıştır. d değerleri hesaplanırken, grafiklerin 0-20° arasında pik veren 2 teta



Şekil 4.5. Tüm Minnetpınarı numunelerinin XRD analizi sonucu elde edilen 2 tetaya karşı sayım grafiği

değerleri belirlendi. 2 teta, tetaya çevrilip Rose Diyagramlarından yararlanarak kullanılan Cu hedefe karşılık gelen d değerleri belirlenmiştir. Bu d değerlerine karşılık gelen kil mineralleri belirlenmiştir.

MP-1 numunesine ait 5°-20° arası saçılmalar fazla olduğu için kil analizi yapılamamıştır.

XRF analizi sonuçlarına uygulanan istatistik değerlendirmeye göre MP-3 numunesi gruptan ayrılmış ve bu numuneye uygulanan XRD analizi sonucunda kuvarz, albite, demir-magnezyum-manganez bileşimi ile kil minerali olarak illit minerali görülmüştür.

Diğer numunelerin d değerleri ve kil mineral analizleri Çizelge 4.4'deki gibidir.

Çizelge 4.4. Minnetpınarı izinli numunelerine ait kil mineral analizi

| Numune | d değerleri (A°)                     | Kil mineral           |
|--------|--------------------------------------|-----------------------|
| MP-2   | 7,0639<br>4,6668                     | kaolinit              |
| MP-3   | 10,393                               | illit                 |
| MP-4   | 10,369<br>5,0922<br>7,4806<br>4,4357 | illit<br><br>kaolinit |

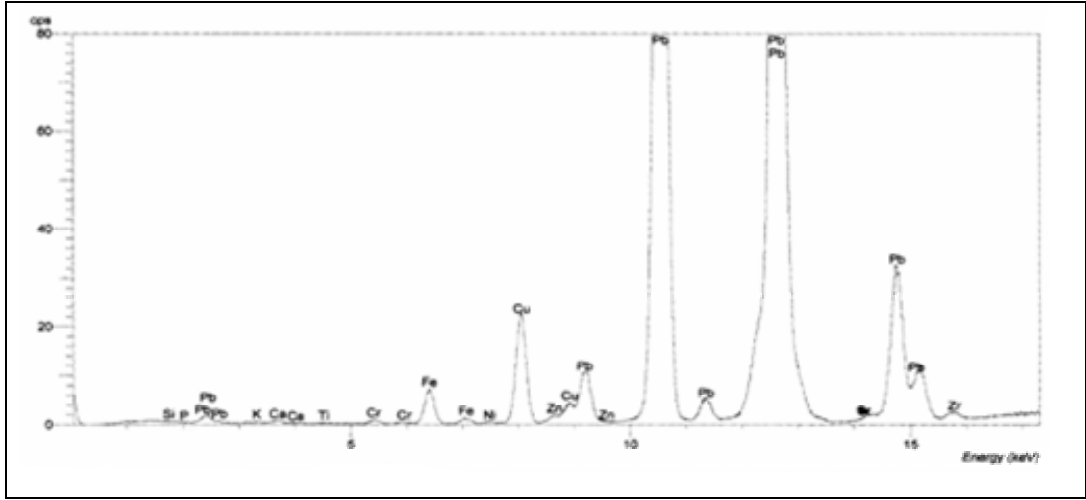
#### 4.2. Erzincan-Akmezar Seramik Numunelerinin Analizi

Bu yerleşim yerinden yapılan kazı sonucu ele geçen, seramik parçalarından 5 adet seramik numunesi analiz edilmiştir. Bölgeye ait tüm numuneler izinlidir. Numunelerden iki tanesi AKM-1 ve AKM-2 sırlıdır. Bu numunelerin sırları kazınarak kalitatif analizle incelenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.5’de sunulmuştur.

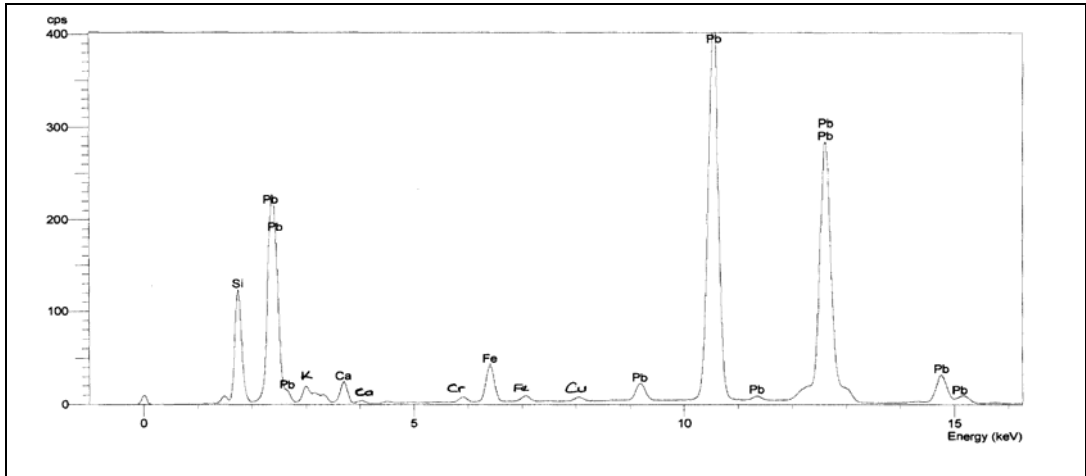
Çizelge 4.5. Akmezar kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları

| Numune Adı           | Gözlenen Elementler                      |
|----------------------|------------------------------------------|
| AKM-1 koyu yeşil sır | Si,K,Ca,Ti,Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb |
| AKM-1 sarı sır       | Si,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb    |
| AKM-2 açık yeşil sır | Si,K,Ca,Ti,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba |
| AKM-2 koyu yeşil sır | Si,K,Ca,Ti,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba |

AKM-1 kodlu numunenin koyu yeşil renkli sırlarının spektrumu Şekil 4.6’da ve Şekil 4.7’de AKM-1 kodlu numunenin sarı renkli sır kısmına ait kalitatif analiz spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.6. AKM-1 kodlu numunenin koyu yeşil sır spektrumu (medium element)



Şekil 4.7. AKM-1 kodlu numunenin sarı sır spektrumu (medium element)

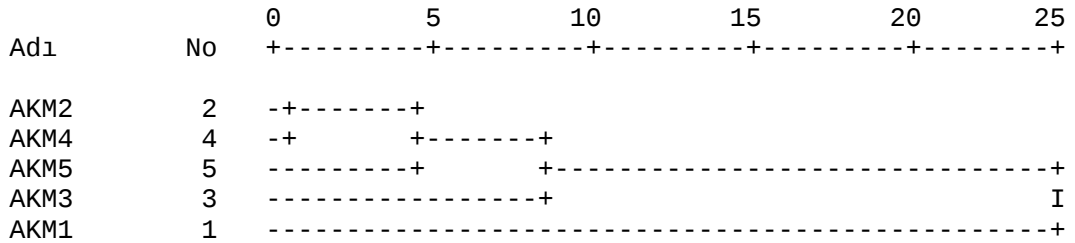
Her iki spektrumda da görüldüğü üzere Pb en baskın element olarak görülmektedir. Buna karşılık koyu yeşil spektrumda görülmektedir ki Cu ve Fe diğer baskın element olmalarına karşın sarı renkli sırda Fe fazla olmasına rağmen Cu o kadar fazla değildir.

Tüm hamur numuneleri toz hale getirilerek mylar film ile kaplı numune kaplarına 3 g lık tartımlarla konarak kantitatif analizle incelenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.6’ da görülmektedir.

Çizelge 4.6. Akmezar kazısı seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları

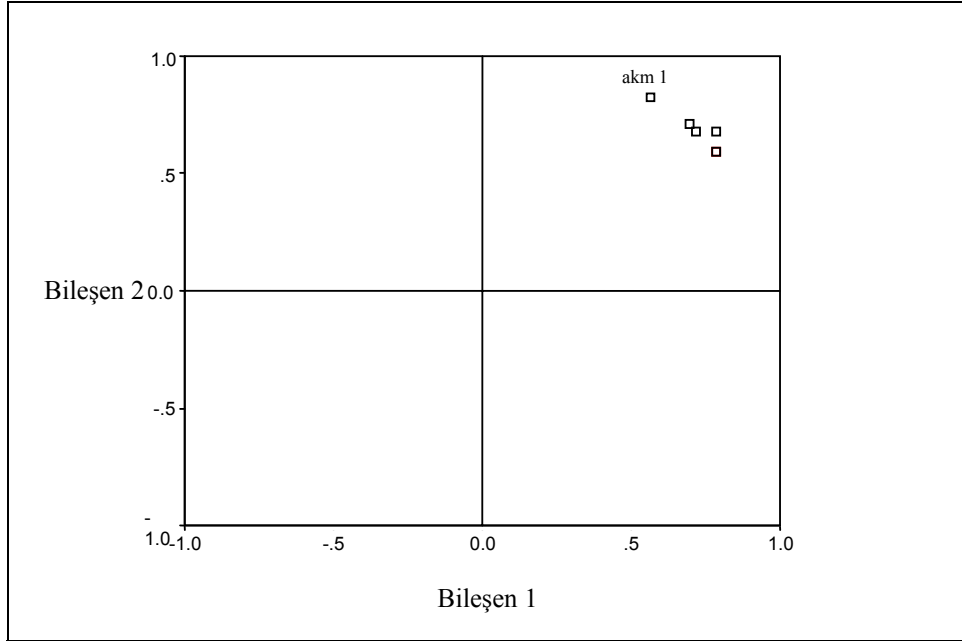
|     |    | AKM-1   | AKM-2   | AKM-3  | AKM-4  | AKM-5  |
|-----|----|---------|---------|--------|--------|--------|
| %   | Si | 24,3    | 25,28   | 26,03  | 25,31  | 23,37  |
|     | P  | 0,087   | 0,078   | 0,14   | 0,069  | 0,083  |
|     | K  | 1,78    | 0,92    | 1,62   | 1,13   | 0,27   |
|     | Ca | 9,33    | 2,55    | 5,4    | 1,24   | 4,37   |
| ppm | Ti | 3833    | 3534    | 4552   | 5391   | 2995   |
|     | Cr | 9,83    | 617,54  | 207,65 | 398,37 | 324,4  |
|     | Mn | 792,5   | 1416    | 997,8  | 1287,5 | 1080,5 |
| %   | Fe | 2,66    | 6,17    | 3,6    | 6,68   | 5,5    |
| ppm | Zn | 59,01   | 111,88  | 82,01  | 118,88 | 63,14  |
|     | Sr | 294,7   | 93,44   | 386,95 | 119,36 | 119,64 |
|     | Pb | 1075,51 | 3224,26 | 23,04  | 18,25  | 0,50   |
|     | Ba | 917,4   | 356,7   | 1179,1 | 592,5  | 400,2  |

Kantitatif analiz sonuçlarına SPSS programıyla istatistik analiz uygulanmıştır. Dendrogram grafikleri ile birlikte aşağıda kümeleme analizleri verilmiştir.



Şekil 4.8. Akmezar kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği

Akmezar kazısından verilen izinli numunelerin kantitatif analiz sonuçlarına göre yapılan istatistikte dendrogram grafiği dikkate alındığında ana sınıflara ayrıldığı görülmüştür. Bu sınıflamada AKM-1 bir grupta diğerleri de ayrı grupta görülmüştür. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi kümeleme analizi sonucunda AKM-1 kodlu numune diğerlerinden ayrılmıştır. Diğer numuneler bir arada gruplanmıştır.



Şekil 4.9. Akmezar kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi

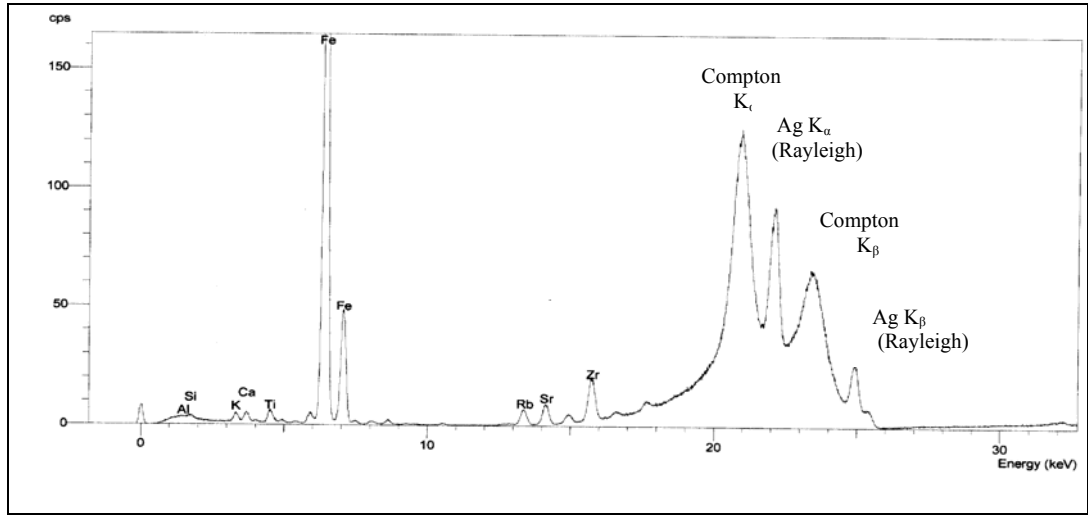
#### 4.3. Erzincan-Çilhoroz Seramik Numunelerinin Analizi

Erzincan-Çilhoroz kazı bölgesinden ARÇED tarafından çıkarılan seramik parçalarından 5 adet seramik numunesi verilmiştir. Bu numunelerden hiçbirisi sırlı değildir. Ayrıca bölgeye ait tüm numuneler izinlidir. Tüm numunelerin hamurları toz halde kantitatif analizle incelenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

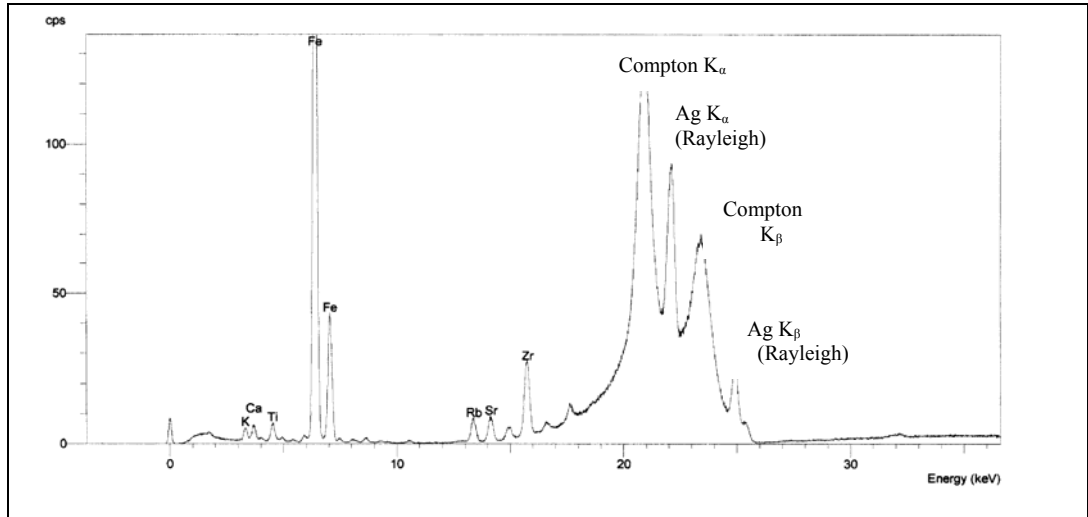
Çizelge 4.7. Çilhoroz kazısı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları

|     |    | ÇH-1   | ÇH-2   | ÇH-3   | ÇH-4   | ÇH-5   |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|
| %   | Si | 24,76  | 27,36  | 25,75  | 26,43  | 24,2   |
|     | P  | 0,113  | 0,13   | 0,17   | 0,065  | 0,20   |
|     | K  | 1,63   | 1,97   | 1,26   | 2,54   | 0,88   |
|     | Ca | 1,44   | 1,26   | 1,27   | 1,67   | 1,71   |
| ppm | Ti | 4253   | 6768,7 | 6649   | 7847   | 6708,8 |
|     | Cr | 59,16  | 298,93 | 122    | 118,8  | 189,8  |
|     | Mn | 1142   | 1509,2 | 1138,3 | 6151   | 1196,4 |
| %   | Fe | 4,84   | 6,79   | 6,39   | 5,96   | 7,49   |
| ppm | Zn | 101,1  | 148,16 | 125,19 | 112,77 | 165,29 |
|     | Sr | 112,04 | 78,86  | 101,96 | 72,82  | 126,17 |
|     | Pb | 21,19  | 19,53  | 13,22  | 9,64   | 2,99   |
|     | Ba | 833,4  | 648,2  | 1423,2 | 636,9  | 1220   |

Aşağıdaki şekillerde ÇH-2 ve ÇH-4 numunelerinin hamur spektrumları verilmiştir. Spektrumlar büyük oranda benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.10. ÇH-2 kodlu numunenin hamur spektrumu ( medium element)



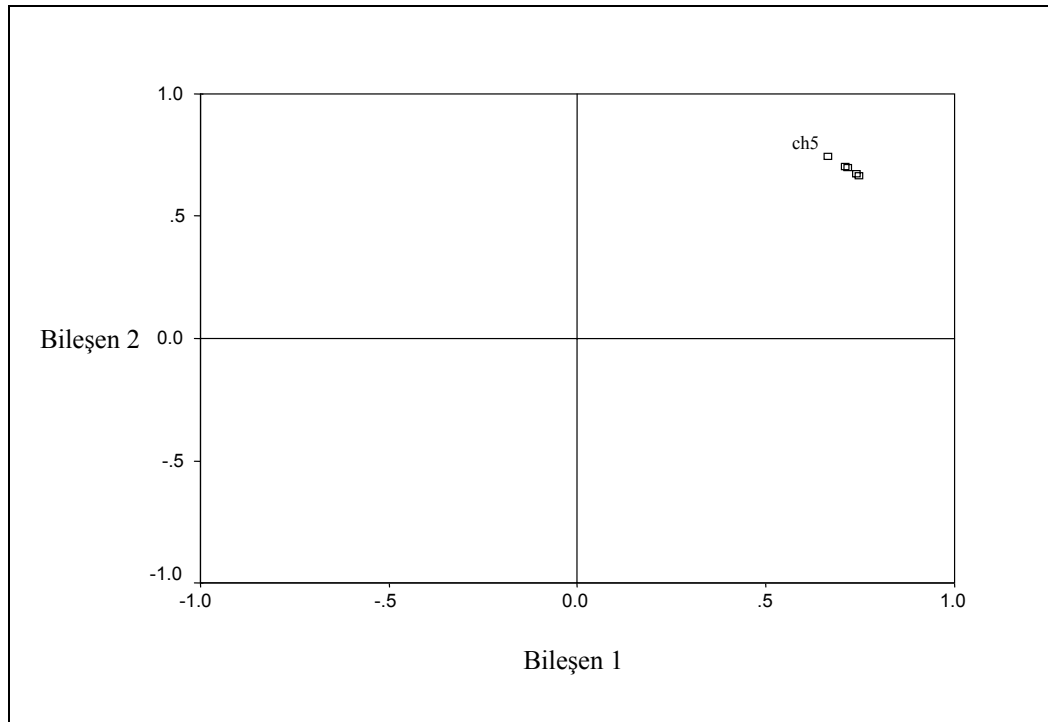
Şekil 4.11. ÇH-4 kodlu numunenin hamur spektrumu ( medium element)

Kantitatif analiz sonuçlarına SPSS programıyla istatistik analiz uygulanmıştır. Dendrogram grafikleri ile birlikte aşağıda kümeleme analizleri verilmiştir. Şekil 4.12’de dendrogram grafiği dikkate alındığında Çilhoroz numunelerinin ana sınıflara ayrıldığı görülmüştür. Bu sınıflamada ÇH-5 kodlu numune bir grupta diğerleri de ayrı bir grupta görülmüştür.

|     |    |          |         |        |        |         |        |
|-----|----|----------|---------|--------|--------|---------|--------|
|     |    | 0        | 5       | 10     | 15     | 20      | 25     |
| Ad1 | No | +-----+  | -----+  | -----+ | -----+ | -----+  | -----+ |
| CH2 | 2  | -+-----+ |         |        |        |         |        |
| CH4 | 4  | -+-----+ | +-----+ |        |        |         |        |
| CH3 | 3  | -----+   |         |        |        | +-----+ |        |
| CH1 | 1  | -----+   |         |        |        |         | I      |
| CH5 | 5  | -----+   |         |        |        |         |        |

Şekil 4.12. Çilhoroz kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği

HCA sonucu Şekil 4.13'te de ÇH-5 kodlu numunenin gruptan ayrıldığı ve dendrogram grafiğini desteklediği görülmektedir.

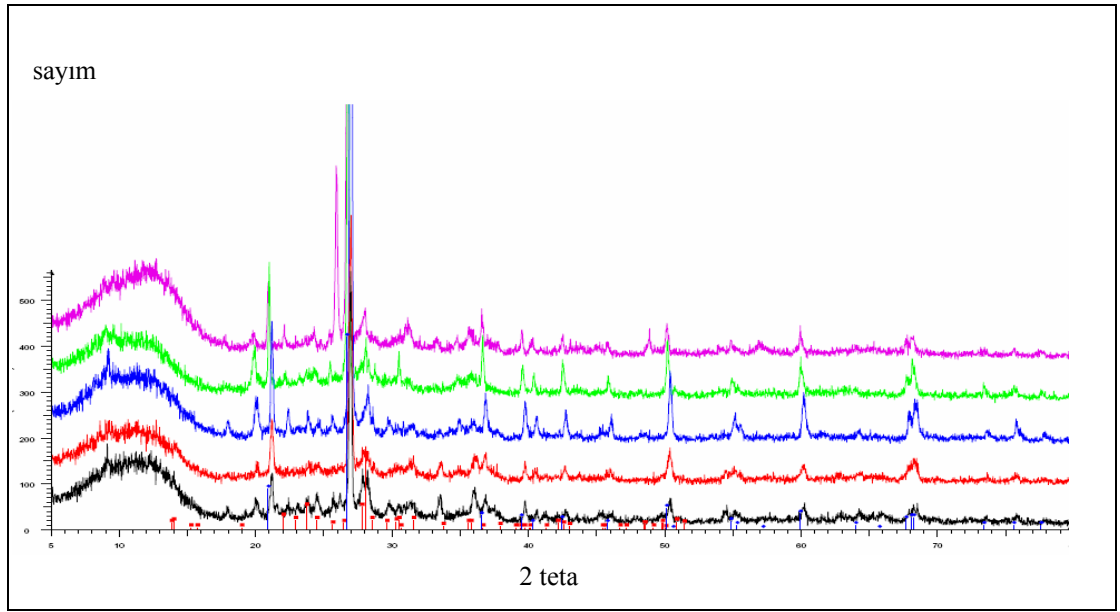


Şekil 4.13. Çilhoroz kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi

Kümeleme analizi yapıldığında yine ÇH-5 kodlu numunenin diğer numunelerden bariz şekilde ayrıldığı gözlenmiştir

Erzincan-Çilhoroz kazı bölgesinden ele geçen çanak-çömlek seramik parçalarının tümüne XRD analizi 20 açısında 5°-80° arasında çekimleri gerçekleştirilmiştir. Analiz spektrumları birbirleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14'de verilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre ÇH-1, ÇH-2, ÇH-3, ÇH-4 seramiklerinde kuvarz ve albite mineralleri bulunmaktadır. Albite 1060 °C de fırımlandığında ortaya çıkmaktadır. ÇH-5 numunesinde kuvarz ve albite minerallerine ek olarak keatit [48] minerali de bulunmaktadır. Keatit doğada bulunmayan yapay olarak yüksek basınç altında ve 380-585°C sıcaklıkta fırınlanarak elde edilir [47].



ÇH-1 ÇH-2 ÇH-3 ÇH-4 ÇH-5

Şekil 4.14. Tüm Çilhoroz numunelerinin XRD analizi sonucu elde edilen 2 tetaya karşı sayım grafiği

Tüm numunelerin d değerleri hesaplanarak numunelerin kil analizleri yapılmıştır. d değerleri grafiklerin 0-20° arasında pik veren 2 teta değerleri belirlendi. 2 teta, tetaya çevrilip Rose Diyagramlarından yararlanarak kullanılan Cu hedefe karşılık gelen d değerleri belirlenerek bu d değerlerine karşılık gelen kil mineralleri belirlenmiştir. Çizelge 4.8’de Çilhoroz numunelerine ait kil mineral analizi görülmektedir.

Analiz sonuçlarına göre tüm numunelerde aynı kil çeşitleri kullanılmasına rağmen ÇH-5 numunesinde farklı olarak keatit minerali de yer almaktadır. Bu durum XRF sonucumuzu da desteklemekte ve ÇH-5 seramiğinin gruptan ayrılarak farklı bir teknoloji ile yapıldığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.8. Çilhoroz izinli numunelerine ait kil mineral analizi

| Numuneler | d değerleri      | Kil çeşitleri     |
|-----------|------------------|-------------------|
| ÇH-1      | 9,8172<br>7,2014 | illit<br>kaolinit |
| ÇH-2      | 10,773<br>7,3688 | illit<br>kaolinit |
| ÇH-3      | 9,6672<br>7,0527 | illit<br>kaolinit |
| ÇH-4      | 9,7739<br>7,4680 | illit<br>kaolinit |
| ÇH-5      | 9,9720<br>7,0102 | illit<br>kaolinit |

#### 4.4. Erzurum-Güllüdere Seramik Numunelerinin Analizi

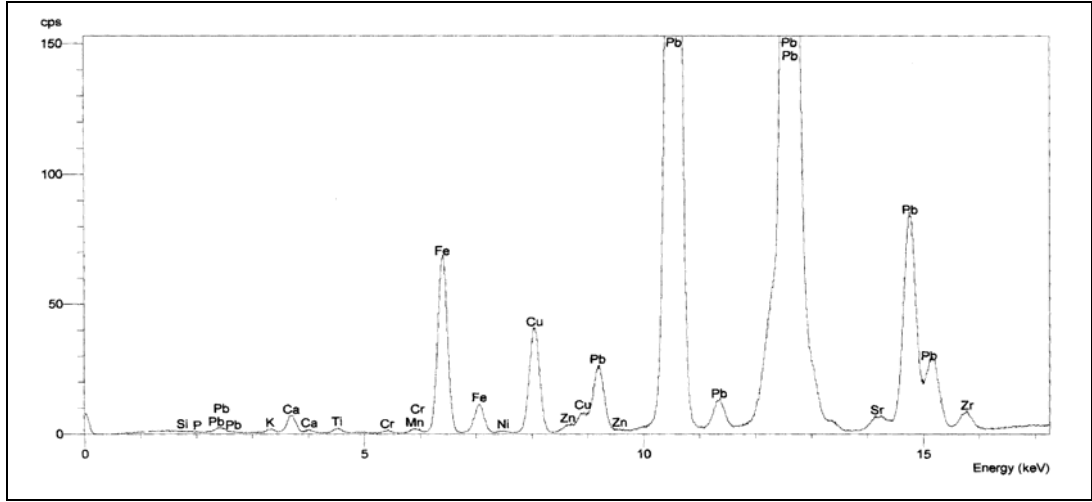
Erzurum ili, Güllüdere yerleşim merkezinde yapılan, kazı sonucu ele geçen, seramik parçalarından 5 adet seramik örneği analiz edilmiştir. Bölgeye ait tüm numuneler izinlidir. Bu numunelerden GD-1 kod numaralı örnek sırlıdır. Bu numunenin sıırı kazınmıştır. Kazınan sıır, toz halde kalitatif analizle incelenmiştir. Kalitatif analiz sonuçlarından elde edilen elementler Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. GD-1 örneğinin sıırında XRF analizleri sonucunda gözlenen elementler

| Numune Adı      | Gözlenen Elementler                        |
|-----------------|--------------------------------------------|
| GD-1 yeşil sıır | Si,P,K,Ca,Ti,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba |

Aşağıdaki spektrumlarda GD-1 numunesinin yeşil sırlı kısmına ait spektrum görölmektedir.

Verilen GD-1, GD-2, GD-3, GD-4, GD-5 kod numaralı 5 adet örneğın tümü tahribat için izinli olduğundan örneklerin hamurları toz haline getirilerek, mylar film kaplı numune kaplarına 3g lık tartımla konarak kantitatif analiz uygulanmıştır. Bu örnekler için analiz sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.15. GD-1 numunesinin yeşil sır spektrumu (heavy traces)

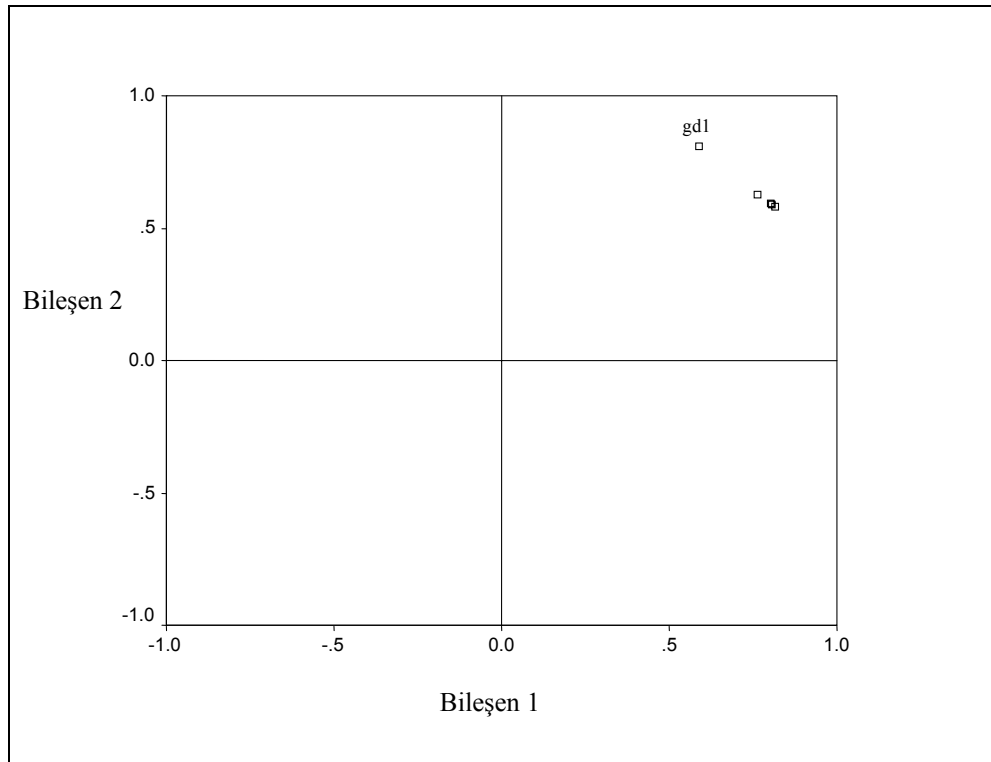
Çizelge 4.10. Güllüdere kazısı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları

|     |    | GD-1    | GD-2   | GD-3   | GD-4   | GD-5   |
|-----|----|---------|--------|--------|--------|--------|
| %   | Si | 24,84   | 19,7   | 24     | 24,03  | 24,44  |
|     | P  | 0,13    | 0,095  | 0,109  | 0,11   | 0,11   |
|     | K  | 1,97    | 1,49   | 2,3    | 1,79   | 1,98   |
|     | Ca | 8,19    | 0,69   | 1,72   | 0,99   | 1,33   |
| ppm | Ti | 4432    | 3534   | 9763   | 5511   | 5391   |
|     | Cr | 85,59   | 99,5   | 102,24 | 91,72  | 122    |
|     | Mn | 1002,5  | 1507   | 1633,8 | 1114,6 | 947,6  |
| %   | Fe | 2,68    | 3,16   | 5,77   | 4,88   | 4,84   |
| ppm | Zn | 141,16  | 83,37  | 131,9  | 94,85  | 85,66  |
|     | Sr | 153,66  | 109,47 | 90,33  | 151,85 | 192,16 |
|     | Pb | 1990,01 | 35,64  | 9,48   | 25,13  | 30,07  |
|     | Ba | 554,48  | 544    | 871,9  | 876,1  | 959,2  |

Bölgeye ait kantitatif analizlere HCA ve faktör analizi uygulanmıştır. Dendrogram grafikleri ve kümeleme analiz sonuçları Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir. Dendrogram grafiğine göre GD-1 kodlu numune bir grup, Diğer dört numune ayrı bir grup olarak ikiye ayrılmıştır.

|     |    |                                 |        |    |        |    |    |
|-----|----|---------------------------------|--------|----|--------|----|----|
|     |    | 0                               | 5      | 10 | 15     | 20 | 25 |
| Ad1 | No | +-----+-----+-----+-----+-----+ |        |    |        |    |    |
| GD4 | 4  | -+                              |        |    |        |    |    |
| GD5 | 5  | -+                              | -----+ |    |        |    |    |
| GD3 | 3  | -+                              |        | +  | -----+ |    |    |
| GD2 | 2  | -----+                          |        |    |        |    | I  |
| GD1 | 1  | -----+                          |        |    |        |    |    |

Şekil 4.16. Güllüdere kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği



Şekil 4.17. Güllüdere kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi

Bu sonuçlara göre GD-1 kendi başına bir grup, GD-2, GD-3, GD-4 ve GD-5 diğer bir gruptur. Faktör analizinde çizilen grafik dendrogram grafiği ile elde edilen sınıflamayı desteklemektedir.

#### 4.5. Erzurum-Tasmasor Seramik Numunelerinin Analizi

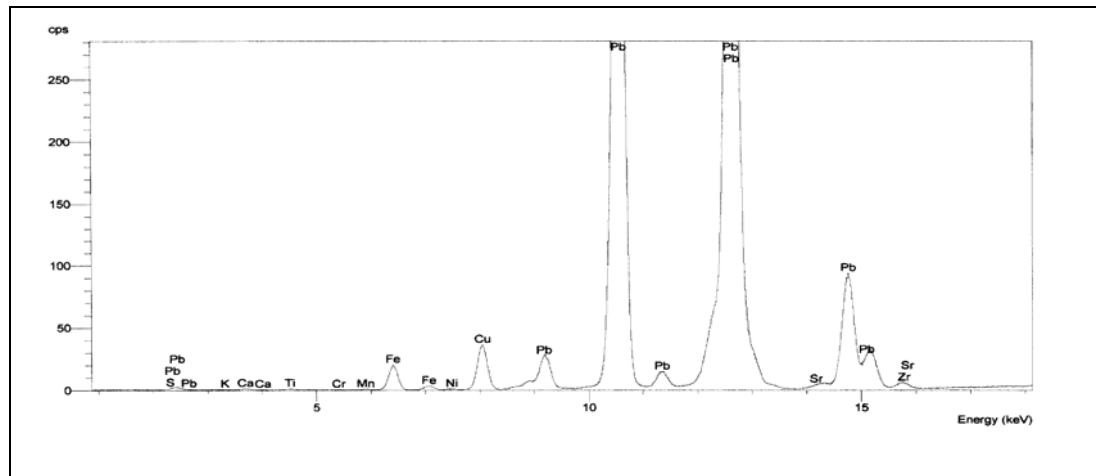
Erzurum-Tasmasor kazı bölgesinden ARÇED tarafından ele geçirilmiş olan seramik parçalarından kazı bölgesini temsilen 6 adet numune analizi yapılmıştır. Bu

numunelerden 5 tanesi sırlı 1 tanesi sırsızdır. Tüm numuneler inceleme için izinlidir. Sırlı olan numunelerin sırları kazınarak kalitatif analizle incelenmiştir. Çizelge 4.11’ de numunelerin sırlarının kalitatif analiz sonuçları görülmektedir.

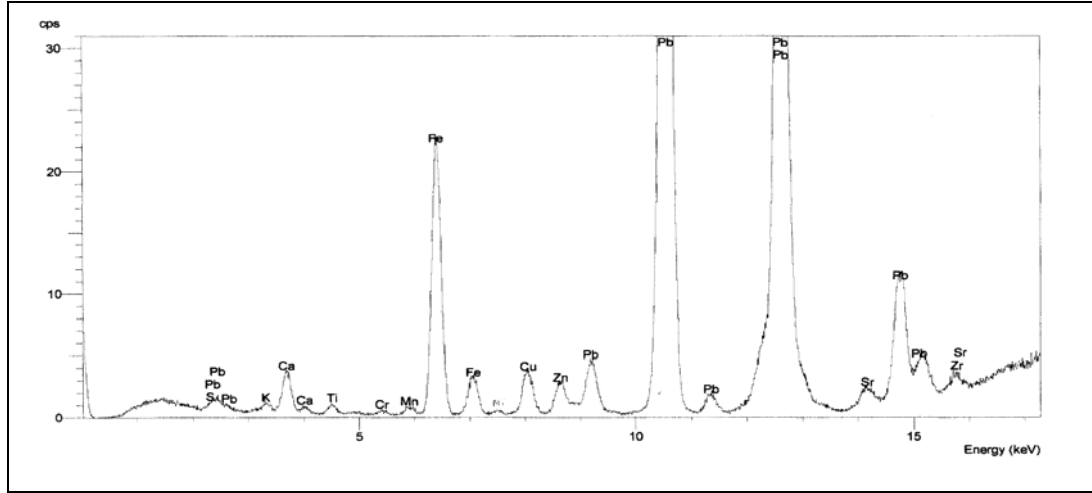
Çizelge 4.11. Tasmator kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları

| Numune Adı                | Gözlenen Elementler                                 |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| TMS-1 kahverengi sır      | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb       |
| TMS-1 sarı sır            | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Pb          |
| TMS-2 açık yeşil sır      | Al,Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb       |
| TMS-2 koyu yeşil sır      | Al,Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb |
| TMS-4 yeşil sır           | Si,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba         |
| TMS-4 beyaz astar         | Si,P,S,Cl,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb  |
| TMS-4 yeşil sır           | Si,P,S,Cl,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb  |
| TMS-5 koyu yeşil sır      | Si,P,S,Cl,K,Ca,Ti,Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb     |
| TMS-6 koyu kahverengi sır | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb       |
| TMS-6 açık kahverengi sır | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb       |

Aşağıdaki şekillerde Tasmator numunelerinin sırlı örneklerinin sırlarına ait spektrumlar görülmektedir.



Şekil 4.18. TMS-2 kodlu numunenin açık yeşil sır spektrumu (heavy traces)



Şekil 4.19. TMS-4 kodlu numunenin yeşil sır spektrumu (heavy traces)

Her iki yeşil sır spektrumu incelendiğinde Pb elementinin yine ağırlıklı olarak fazla olduğunu bunu TMS-4 kodlu numunede elementler Fe, Cu, şeklinde devam ederken TMS-2 kodlu numunenin sırasında Cu, Fe, şeklinde sıralandığı görülmektedir.

Tümü izinli olan numunelerin hamurları toz haline getirilip, 3 g lık tartımla mylar film kaplı numune kabına alınarak, kantitatif analizle incelenmiştir. Aşağıdaki çizelgede numunelerin kantitatif analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.12. Tasmasor kazısı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçlar

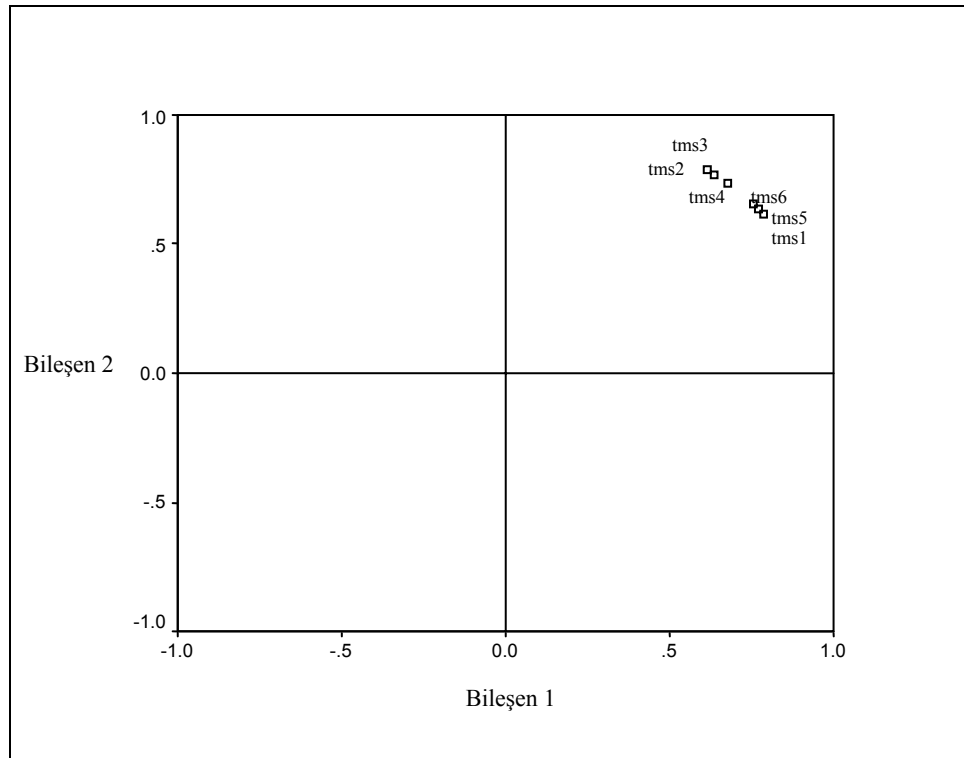
|     |    | TMS-1  | TMS-2   | TMS-3   | TMS-4   | TMS-5   | TMS-6  |
|-----|----|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| %   | Si | 25,1   | 26,8    | 25,47   | 24,54   | 24,74   | 23,39  |
|     | P  | 0,12   | 0,083   | 0,10    | 0,09    | 0,11    | 0,091  |
|     | K  | 1,20   | 1,42    | 2,47    | 1,32    | 1,24    | 1,22   |
|     | Ca | 7      | 1,93    | 1,13    | 3,35    | 6,03    | 6,29   |
| ppm | Ti | 3953   | 6769    | 4313    | 6769    | 4253    | 4073   |
|     | Cr |        | 78,6    | 152,11  | 71,23   | 77,58   |        |
|     | Mn | 1066,8 | 999,9   | 1152,64 | 1139,9  | 745,6   | 973    |
| %   | Fe | 3,44   | 5,23    | 4,35    | 4,72    | 3,2     | 3,64   |
| ppm | Zn | 83,73  | 104,1   | 90,74   | 94,87   | 72,58   | 78,38  |
|     | Sr | 258,88 | 274,54  | 160,94  | 220,34  | 273,87  | 342,8  |
|     | Pb | 10655  | 2227,23 | 41,44   | 6315,78 | 1787,71 | 621,74 |
|     | Ba | 569,8  | 539,8   | 725,9   | 410,9   | 396,3   | 591,2  |

Tasmasor analizlik örneklerinin hamur bölümlerine uygulanan kantitatif analiz sonuçlarına uygulanan istatistik analiz sonuçları Şekil 4.20. ve Şekil 4.21’de görülmektedir.

| Ad1  | No | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|------|----|---|---|----|----|----|----|
|      |    | + | + | +  | +  | +  | +  |
| TMS1 | 1  | - | + | +  |    |    |    |
| TMS5 | 5  | - | + |    |    |    | +  |
| TMS6 | 6  | - | - | +  |    |    | I  |
| TMS2 | 2  | - | - | +  | -  | -  | I  |
| TMS4 | 4  | - | - | +  |    |    | +  |
| TMS3 | 3  | - | - | -  | -  | +  |    |

Şekil 4.20. Tasmasor kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği

Dendrogram grafiğine göre TMS-1, TMS-5, TMS-6 bir grup, TMS-2 TMS-3 ve TMS-4 de bir grup olmak üzere iki ana gruba ayrılmışlardır. TMS-2 ve TMS-4 ve dolayısıyla TMS-3 bulunduğu grubun alt gruplarına ayrılmıştır.



Şekil 4.21. Tasmasor kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi

Kümeleme analizine göre çizilen grafikte de örneklerin açık olarak iki gruba ayrıldığı ve dendrogram grafiğini desteklediği görülmektedir.

#### 4.6. Ardahan-Sazpegler Seramik Numunelerinin Analizi

ARÇED tarafından Ardahan-Sazpegler kazı bölgesinde yapılan kazı çalışmaları sonucu ele geçen seramik parçalarından 5 tanesinin analizi yapılmıştır. Bu numunelerden 1 tanesi izinsiz numune olup bu numune aynı zamanda sırlıdır İzinsiz numunenin sırlı ve hamuru ayrı ayrı kalitatif olarak analiz edilmiştir. Sırlı ve hamurun kalitatif analiz sonucu sırasıyla Çizelge 4.13. ve Çizelge 4.14’de verilmiştir.

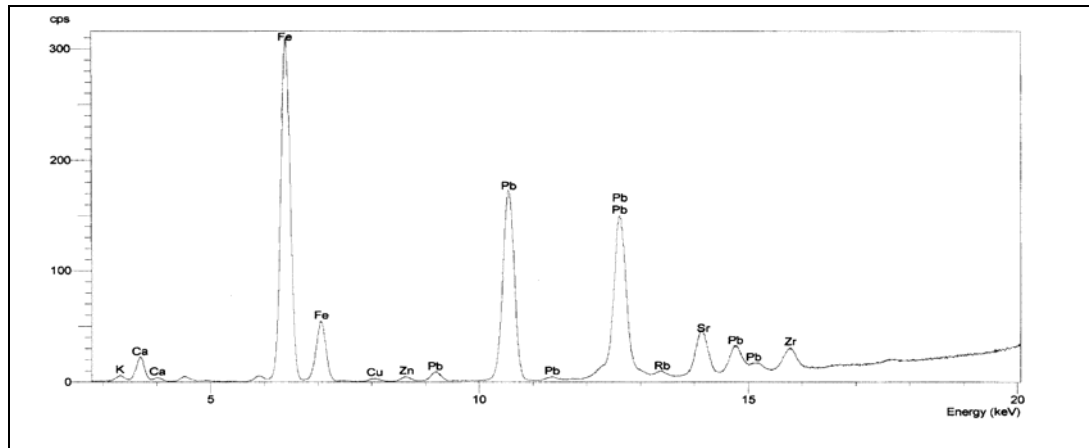
Çizelge 4.13. Sazpegler kazısı sırlarının kalitatif analiz sonuçları

| Numune Adı             | Gözlenen Elementler                       |
|------------------------|-------------------------------------------|
| SPG-1 açık yeşil sırlı | Al,Si,P,S,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Pb |
| SPG-1 koyu yeşil sırlı | Al,Si,P,S,K,Ca,Ti,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Pb    |

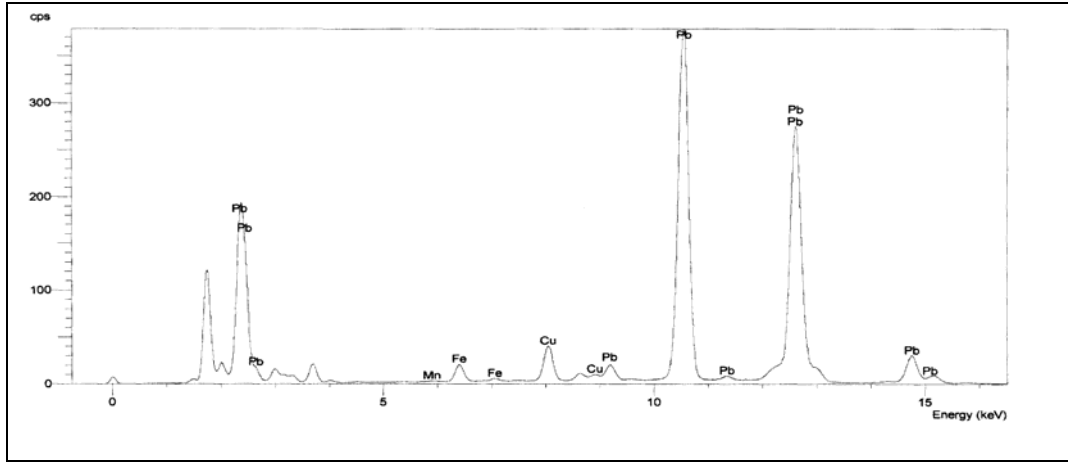
Çizelge 4.14. Sazpegler kazısı izinsiz numune hamurunun kalitatif analiz sonucu

| Numune Adı  | Gözlenen Elementler                    |
|-------------|----------------------------------------|
| SPG-1 hamur | Al,Si,P,S,K,Ca,Fe,Cu,Zn,Rb,Sr,Zr,Pb,Ba |

Şekil 4.22’de SPG-1 kodlu numunenin hamur kısmının spektrumu ve Şekil 4.23’de açık yeşil sırlı kısmının spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.22. SPG-1 kodlu numunenin hamur spektrumu (medium element)



Şekil 4.23. SPG-1 kodlu numunenin açık yeşil sır spektrumu (medium element)

Spektrumlar incelendiğinde hamur spektrumunda Fe oranının fazla olduğu bunu Pb ve Ca elementlerinin izlediği görülmektedir. Ancak sır spektrumunda Pb elementinin tüm sır örneklerinde olduğu gibi oldukça fazla olduğu bunu yine Cu ve Fe elementlerinin takip ettiği Şekil 4.23’de görülmektedir

Verilen SPG-2, SPG-3, SPG-4, SPG-5 kod numaralı 4 adet örneğin tümü tahribat için izinli olduğundan örneklerin hamurları toz haline getirilerek kantitatif analiz uygulanmıştır. Bu örnekler için analiz sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Sazpegler kazısı izinli seramik hamurlarının kantitatif analiz sonuçları

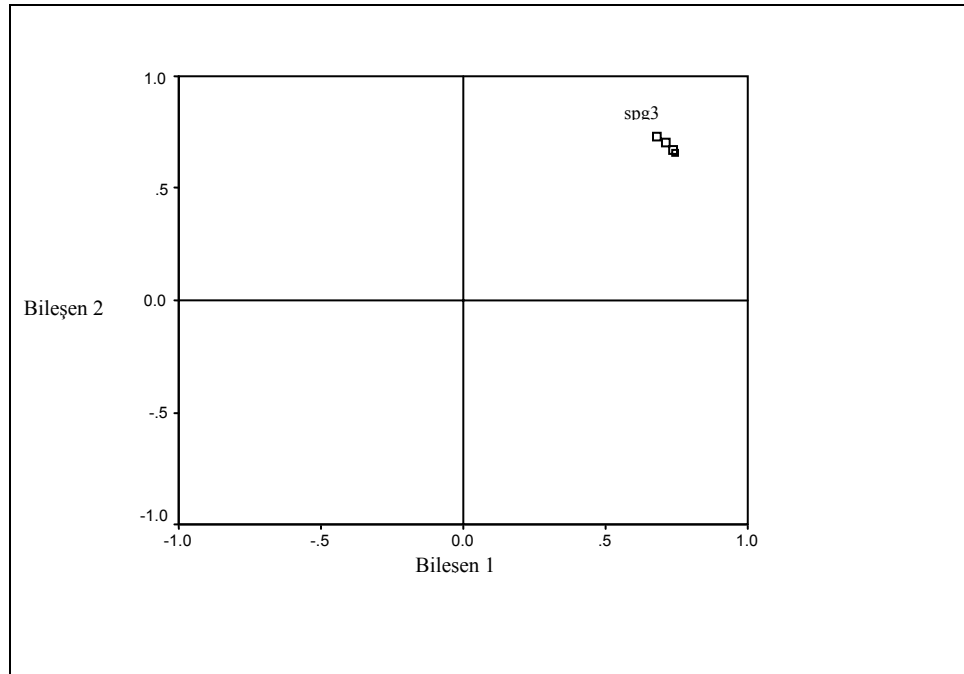
|     |    | SPG-2  | SPG-3  | SPG-4  | SPG-5  |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|
| %   | Si | 25,35  | 23,39  | 26,26  | 28,16  |
|     | P  | 0,15   | 0,10   | 0,38   | 0,658  |
|     | K  | 1,36   | 1,93   | 1,27   | 1,16   |
|     | Ca | 1,44   | 1,91   | 1,37   | 1,87   |
| ppm | Ti | 3833   | 4552   | 4433   | 3833   |
|     | Cr | 21,03  | 76,07  | 21,50  |        |
|     | Mn | 570,6  | 762,3  | 610    | 484,7  |
| %   | Fe | 3,5    | 4,08   | 3,99   | 3,04   |
| ppm | Zn | 82,43  | 88,9   | 71,29  | 64,12  |
|     | Sr | 412,98 | 399,48 | 421,24 | 612,42 |
|     | Pb | 28,23  | 10,20  | 19,91  | 13,87  |
|     | Ba | 1113,3 | 838,9  | 1412   | 2021   |

İstatistik analiz yolu ile, elde edilen kantitatif analiz sonuçlarına gruplama yapılmıştır. Dendrogram grafiği Şekil 4.24’de görülmektedir.

| Ad1  | No | 0       | 5      | 10     | 15     | 20     | 25     |
|------|----|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
|      |    | +-----+ | -----+ | -----+ | -----+ | -----+ | -----+ |
| SPG2 | 1  | -+----- | -----+ |        |        |        |        |
| SPG4 | 3  | -+      |        | +----- | -----+ |        |        |
| SPG5 | 4  | -----   | -----+ |        |        |        | I      |
| SPG3 | 2  | -----   | -----  | -----  | -----  | -----  | -----+ |

Şekil 4.24. Sazpegler kazısı kantitatif analiz sonuçlarının dendrogram grafiği

Aynı bölgeye düştükleri gözlemlenen örneklerin dendrogram grafiği dikkate alındığında öncelikli olarak iki ana gruba ayrıldığı görülmektedir. Buna göre SPG-3’ numunesinin bir grup, SPG-2, SPG-4, SPG-5 numunelerinin diğer bir grup olarak ayrılmaktadır. Şekil 4.25’de Sazpegler kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi görülmektedir.

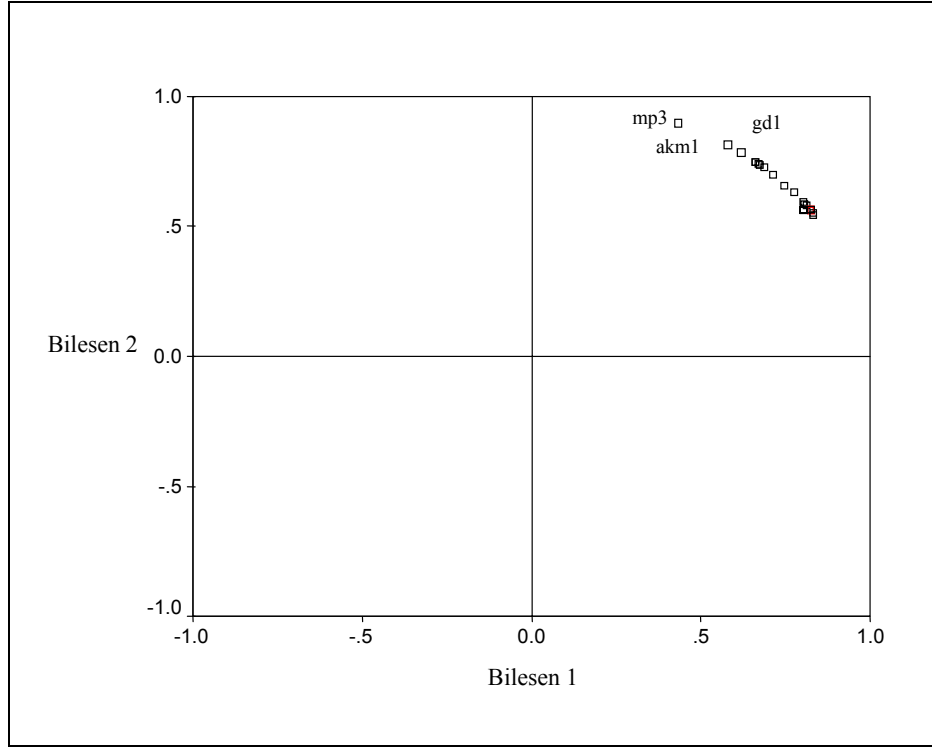


Şekil 4.25. Sazpegler kazısı izinli seramik numunelerinin kümeleme analizi

Faktör analizine göre çizilen grafikte de SPG-3 kodlu numune gruptan ayrılmakta ve dendrogram grafiğini desteklemektedir.



Bu sonucu desteklemek için Hiyerarşik kümeleme analizi de yapılmıştır ve Şekil 4.27’de tüm izinli seramik numunelerinin kantitatif sonuçlarının kümeleme analizi verilmiştir



Şekil 4.27. Tüm izinli seramik numunelerinin kantitatif sonuçlarının kümeleme analizi

Bölgelerin hepsi bir araya getirilerek yapılan istatistik analizi sonucunda MP-3, AKM-1, GD-1 kodlu numuneler grubun dışında gözlenmiştir. Bu sonuç dendrogram grafiğini desteklemektedir. Bu numuneler diğerlerinden farklı kimyasal kompozisyona sahiptir.

Kazı yapılan yerler birbirinden farklı bölgelerdedir. Bu çanak çömlekler için farklı kil yatakları kullanılmış olabilir. Yada farklı yerlerden ithal olmuş olabilir. Bu yörelerde yapılıp yapılmadığını kesin ifade edebilmemiz için bölgelerden kil örneği alıp kil fraksiyon çekimleri yapılması gerekir. Sonuçlarımıza göre bu üç numune farklı üretim, teknoloji kaynaklı ya da ithal olabilir ama dönem olarak hepsinin aynı döneme ait olduğunu söyleyebiliriz.

#### 4.8. Sırların Kalitatif Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

Numunelerin sırlarının kalitatif analiz sonuçları topluca aşağıdaki çizelgelerde renklerine göre ayrılarak düzenlenmiş ve elementlerin oluşturduğu renklere göre yorumlanmıştır.

Çizelge 4.16.Kahverengi sırların kalitatif analizi

| Numune Adı                | Gözlenen Elementler                           |
|---------------------------|-----------------------------------------------|
| TMS-1 kahverengi sır      | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb |
| TMS-4 koyu kahverengi sır | Si,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba   |
| TMS-6 koyu kahverengi sır | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb |
| TMS-6 açık kahverengi sır | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb |
| MP-1 kahverengi leke      | Si,K,Ca,Mn,Fe,Cu,Zn,Zr,Sb,Pb                  |

Kahverengi renk Fe ile sağlanır tüm numunelerde Fe elementi mevcuttur. Pb tüm sırlarda mevcuttur. Pb'lu sırlarda Mn sıra kahverengi renk sağlamaktadır. Dolayısıyla kahverenginin sağlanmasında Fe'in yanı sıra Mn da etkili olmuş olabilir.

Çizelge 4.17.Yeşil sırların kalitatif analizi

| Numune Adı           | Gözlenen Elementler                                |
|----------------------|----------------------------------------------------|
| TMS-2 açık yeşil sır | Al,Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb      |
| TMS-4 yeşil sır      | Si,P,S,Cl,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb |
| MP-2 yeşil sır       | Si,K,Ca,Ti,Cr,Fe,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb                    |
| SPG-1 açık yeşil sır | Al,Si,P,S,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Pb          |
| AKM-2 açık yeşil sır | Si,K,Ca,Ti,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba           |

Sırda yeşil renk CuO, NiO ve FeO ile sağlanır. Sırlarda Cu, Ni ve Fe elementleri yer almaktadır.

Çizelge 4.18. Turkuaz sırların kalitatif analizi

| Numune Adı       | Gözlenen Elementler                |
|------------------|------------------------------------|
| MP-1 turkuaz sır | Si,K,Ca,Fe,Cu,Zn,Zr,Sb,Pb          |
| MP-3 turkuaz sır | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zn,Zr,Pb          |
| MP-4 turkuaz sır | Si,K,Ca,Ti,Cr,Fe,Cu,Sr,Zr,Sb,Pb,Ba |
| MP-6 turkuaz sır | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb,Ba    |

Bakır, kurşun-alkali-silika sırda turkuaz renk verir. Numunelerde Pb-K-Si bileşimi mevcut ve bu bileşime Cu eklenmiş ve turkuaz renk elde edilmiştir. Tüm numunelerde bu elementler yer almaktadır.

Çizelge 4.19. Sarı sırların kalitatif analizi

| Numune Adı     | Gözlenen Elementler                        |
|----------------|--------------------------------------------|
| TMS-1 sarı sır | Si,S,Cl,K,Ca,Ti,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Sr,Zr,Sn,Pb |
| MP-3 sarı sır  | Si,K,Ca,Ti,Fe,Cu,Zn,Zr,Pb                  |
| AKM-1 sarı sır | Si,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zr,Sn,Sb,Pb      |

Sarı renkli sır Sb ile veya PbO oldukça fazla ise elde edilir. Sadece AKM-1 de Sb var, diğerlerinde yok, bu bize bu sırlarda PbO miktarının oldukça fazla olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.20. Koyu yeşil sırların kalitatif analizi

| Numune Adı           | Gözlenen Elementler                                              |
|----------------------|------------------------------------------------------------------|
| TMS-2 koyu yeşil sır | Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Sn, Sb, Pb |
| TMS-5 koyu yeşil sır | Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Sn, Sb, Pb  |
| SPG-1 koyu yeşil sır | Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb              |
| MP-3 koyu yeşil sır  | Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Zr, Pb                            |
| MP-4 koyu yeşil sır  | Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sb, Pb                 |
| MP-5 koyu yeşil sır  | Si, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zr, Sn, Sb, Pb                            |
| AKM-1 koyu yeşil sır | Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Sn, Sb, Pb            |
| AKM-2 koyu yeşil sır | Si, K, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Sn, Sb, Pb, Ba            |

Sırlarda bakır yeşilden daha koyu bir yeşil elde edilmesinde kullanılır. Kurşunlu sırlarda yeşilin tüm tonlarını CuO ile verilir. NiO de yeşil renk vermektedir. Yine kurşun-silika da sıra yeşil renk vermektedir. Fe de indirgenme reaksiyonlarında yeşil renk vermektedir. İncelediğimiz sırlarda Pb-Si, Cu, Fe ve Ni büyük oranda yer almaktadır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çanak çömlek, yapım tekniği, seramik hamuru, bezeme ve kap şekilleri belli dönemlere ve kültürel yörelere göre değişiklik gösterir. Bu bakımdan çanak çömlek, bulunduğu arkeolojik dönem tarihini ve ait olduğu kültürü belirlemekte kullanılan standart bir ölçüttür [11].

Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı (BTC-HPBH) Projesi kapsamında gerçekleştirilen, Gazi Üniversitesi Arkeolojik Çevre Değerleri Araştırma Merkezi (ARÇED) tarafından yürütülmüş, Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmator ve Ardahan-Sazpegler illerinde yapılan kazı çalışmaları sonucu ele geçen Orta Çağ'a ait sırlı ve sırsız seramik parçaları EDXRF spektroskopisi ile incelenmiştir.

Bu çalışmada verilen seramikler için izinli yada izinsiz oluşlarına göre kalitatif ve kantitatif analiz uygulanmıştır. İzinli örneklerin sırlı olanlarının sırları kazınarak hamur kısmı toz hale getirilmiş ve mylar film kaplı numune kaplarına koyularak kantitatif analiz yapılmıştır. İzinsiz örnekler olduğu gibi, tahribatsız olarak kalitatif analizle incelenerek elementel analiz yapılmıştır. Ayrıca sırlarda toz halde kalitatif olarak analiz edilmiştir.

Analizi yapılan 32 adet numuneden Minnetpınarı'na ait 2, Sazpegler'e ait 1 numuneye tahribat verilmeden analiz edilmesi istenmiştir. İncelenen örneklerin bir bölümü sırlı, bir bölümü pişmiş toprak seramiğidir. İzinli 29 adet örnek sırlarından arındırılarak hamur kısımları toz hale getirilip mylar film ile kaplı numune kaplarına 3 g lık tartımla alınarak analiz için hazır hale getirilmiştir. Analiz metodu olarak seramikler için uygun olan standartla karşılaştırma metodu tercih edilmiştir. EDXRF spektrometresi toz halde 3 g lık numunelerle benzer matris özelliklerine sahip NIST, LGC, Japonya ve Çin'e ait 12 adet standartla kalibre edilerek elementlere ait kalibrasyon doğruları elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler EDXRF spektrometresine yerleştirilerek 5 ayrı enerji bölgesi için konsantrasyon değerleri

ölçülmüştür. Tahribat yapılması istenmeyen örnek ve sırlı numunelerden kazınan sırlara kalitatif analiz uygulanarak mevcut elementler belirlenmiştir.

Ana madde olarak kullanılan kil yataklarının çok yaygın ve bol olması, eserlerin yer altında uzun süre kalmaları sonucu topraktan esere veya eserden toprağa iyon değişimi ile element geçmesi, kaynağın iz element dağılımının homojen olmaması, kilin kum ve benzeri katkı maddesi katıldıktan sonra pişirilmesi kaynak belirlenmesinde istatistiksel değerlendirmeyi gerektirir [7].

Bu çalışmada amacımız sınıflama olduğundan elde ettiğimiz 29 örneğe ait kantitatif sonuçlara istatistik teknikler uygulanmıştır. SPSS istatistik programından yararlanarak çok değişkenli istatistik yöntemlerden ikisi olan HCA ve Faktör Analizi kullanılmıştır. Elde edilen istatistik sonuçlar yorumlanmıştır.

Minnetpınarı kazı bölgesinden 6 adet numunenin tümü sırlı ve 4 tanesi izinlidir. Bu dört numuneye XRF ile kantitatif analiz uygulanmıştır. XRF sonuçlarına uygulanan istatistik analiz sonuçlarına uygulanan istatistik tekniklerden kümeleme analizi sonucu MP-3 numunesi gruptan ayrılmıştır. Bu sonucu dendrogram grafiği de desteklemektedir. XRD çekimlerinde tüm numunelerde kuvarz, albit mineralleri ve demir-magnezyum-manganez bileşimi yer almaktadır. Kil analizlerine göre de MP-3 illit, MP-2 kaolinit ve MP-4 illit ve kaolinit mineralleri bulunmaktadır.

Akmezar numunelerinden AKM-1 kodlu numune sırlı olup, bölgeye ait tüm numunelerin istatistik analizinde bu numunenin gruptan ayrıldığı görülmüştür. Bu, AKM-1 seramik örneğinin ithal bir malzeme olabileceği yorumunu getirmektedir. Arkeolojik bulgularda da bu tez desteklenmiştir. Arkeolojik bulgular Ortaçağ ticaret yolunun bu merkezden geçmesi bu numunenin ithal olabileceği veya hammaddesinin Türkiye sınırının doğusundan gelebileceği şeklindedir.

Çilhoroz'a ait numunelerin tümü sırsız ve izinlidir. Yapılan kantitatif analize uygulanan istatistiksel değerlendirmeye göre ÇHZ-5 kodlu numunenin gruptan ayrıldığı gözlenmiştir. Yapılan XRD çekimlerine göre kil analizinde tüm

numunelerde illit ve kaolinit minerali olduğu görülmektedir. Tüm numunelerde kuvarz, albit mineralleri görülmüş fakat ÇH-5 de keatit minerali de görülmüştür. Farklı teknoloji ile üretildiği görüşü, arkeolojik yorumla örtüşmüştür.

Güllüdere kazı bölgesinden analizlenen 5 adet numuneden sadece GD-1 numunesi sırlıdır. İstatistik sonucuna göre numuneler GD-1 ve diğerleri olmak üzere iki ana gruba ayrılmıştır. Arkeoloji bölümü sırlı malzemenin lüks tüketime girmesi ve Ortaçağ ticaret yolunun bu yöreden geçmesi sonucu bu numunenin ithal bir malzeme olabileceği görüşü ortaya çıkmaktadır.

Tasmasor'a ait 6 adet numunenin tümü izinlidir. Tasmasor numunelerinden biri hariç 5 numune sırlıdır. Uygulanan istatistik analiz sonucu numunelerin dendrogram grafiğine göre TMS-1, TMS-5, TMS-6 bir grup, TMS-2 TMS-3 ve TMS- 4 olarak iki ana gruba ayrıldığı görülmektedir. Kümeleme analizi sonucunda da numunelerin iki ana gruba ayrıldığı görülmektedir.

Sazpegler kazı bölgesinden SPG-1 kodlu numune tahribat verilmeden incelenmesi istenmiştir. Sadece bu numune sırlıdır. Kalitatif olarak incelenen bu numune istatistik değerlendirmeye alınmamıştır. Diğer numunelere yapılan kantitatif analiz ve istatistiksel değerlendirme sonucu SPG-3 kodlu numunenin gruptan ayrıldığı görülmüştür. SPG-3 hakkında arkeolojik yorum, bu numunenin doğudan ithal olabileceği şeklindedir.

Tüm numuneler 11.yy sonu ile 14.yy başında (1100-1300 yılları) üretilmiştir. Yapılan analizler göstermektedir ki numunelerde tarihsel olarak bir problem görülmemektedir. Tüm numuneler Ortaçağ'a tarihlenmiştir. Yapılan istatistik analiz sonucu kendi bölgesi içinde de ayrılan MP-3, GD-1 ve AKM-1 numuneleri toplu istatistik sonucunda da gruptan ayrılmışlardır. Dendrogram grafiği de bu sonucu desteklemektedir. Bu malzemeler sırlı olup ithal malzeme olabileceği düşünülmekte, arkeolojik verilerle bu tez desteklenmektedir.

Sırlı numunelerin kazınmış sırları renklerine göre gruplandırılarak incelenmiştir. Tüm sırlarda genel olarak Pb, Cu ve Fe elementleri yer almaktadır. Sırların ana bileşeninin Pb olduğu görülmekte, ve ağırlıkla kahverengi renk Fe den ve yeşil renginde Cu dan elde edildiği görülmektedir.

Yapılan bu çalışmada Ortaçağ'a ait seramik parçaları EDXRF tekniği ile incelenmiştir. İnceleme sonuçları istatistiksel değerlendirme ile kümelenendirilmiş sonuçlar dendrogram ile doğrulanmıştır. XRD analizi ile desteklenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar arkeolojik yorumlarla oldukça uyumludur. Dolayısıyla tekniğimiz güvenilir, hassas, hata kaynağı az, hızlı ve ekonomik olmasının yanı sıra incelediği numuneyi tahribatsız olarak inceleyebildiği için arkeolojik eserlerin karakterizasyonu için uygun bir tekniktir.

## KAYNAKLAR

1. Kurucu, Y., Şahin, Y., “Atom Fiziği”, *Pegem Yayıncılık*, Erzurum, 317, 352 (2005).
2. Barkla, C.G., “Spectra of fluorescent Roentgen radiation”, *Phil. Mag.*, 22: 396 (1911).
3. Moseley, H.G.J., “High-frequency spectra of the elements” *Phil. Mag.*, 26: 476-502 (1913).
4. Hadding, A., “Mineral analysis by X-ray spectroscopic methods” *Z. Anorg. Chem.* 122:195 (1922).
5. Glocker, R., Shreiber, H., “Quantitative Roentgen spectrum analysis by means of cold excitation of the spectrum” *Ann. Phys.*, 85: 1089 (1928).
6. Bertin, Eugene P., “Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis”, *Plenum Press*, New York, 6-20, 29-32, 51-60, 100-120, (1975).
7. Kunç, Ş., “Arkeolojik eserlerde iz element analiz yöntemleri”, *I. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara, 47-53 (1985).
8. Topaksu, M., Yeğingil, Z., Sakarya, N., Arık, R., Ukav, İ., Kubadabad Seramik ve Çinilerinin Analiz Sonuçları, *XIX. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara, 73-78(2003).
9. Birgül, O., “Eser Element Bileşiminden Giderek Keramiklerin Gruplandırılması”, *Arkeometri I. Toplantı Sonuçları*, 31-33 (1985).
10. Munita C.S., Paiva, R.P., Alves, M.A., de Oliveira, P. M. S., Momose, E.F., “Major and trace element characterization of prehistoric ceramic from Rezende archaeological site”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 93-96 (2001).
11. İnternet: Bilkent Üniversitesi, “Kinethöyük, Antik İsos çanak çömleği” <http://www.bilkent.edu.tr/~arkeo/kinettr.html> (2006).
12. Birgül, O., Diksic, M., Yaffe, L., “A Comparison of the Statistical Treatment of Result Using Concentrations of Elements Determined by Neutron Activation and X-Ray Fluorescence Analysis Methods”, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 55 (1): 101-109 (1980).
13. Özal, T.A., Erten, H.N., Tezgör, D.K., Zararsız, A. “Sinop yöresinde bulunan kil kökenli arkeolojik mutfak eşyalarının PXRD, FT-IR, XRF spektroskopisi ve TGA yöntemleri ile incelenmesi”, *8. Nükleer Bilimler ve Uygulamaları kongresi*, Kayseri, 1-4, (2003).

14. Barone, G., Lo Giudice, A., Mazzoleni, P., Pezzini, A., Barilaro, D., Crupi, V., Triscari, M., "Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily)", *Archaeometry*, 47(4): 745-762, (2005).
15. Köklü, Ü., Akman, S., Kunç, Ş., Çukur, A., Bizans, Selçuk, İznik Seramiklerinin Sır ve Renk Malzemelerinin Kimyasal Bileşimi, *IX. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara, 111-117 (1993).
16. Çoban, F., Köklü, Ü., Akman, S., Kunç, Ş., Çukur, A., Ayasofya Çinilerinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Çeşitli Metotlarla İncelenmesi, *VIII. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara, 331-335 (1992).
17. Kieft, I. E., Jamieson, D.N., Rout, B., Szymanski, R., Jamieson, A.S., PIXE cluster analysis of ancient ceramics from North Syria, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 492-496, (2002).
18. Ökse, A.T., "Önasya Arkeolojisi Seramik Terimleri", *Arkeoloji ve Sanat Yayınları*, İstanbul, XIII-14-18, (1999).
19. Semat, E., "Atom ve Çekirdek Fiziğinin Temelleri", Nasuhoğlu, R., *Ank. Ün. Fen. Fak.*, Ankara, 173-177, (1967).
20. Tertian, R., Claisse, F., "Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis" *Heyden and Son Ltd.*, Southampton-UK, 3-15, 16-35, 51-70, (1982).
21. Aygün, E., Zengin, M., "Kuantum Fiziği", *Bilim Yayınevi*, Ankara, 35-38 (2000).
22. Arıkan, P., "Uranite Cevherinin Radyoizotop Uyarmalı X-Işını Floresans Tekniği ile Uranyum Analizi İçin Optimum Metotların Araştırılması", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-117 (1986).
23. Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke D., "Quantitative X-Ray Spectrometry", *Marcel and Dekker Inc.*, NewYork-USA, 1-7, 9-42, 89-100, (1981).
24. Ergün, N., Adana-Yüceören, Urfa-Teleilat ve Sivas-Ziyaretsuyu Kazılarında Ele Geçen Helenistik Döneme Ait Arkeolojik Buluntuların XRF Tekniği İle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-74, (2006).
25. Cullity, B.D., "Elements of X-Ray Diffraction", *Addison Wesley Publishing Company, Inc.*, London, 83-96, (1922).
26. Erdoğan, Y., X-Işını Floresans Tekniği ile Orta Anadolu Linyitlerinin Kantitatif Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-60 (1995).

27. Efe, N., X-Işını Floresans Tekniği İle Britolit Cevherinde Toryum ve Lantanitlerin Analizi, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-90 (1986).
28. Bagnasco, M., B., Casoli, A., Chiari, G., Compognoni, R., Davit, P., Mirti, P., Minerological and Chemical Composition of Transport Amphora Excavated at Locri Ephizephria (Southern, Italy), **Journal of Cultural Heritage**, 2:229-239, (2001).
29. Gürsakar, N., “Bilgisayar Uygulamalı İstatistik I”, **Alfa Yayınları**, İstanbul, 4-6 (2001).
30. Akgül, A., Çevik, O., “İstatistiksel Analiz Teknikleri, SPSS’te İşletme yönetim uygulamaları” , **Emek Ofset Yayınları**, Ankara, 417-431 (2003).
31. Ender, B., Erzincan (Büyükardıç) ve Erzurum (Güllüdere, Tasmasor, Tetikom ve Mağaratepe) Kazılarında Ele Geçen Demir Çağına Ait Seramiklerin XRF Tekniği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-100 (2006).
32. İnternet: GÜ-ARÇED, “ kazı merkezleri harita ” [http://www.arced.gazi.edu.tr/HARITA\\_3.html](http://www.arced.gazi.edu.tr/HARITA_3.html) (2006).
33. Bedirhan, Y., “ Ortaçağ Tarihi”, **Çizgi Yayınevi**, Konya, 8,316 (1994).
34. Öney, G., “Anadolu Selçuklu Mimarisinde Süsleme ve El sanatları”, **Türkiye İş Bankası Yayınları**, Ankara, 9 (1978).
35. Demirci, Ş., Yalçinkaya, I., “Karain Mağarasından elde edilen bazı toprak ve sediman örneklerinin analizi”, **VIII. Arkeometri Sonuçları Toplantısı**, Ankara, 291-294 (1992).
36. Tekinalp, M.V., “Minnetpınarı, Doğu Kilikya’da Bir Ortaçağ Yerleşimi”, Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı Projesi, **Arkeolojik Kurtarma Kazıları Proje Dokümanları:7**, Ankara,7-14(2005).
37. Görür, M., Ekmen, H., “Akmezar, Çayırılı’da Bir Helenistik ve Ortaçağ Yerleşimi”, Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı Projesi, **Arkeolojik Kurtarma Kazıları Proje Dokümanları:4**, Ankara, 11-12 (2005).
38. Görür, M., Ekmen, H., “Çilhoroz, Çayırılı’da Bir Ortaçağ Mevsimlik Yerleşimi”, Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı Projesi, **Arkeolojik Kurtarma Kazıları Proje Dokümanları:3**, Ankara, 11-12 (2005).
39. Şenyurt, S.Y., İbiş, R., “Güllüdere, Aşkale Ovasında Bir Demir Çağ ve Ortaçağ Yerleşmesi”, Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı Projesi, **Arkeolojik**

- Kurtarma Kazıları Proje Dokümanları:2***, Ankara, 7-8 (2005).
40. Şenyurt, S.Y., Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı Projesi, ***Arkeolojik Kurtarma Kazıları Proje Dokümanları:4***, Ankara, 7 (2006).
41. Tekinalp, M.V., Ekim, Y., Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham Petrol Boru Hattı Projesi, ***Arkeolojik Kurtarma Kazıları Proje Dokümanları:3***, Ankara, 7-8 (2006).
42. Kibici, Y., “Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikler”, ***Afyon Kocatepe Üniversitesi***, Afyon, 36-43, (2004).
43. “ED 2000 kullanım kılavuzu ve teknik bilgiler kataloğu”, ***OXFORD Instruments***, 1-9, (2000)
44. İnternet: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, “SANAEM, Teknoloji Bölümü, Malzeme Birimi” [http://www.taek.gov.tr/sanaem/info/malzeme\\_birimi.html](http://www.taek.gov.tr/sanaem/info/malzeme_birimi.html) (2006).
45. Shropshire, J., Keat, P.P., Vaughan, P.A., ***Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys, Kristallchem.***, 112:409 (1959).
46. Smith. J.V. “The powder pattern and lattice parameters of plagioclase feldspars. I. The soda-rich plagioclase”, ***Mineral. Mag.***, 31:47, (1956).
47. Çelik, M., Karakaya, N., “ Sistematik Mineroloji”, ***Bizim Büro Yayınevi***, Konya, 185, (1998).
48. Will, G., Bellotto, M., Parrish, W., Hart, M., ***J. Appl. Cristallogr.***, 21:182 (1988).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DORU, Tuğba  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 15.06.1981 Kayseri  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 363 27 87  
 e-mail : [tudoru@mynet.com](mailto:tudoru@mynet.com)

### Eğitim Derece

#### Eğitim Birimi

#### Mezuniyet Tarihi

|                      |                                                  |      |
|----------------------|--------------------------------------------------|------|
| Tezsiz Yüksek Lisans | Gazi Üniversitesi/Fizik Öğretmenliği             | 2006 |
| Lisans               | Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü                   | 2004 |
| Lise                 | Süleyman Demirel Anadolu Sağlık<br>Meslek Lisesi | 2000 |

### İş Deneyimi Yıl

#### Yer

#### Görev

|           |                                                                     |                    |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 2001-2004 | Türkiye Yüksek İhtisas Hastanesi<br>KVC Yoğun Bakım Kliniği         | Hemşire            |
| 2004-2007 | Atatürk Eğitim ve Araştırma<br>Hastanesi KVC Yoğun Bakım<br>Kliniği | Sorumlu<br>Hemşire |

### Yabancı Dil İngilizce