

Kumyer Mevkii Arkeolojik Seramiklerin ESR Analizi ve ESR Yaş Tayinine Uygunluğunun Belirlenmesi

Gamze BAKKAL^{1*}, Ülkü SAYIN^{1,2}, İlker IŞIK³, Ayhan ÖZMEN^{1,2}, Hamdi Şükür KILIÇ^{1,2}

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya, Türkiye

²Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya, Türkiye

³Selçuk Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü, Konya, Türkiye

(Geliş/Received : 14.04.2016 ; Kabul/Accepted : 10.06.2016)

ÖZ

Bu çalışmada Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerindeki kuvars minerallerinin yapısında bulunan radikaller Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile tespit edildi. ESR spektrumları Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL JESFA-300 X-band ESR spektrometresi ile farklı mikrodalga güçlerinde ve farklı sıcaklıklarda kaydedildi. Seramik örneklerindeki kuvars minerallerinde doğal ışınlama ile oluşan Al, Ti-Li, Ti-H ve Ge paramanyetik merkezleri olduğu belirlendi ve bu merkezlerin ESR parametreleri hesaplandı. Ayrıca, Kumyer Mevkii arkeolojik seramik örneklerinin ESR yaş tayini için uygun malzemeler olup olmadıklarını belirlemek üzere yapay olarak ışınlanmış örneklerin 300K ve 81K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları analiz edildi. Laboratuvar ortamında ışınlanmış örnekler için eş süreli ısıtma deneyi yapılarak doğal örneklerde bulunan Al ve Ti merkezlerinin ısı kararlılıkları belirlendi. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Kumyer mevkii arkeolojik seramik örneklerindeki kilden elde edilen kuvars minerallerinin radyasyona duyarlı ve kararlı paramanyetik merkezler içerdiği ve bunun sonucunda bu örneklerin ESR tekniği ile tarihlendirilebileceği anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Elektron Spin Rezonans (ESR), ESR Yaş Tayini, Paramanyetik Merkez, Kuvars, Arkeolojik Seramik.

ESR Analysis of Kumyer Location Archeological Ceramics and Determination of Suitability for ESR Dating

ABSTRACT

In this study paramagnetic centers in quartz minerals of Kumyer Location archeological samples were identified using Electron Spin Resonance (ESR) technique. ESR spectra were recorded at different microwave powers and various spectrometer temperatures with JEOL JESFa-300 X-band ESR spectrometer located in Selcuk University Advanced Technology Research and Application Center (İLTEK). It was determined that there is Al, Ti-Li, Ti-H and Ge paramagnetic centers which were produced by natural radiation in quartz minerals of ceramic samples and ESR parameters of these centers were measured. In order to determine whereas Kumyer Location archeological ceramics are suitable samples for ESR dating, ESR spectra of artificial irradiated samples recorded at 300K and 81K temperature were analyzed. Thermal stability of Al and Ti centers were determined by isochronal annealing experiment of artificial irradiated samples. As a result of experimental studies, it was determined that quartz minerals of Kumyer location archeological ceramic samples have stable and radiation dependent paramagnetic centers thus, these samples can be used for ESR dating.

Keywords: Electron Spin Resonance (ESR), ESR Dating, Paramagnetic Center, Quartz, Archeological Ceramic.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektron Spin Rezonans (ESR), çeşitli yapılar içinde ortaya çıkan paramanyetik merkezleri doğrudan incelememizi sağlayan spektroskopik bir tekniktir. Bu paramanyetik merkezler doğal olarak olabildiği gibi ısı etkileşme, kimyasal tepkime, mekanik etki ve ışınlama gibi farklı nedenlerden dolayı oluşabilir. ESR spektroskopisi tekniği maddenin yapısındaki paramanyetik merkezlerin sahip olduğu dejenere enerji seviyelerini sabit bir manyetik alanla yarar ve elektron spinlerinin

manyetik alana paralel veya antiparalel yönelmesini sağlar. İki farklı enerji seviyesinde bulunan elektronlar sabit manyetik alan etrafında dönü hareketi yapar. Daha sonra sistem değişken bir manyetik alanla (*mikrodalga*) uyarılır ve mikrodalga frekansı enerji seviyeleri arasındaki farka karşılık geldiğinde rezonans gerçekleşerek bu seviyeler arasında geçiş meydana gelir. ESR tekniği bu geçiş sırasında soğurulan enerjiyi inceleyerek sistemin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. ESR; paramanyetik merkezlerin doğrudan tespitinde kullanılan tek ve çok önemli bir tekniktir [1-3].

Radyasyon dozu, radyasyonla uyarılmış örgü kusurları veya paramanyetik merkezlerin ESR sinyal şiddetinden

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: gamzebakal@gmail.com

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2017.20.2 401-408

belirlenebilir. Doğal radyasyonla oluşturulmuş benzer paramanyetik merkezler arkeolojik ve jeolojik materyallerde zaman içinde birikir. ESR tekniğini kullanarak ilk arkeolojik çalışmalar Mc Morris tarafından yapılmıştır [4,5]. Maurer ve arkadaşları seramiklerin ESR ile tarihlenmesinin mümkün olduğunu göstermiştir [6]. Daha sonra Bartoll ve Ikeya'nın çalışmasıyla bu durum kesinlik kazanarak yaklaşık 5.000 yıllık arkeolojik seramiklerde ESR tarihleme yöntemiyle büyük bir başarı sağlanmıştır. Bartoll ve Ikeya arkeolojik seramiklerde doğal radyasyonun oluşturduğu Al ve Ti merkezlerini kullanarak ESR tarihleme çalışması yapmışlardır [7]. Seramik yapısında SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 içeren ve bazen biraz karbonat içerebilen kilden oluşmaktadır [8]. Seramik içerisinde kimyasal yollarla ayırt edilen kuvars içindeki aliminyum hol merkezine $[\text{AlO}_4]^-$ bağlı ESR sinyali ESR yaş tayini için çok kullanışlıdır ve birçok ESR grubu tarafından incelenmiştir [7, 9, 10]. Bu paramanyetik Al merkezi bir Si^{4+} iyonu yerine bir Al^{3+} iyonunun iyonize radyasyon etkisiyle komşu oksijenden koparılan bir elektron ile birlikte geçmesi olarak tanımlanır [11, 12].

Bu çalışmada Kumyer Mevkii'nden alınan arkeolojik seramik örneği ESR tekniği ile analiz edildi, yapılarında doğal radyasyonla oluşan paramanyetik merkezler belirlendi. Ayrıca bu paramanyetik merkezlerin radyasyon dozuna duyarlılığı ve kararlılığı incelenerek ESR yaş tayini için uygunluğu araştırıldı. Örneklerin alındığı Kumyer Mevkii; Muğla ili, Yatağan ilçesi, Yeşilbağcılar Beldesi yakınlarındaki Türkiye Kömür İşletmeleri çalışma sahası içerisinde yer alan Tunç Çağı'na ait olduğu düşünülen (M.Ö.3000-1200) bir Nekropol (mezar) alanıdır. Burada 2009 yılı süresince yapılan kazı çalışmaları sonucunda çok sayıda Pytos mezar bulunmuş ve bu mezarlardan pişmiş toprak eserler çıkarılmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

İncelenen arkeolojik seramik örnekleri güneş ışığı ve nemden etkilenmeyecek biçimde alındı ve uygun koşullarda laboratuvar ortamına taşındı. Yüzeyindeki safsızlıklardan arındırılmak için saf su ile birkaç kez yıkandı ve etüvde 50°C de kurutuldu. Ardından α -ışınları etkisinden kurtulmak için yaklaşık 1mm kalınlığındaki yüzeyi bisturi ile kazındı [13]. Örnekler dikkatli bir biçimde kırılarak iri parçalara ayrıldı ve mekanik etkiyle radikal oluşturmayacak şekilde yumuşak vurma adımlarıyla agat havanda öğütüldü. Öğütülen örnekler uygun eleklerden geçirildi. Kuvars dışında istenmeyen diğer mineralleri temizlemek ve öğütme sonucu oluşan kusurlardan kurtulmak için örnekler %36'luk HCl çözütüsünde 1 gece bekletildi, saf su ile defalarca yıkandı ve 50°C etüvde kurutuldu. Örneklerin içindeki manyetik maddeleri temizlemek için "manyetik ayırma yöntemi" uygulandı. Önce küçük bir mıknatıs yardımıyla örnekler içerisindeki kuvvetli manyetik maddeler, ardından daha güçlü bir mıknatısın yardımıyla

separatör yardımıyla daha zayıf manyetik maddeler temizlendi. Örnekler %40'lık HF çözütüsünde 40dk bekletildi ve saf su ile yıkanarak 50°C etüvde kurutuldu. Kimyasal ve fiziksel işlemde sonra örnekler yeniden elekten geçirildi ve ESR spektrumlarında tek kristal etkisinden kurtulmak için bütün örneklerin tane boyutunun $250\mu\text{m} > \text{örnek} > 125\mu\text{m}$ aralığında olması sağlandı.

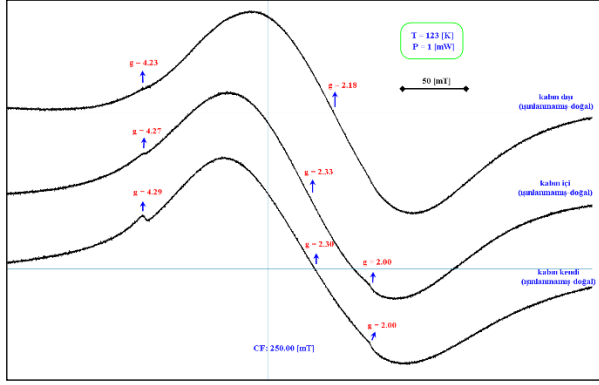
Arkeolojik seramik örneğinin ESR spektrumları 300K, 123K ve 81K sıcaklıklarında, farklı manyetik alan tarama aralıklarında, 0.12mT modülasyon alan genişliğinde, 30 s tarama zamanında, 100 kHz modülasyon ve 9.24 GHz mikrodalga frekansında, farklı mikrodalga güçlerinde kaydedilmiştir. Oda sıcaklığı ve 123 K sıcaklığı ESR ölçümleri için Selçuk Üniversitesi İleri Araştırma Teknoloji ve Uygulama Merkezi (İLTEK) ESR laboratuvarında bulunan JEOL JES-FA300, 81K sıcaklığı için Japonya Okayama Üniversitesinde bulunan JEOL JESPx-2300 X-band CW ESR spektrometresi kullanıldı. Işınlama işlemi için Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Çekmece Nükleer Araştırma Merkezinde bulunan ^{60}Co gama kaynağı kullanıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Işınlanmamış-Doğal Örneklerin ESR Analizi (ESR Analysis of Natural Samples)

Çanak-çömlek veya günümüzdeki adıyla seramik, topraktan yapıldığı için yapısında demir bulundurmaktadır. Üç değerlikli demir, Fe^{3+} , $3d^5$ şeklinde elektron konfüğürasyonuna sahiptir ve paramanyettir. Fe^{4+} değerlikli magnetit (Fe_3O_4) güçlü bir ferrimanyetik mineraldir ve ESR spektrumu 100mT dan düşük alan bölgesinde ($g=9.0$) şiddetli bir sinyal verir. Hematit (Fe_2O_3) ise magnetitten daha oksidize formdadır ve -100°C derecenin üzerinde zayıf ferromanyettir. Hematit, $g=2.3$ değerinde geniş bir düşük alan sinyali verir ve büyük ortorombik kristal alanından kaynaklanan, $g=4.3$ değerinde bir başka sinyale daha sahiptir. $g=6.0$ bölgesindeki sinyal ise eksenel alan yarılmasından kaynaklanır [14-16]. Isıtma sonucunda oksidasyonun devam etmesiyle magnetit sinyali sönerek hematit sinyal bileşenini artırır.

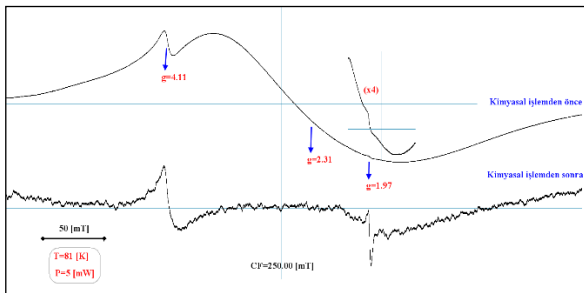
Bu araştırma makalesinde öncelikle Kumyer seramik örneğinin kazınan iç ve dış yüzeylerinin ve orta bölgesinin ESR spektrumları 123K sıcaklığında ve 1mW mikrodalga gücünde kaydedilmiştir. Şekil 1' de verilen bu spektrumlar göz önüne alınarak kabın dışının oksidasyon nedeniyle daha şiddetli hematit pikine sahip olduğunu, bu nedenle kabın diğer kısımlarında gözlenen ve muhtemelen inorganik bir radikale ait olan $g=2.0$ pikinin zarflanma nedeniyle gözlenemediğini söyleyebiliriz.



Şekil 1. Işınlanmamış-doğal Kumyer örneğinin 123K sıcaklığında ESR spektrumları (ESR spectra of natural Kumyer sample at 123K temperature)

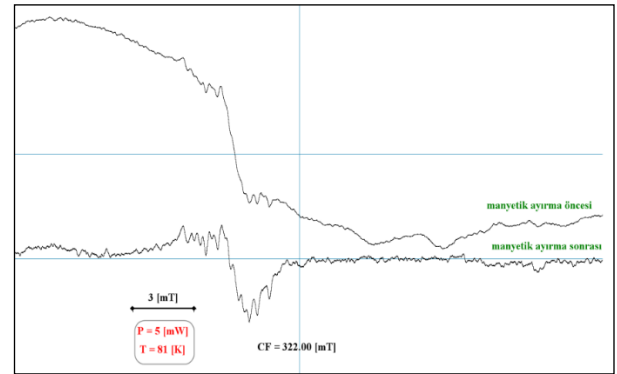
Kabın iç yüzeyinin kazınmasıyla elde ettiğimiz “kabın içi” örneğindeki hematitin ortorombik kristal alanından kaynaklanan $g=4.27$ piki “kabın kendisi” olarak etiketlediğimiz iç ve dış yüzeyi kazınmış örnekten elde edilen spektruma göre daha zayıftır. Hematit sinyalinin “kabın dışı” ve “kabın içi” örneklerinde daha şiddetli olması ve magnetit piki gözlenmemesi arkeolojik seramiğin yüksek sıcaklıklarda tavlandığını işaret etmektedir.

Seramik örneklerinin ESR tekniği ile yaşını belirleyebilmek için örnek içinde bulunan kuvars mineralleri ayıklanıp kullanılmalıdır. Kuvars mineralleri içinde yaş tayini için uygun olan ışınlamaya duyarlı paramanyetik merkezler bulunabilir. Bu paramanyetik merkezlerin ESR sinyalleri $g=2.3$ değerine sahip geniş hematit piki bölgesinde yer alır. Bu durum yapısında bol miktarda demir oksit türevleri bulunduran örneklerin ESR ile tarihlendirilmesini zorlaştırabilir hatta imkânsızlaştırabilir. Bu problemi aşmak için örneklerin kimyasal ve fiziksel metotlar kullanılarak demirden temizlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla Kumyer seramik örneği HCl ve HF çözücülerine maruz bırakıldı. Şekil 2’de kimyasal işlemden önce ve sonra Kumyer seramik örneğinin 81K sıcaklığında ve 500 mT tarama aralığında kaydedilen ESR spektrumları verildi. Buna göre, kimyasal işlemle seramik örneğinin hematit mineralinin $g=2.31$ değerine sahip sinyal bileşeninden temizlendiği ve bu sayede spektrumda $g=1.97$ pikinin netleştiği görülmektedir.



Şekil 2. Işınlanmamış-doğal Kumyer örneğinin kimyasal işlemden önce ve sonra ESR spektrumları (ESR spectra of natural Kumyer sample before and after chemical treatment)

Hematitin $g=4.11$ piki halen gözlenmektedir fakat bu sinyal ESR yaş tayini çalışmalarında kullanılan $g=2$ bölgesindeki paramanyetik merkezleri etkilememektedir [15,17,18]. Bunun yanı sıra, tarihlendirmede kullanılan paramanyetik merkezlerin sinyal şiddetinin doğru ölçülmesi çok önemlidir, bu sinyallerin altında kalan başka merkezlere ait sinyal bileşenleri örneğin yaşının hatalı ölçülmesine sebep olabilir. Bu amaçla kimyasal işlemden geçirilmiş Kumyer örneğinin ESR spektrumları daha dar tarama aralığında incelendi. Ancak hematitin $g=2.3$ bölgesindeki ESR pikinin zayıf şiddette de olsa gözlendiği ve bu manyetik alan bölgesindeki tarihlendirmede kullanılabilir Al paramanyetik merkezine ait piklerin net gözlenmemesine, böylece Al merkezinin ESR pik şiddetlerinin doğru ölçülmemesine neden olduğu belirlendi. Bu pikleri oluşturan hematit demir oksit mineralleri yüksek manyetik alan oluşturan manyetik ayırma cihazı kullanılarak temizlendi. Kimyasal ve fiziksel işlemlerin ardından kuvars mineralleri elde edildi. Şekil 3’de manyetik ayırma öncesi ve sonrası örneklerin 81K sıcaklığında dar tarama aralığında kaydedilen ESR spektrumları verilmiştir.



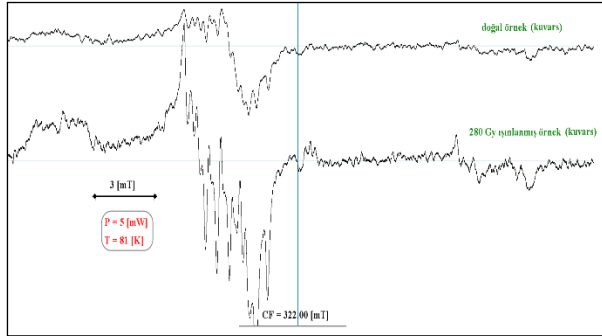
Şekil 3. Doğal Kumyer örneğinin manyetik ayırma öncesi ve sonrası ESR spektrumları (ESR spectra of natural Kumyer sample before and after magnetic separation)

Manyetik ayırma işlemi sonrası kaydedilen ESR spektrumu incelendiğinde Kumyer arkeolojik seramik örneğinden ayıklanan kuvars tanelerinin yapısında kararlı paramanyetik $[AlO_4]^\ominus$, Al merkezi, bulunduğu tespit edildi. Laboratuvarında yapay olarak ışınlanmayan ve doğal örnek olarak etiketlediğimiz bu örnekte Al merkezinin gözlenmesi ve bu merkeze ait ESR pik şiddetinin ölçülebilir nitelikte olması bu örneklerin ESR tekniği kullanılarak tarihlendirilebileceğinin önemli bir göstergesidir [7,9, 10,19]. Ayrıca Şekil 3’de verilen manyetik ayırma sonrası alınan spektrumda yüksek manyetik alan bölgesinde gözlendiği gibi 81 K sıcaklığında doğal Kumyer örneğinden ayıklanan kuvars mineralinde $[TiO_4/Li]^\ominus$, Ti-Li, ve $[TiO_4/H]^\ominus$, Ti-H, merkezlerine ait pikler tespit edildi.

3.2. Işınlanmış Örneklerin ESR Analizi (ESR Analysis of Irradiated Samples)

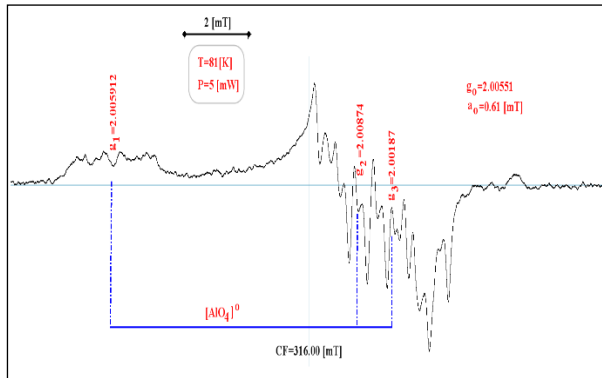
Doğal örnekte gözlenen paramanyetik merkezlerin ışınlamaya duyarlılığını tespit edebilmek için yapay ışınlama öncesi ve sonrası kuvars örneklerinin 81K

sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Şekil 4’de verilen bu spektrumlardan Al ve Ti merkezinin ışınlamaya duyarlı olduğu ve ESR pik şiddetlerinin arttığı gözlemlendi. Bu durum her iki paramanyetik merkezinde bu örneklerin ESR yaş tayini çalışmalarında kullanılabilir olmasının ilk ve önemli bir göstergesidir. Fakat spektrumlardan da görüldüğü üzere Ti merkezlerine ait piklerin ayırılması ve ESR pik şiddetlerinin ölçülmesi zordur. Buna rağmen her iki merkeze ait piklerin davranışları ESR yaş tayinine uygunluğunu araştırmak üzere farklı ESR spektrometre parametrelerinde incelendi.



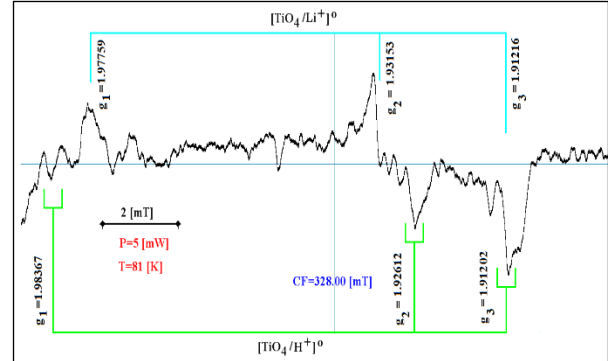
Şekil 4. Doğal ve 280Gy ışınlanmış kuvars örneklerinin 81K sıcaklığında ESR spektrumları (ESR spectra of natural and 280 Gy irradiated quartz samples at 81K temperature)

Kumyer örneğinden ayıklanan kuvars tanelerinde bulunan $[AlO_4]^0$, Al merkezinin ESR parametreleri 280Gy ışınlanmış kuvars tanelerinin 81K sıcaklığında ve 5mW mikrodalga gücünde kaydedilen ESR spektrumu kullanılarak hesaplandı. 280Gy ışınlanmış örnekteki Al merkezine ait ESR spektrumu ve bu merkezin ESR parametreleri Şekil 5’de verilmiştir. Ortorombik simetriye sahip olan paramanyetik merkezin spektroskopik yarılma çarpanının izotropik değeri $g_0=2.0055$ ve çekirdek spini 5/2 olan Al atomu nedeniyle gözlenen aşırı ince yapı yarılmasının izotropik değeri $a_0=0.61$ mT olarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlar literatürde bu merkezler için verilen değerlerle uyumludur [7, 9, 10,20-25].



Şekil 5. Kumyer arkeolojik seramik örneğindeki $[AlO_4]^0$ merkezinin ESR parametreleri (ESR parameters of $[AlO_4]^0$ center in Kumyer archeological ceramic sample)

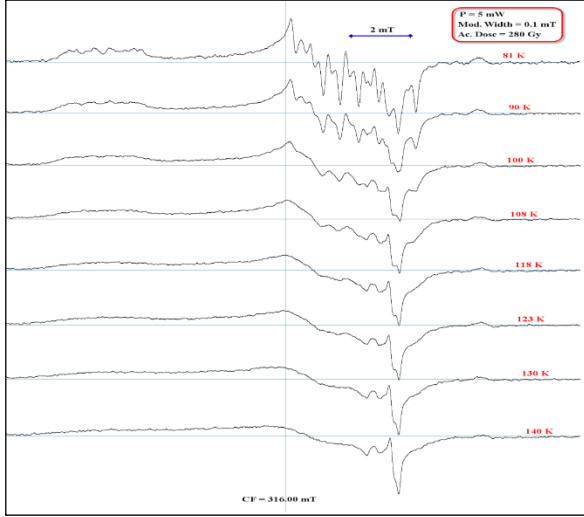
Kumyer örneğinde tespit edilen Ti-Li ve Ti-H merkezlerinin ESR parametreleri ise 200Gy ışınlanmış örneğe ait Şekil 6’da verilen spektrum kullanılarak hesaplandı ve literatürdeki değerleriyle uyumlu bulundu [22, 25-31].



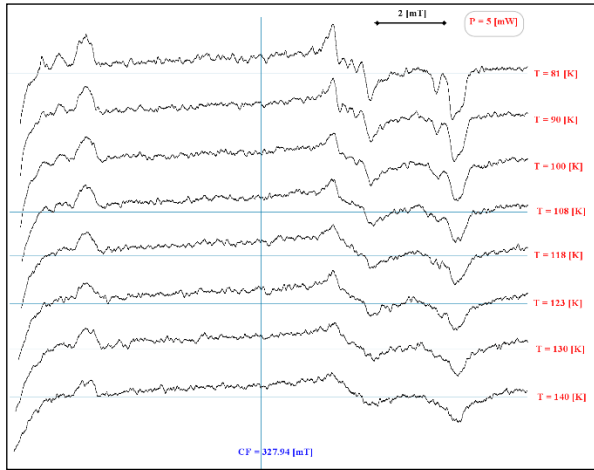
Şekil 6. Kumyer arkeolojik seramik örneğindeki Ti merkezlerinin ESR parametreleri (ESR parameters of Ti centers in Kumyer archeological ceramic sample)

3.3. Paramanyetik Merkez Tayininde ESR Spektrometre Sıcaklığının Önemi (The Importance of ESR Spectrometer Temperature for Identification of Paramagnetic Centers)

İncelenen seramik örneğindeki $[AlO_4]^0$, $[TiO_4/Li]^0$ ve $[TiO_4/H]^0$ paramanyetik merkezlerinin spektrometre sıcaklığına bağlılığını belirleyebilmek için kuvars örneklerinin ESR spektrumları Al merkezi için 316.00mT ve Ti merkezleri için 327.94mT merkez alanında ve 5mW mikrodalga gücünde kaydedildi. Al merkezi için Şekil 7’de Ti merkezleri için Şekil 8’de verilen spektrumlardan Al ve Ti merkezlerine ait piklerin daha net gözlenebilmesi ve bu merkezler kullanılarak tarihlendirme yapılabilmesi için 90K sıcaklığından daha düşük spektrometre sıcaklıklarında çalışılması gerektiği görüldü. Sıcaklık artıkça bu paramanyetik merkezlerin sinyal şiddeti zayıfladı ve aşırı ince yapı yarılmasının tespiti zorlaştı. Hatta 100K sıcaklığından daha yukarı sıcaklıklarda merkezlerin tayin edilmesi imkânsızlaştı. Al merkezinin aşırı ince yapı pikleri 90K sıcaklığında iç içe girerek sinyal şiddetleri doğru ölçülemez hale geldi. Ti-H merkezi 108K sıcaklığında tamamen söndü ve Ti-Li merkezinin sinyal şiddeti oda sıcaklığına yaklaştıkça zayıfladığı için sinyaller gürültüyle karıştı. Böylece ESR yaş tayini çalışmalarında Al ve Ti merkezleri kullanılacaksa uygun spektrometre sıcaklığının 77-81K arasında olması gerektiği belirlendi.

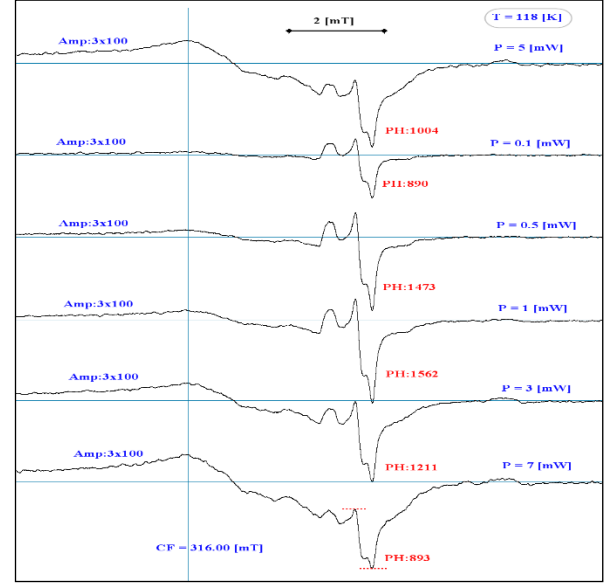


Şekil 7. $[\text{AlO}_4]^0$ paramanyetik merkezinin spektrometre sıcaklığına bağlılığı (Spectrometer temperature dependence of $[\text{AlO}_4]^0$ paramagnetic center)

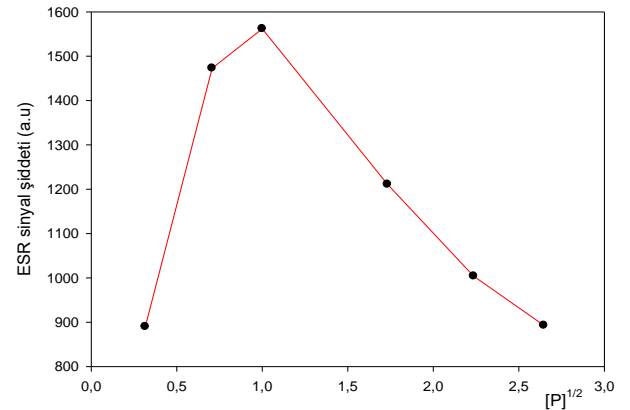


Şekil 8. $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ ve $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ paramanyetik merkezlerinin spektrometre sıcaklığına bağlılığı (Figure 8. Spectrometer temperature dependence of $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ and $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ paramagnetic centers)

Şekil 7' deki Al merkezi için farklı sıcaklıklarda kaydedilen spektrumlar incelendiğinde bir başka önemli ayrıntı gözlemlendi. Bu spektrumlarda 108K sıcaklığından sonra Al merkezine ait piklerin artık gözlenmediği fakat oda sıcaklığına doğru yaklaştıkça Al merkezinin manyetik alan bölgesinde başka bir pikin ortaya çıktığı görüldü. 118K spektrometre sıcaklığı ve 5mW mikrodalga gücünde gözlenen bu pikin hangi radikale ait olduğunu belirlemek üzere bu sıcaklıkta güç çalışması yapıldı. Şekil 9' da verilen spektrumların ilki 5mW mikrodalga gücünde diğerleri ise sırasıyla 0.1mW, 0.5mW, 1mW, 3mW, 7mW mikrodalga güçlerinde kaydedilen spektrumlardır. Şekilde sinyallerin pik yükseklikler PH ile gösterildi. Bu radikalin ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişim grafiği Şekil 10'da verildi. Grafikten ve spektrumlardan da görüldüğü gibi radikalin gözlemlendiği en uygun mikrodalga gücü 1mW'dır. Daha yukarı güç değerlerinde doyum meydana gelmekte ve sinyal şiddeti zayıflamaktadır.

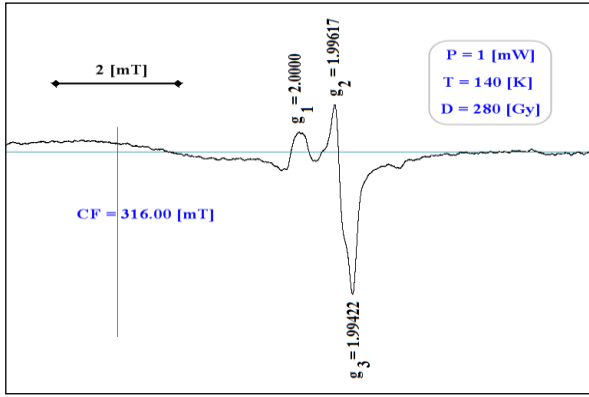


Şekil 9. Kumyer seramiği kuvars örneği 118K sıcaklığında mikrodalga güç çalışması (Microwave power experiment for quartz sample of Kumyer ceramics at 118K temperature)



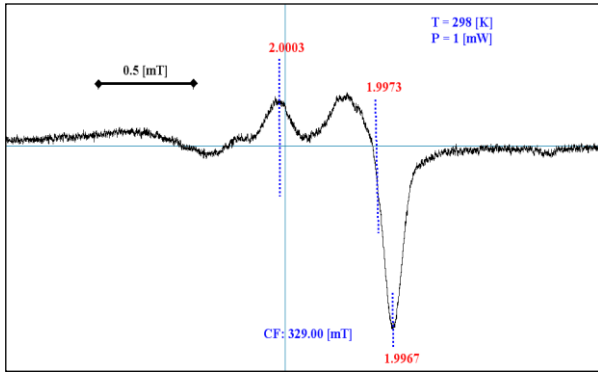
Şekil 10. 118 K sıcaklığında gözlenen $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ radikalinin güç grafiği (Microwave power graphic of $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ radical which is seen at 118K temperature)

Bu radikalin ESR parametrelerini daha doğru ölçebilmek ve radikali tespit edebilmek amacıyla 280Gy ışınlanmış kuvars örneklerinin ESR spektrumları 140K sıcaklığında ve 1mW mikrodalga gücünde kaydedildi. Ortorombik simetriye sahip olduğu belirlenen bu radikalin 140K de sıcaklığında ölçülen spektroskopik yarılama çarpanı değerleri Şekil 11' de verildi. Düşük sıcaklıktan oda sıcaklığına kadar alınan spektrumlarda Al ve Ti merkezlerinin pikleri sönerken bu radikalin pikleri hala ölçülebilir şiddette spektrumda gözlemlendi. Şekil 12' de Kumyer seramiği kuvars örneğinin oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumu ve 140K sıcaklığında gözlenmeye başlanan $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ radikalinin oda sıcaklığında ölçülen g değerleri verildi.



Şekil 11. $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ merkezinin 140K de kaydedilen ESR spektrumu ve ölçülen ESR parametreleri (ESR spectra and measured ESR parameters of $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ center at 140K temperature)

Bu radikalin her iki sıcaklıkta ölçülen g değerleri, spektrometre sıcaklığına ve mikrodalga gücüne bağlılığı göz önüne alınarak, gözlenen piklerinin safsızlık kaynaklı ve kararlı bir radikal olan Ge merkezine, $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$, ait olduğu belirlendi [15, 18, 32-36].



Şekil 12. 200Gy ışınlanmış Kumer kuvars örneğinin oda sıcaklığında ESR spektrumu (ESR spectrum of 200 Gy irradiated Kumer quartz sample at room temperature)

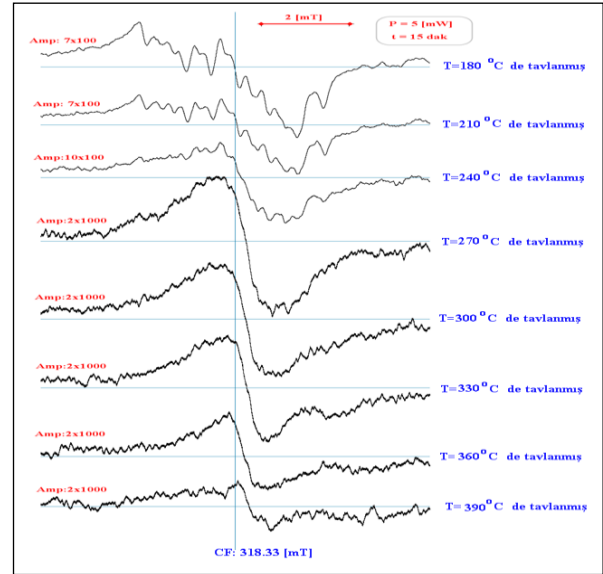
Ge merkezi ışığa oldukça duyarlı bir merkezdir yani güneş ışığı ile kolayca ağartılabilir. Ağartılma ESR yaş tayini çalışmalarında radikalin sönmesi yani sinyal şiddetinin zayıflaması anlamında kullanılmaktadır. Bir başka deyişle güneş ışığı Ge paramanyetik merkezi için sıfırlayıcı bir olaydır [34]. Kumer seramik örneğinde Ge merkezinin gözlenmesi bu arkeolojik örneğin güneş ışığına maruz kalmadan saklandığının ve ESR yaş tayini için uygun olduğunun önemli göstergelerinden biridir.

3.4. Eş Süreli Isıtma Deneyi (Isochronal Annealing Experiment)

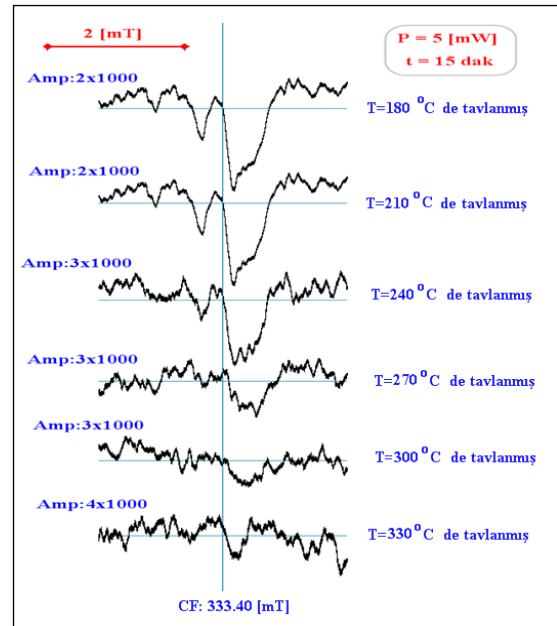
Kumer arkeolojik seramik örneklerinden ayıklanan kuvars tanelerinde varlığı tespit edilen Al ve Ti paramanyetik merkezlerinin ısıl davranışlarını araştırmak üzere eş süreli ısıtma deneyi yapıldı. Eş süreli ısıtma deneylerinde 100Gy ışınlanmış 189.36gr kuvars toz örneği kullanıldı. Işınlanmış örneğin tavlandıktan sonra ESR spektrumları JEOL JESPX-2300 X-band spektrometresiyle 81K spektrometre sıcaklığında kaydedildi.

Eş süreli ısıtma deneyleri sonucu kaydedilen ESR spektrumları Al ve Ti merkezleri için sırasıyla Şekil 13 ve Şekil 14' de gösterildi. Şekil 13' deki spektrumlarda 270°C sıcaklığında 15 dakika tavlama sonucu Al merkezinin büyük bir kısmının tavlandığı ve aşırı ince yapı yarılımlarının ölçülemediği görüldü.

Şekil 14' deki spektrumlar incelendiğinde ise 240°C sıcaklığında 15 dakika tavlama sonucu Ti-H merkezinin ESR sinyal şiddetinin oldukça zayıfladığı ve 270°C sıcaklığında tamamen söndüğü, Ti-Li merkezinin ise 300°C sıcaklığına kadar ölçülebilir olduğu belirlendi. 330 °C tavlama sıcaklığında her iki Ti merkezinin de tamamen tavlandığı ve spektrumun gürültü piklerinden oluştuğu görüldü. Buradan Ti-Li merkezinin Ti-H merkeze göre daha kararlı olduğu anlaşıldı.

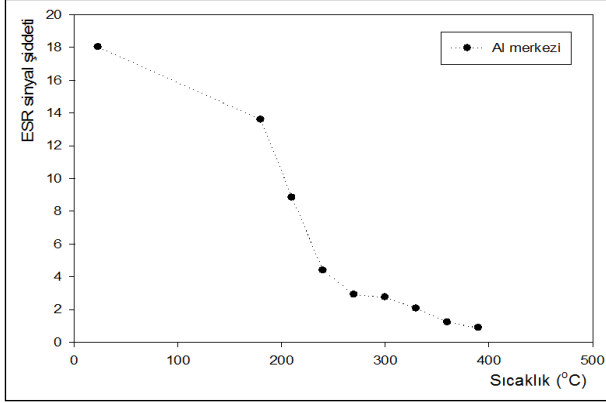


Şekil 13. Al merkezi için eş süreli ısıtma deneyi (Isochronal annealing experiment for Al center)

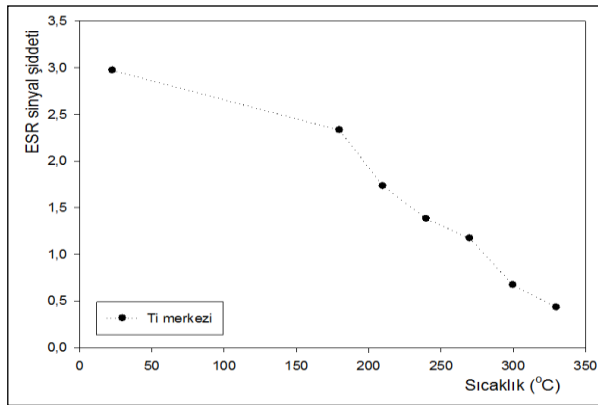


Şekil 14. Ti merkezleri için eş süreli ısıtma deneyi (Isochronal annealing experiment for Ti center)

Eş süreli ısıtma deneyleri sonucu Kumyer arkeolojik seramikten ayıklanan kuvars örneğinde Al ve Ti merkezlerine ait ESR sinyal şiddetlerinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 15 ve Şekil 16' da verildiği gibidir.



Şekil 15. Al merkezi ESR sinyal şiddetinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi (ESR signal intensity variation of Al center by annealing temperature)



Şekil 16. Ti-Li merkezi ESR sinyal şiddetinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi (ESR signal intensity variation of Ti-Li center by annealing temperature)

Sonuç olarak yapılan çalışmalarla;

- Kumyer seramik örneğinde hematit demir oksit minerallerine ait ESR sinyalleri, örneklerden ayıklanan kuvars mineralinde ise Al, Ti-H, Ti-Li ve Ge paramanyetik merkezleri olduğu belirlendi. Bu paramanyetik merkezlerin ESR parametrelerinin literatürle uyumlu olduğu tespit edildi [15, 18, 22, 25-37].
- Eş süreli tavlama grafiklerinden de görüldüğü gibi Al ve Ti merkezlerinin arkeolojik seramiğin 350°C ile 400°C sıcaklık aralığında pişirilmesiyle tamamen tavlanaacağı ve hatalı yaşlara sebep olabilecek artık sinyaller kalmayacağı belirlendi. Ayrıca arkeolojik zaman boyunca yangın vs. gibi yüksek sıcaklık etkileri oluşmadıkça bu sinyallerin kararlı kalacağı anlaşıldı.

- Bunun yanı sıra örneklerde Ge merkezinin gözlenmesi ile arkeolojik seramiğin ısı ve/veya ışık gibi etkilere maruz kalmadığı tespit edildi.
- Kumyer seramiğinin yüksek sıcaklıklarda pişirildiği, arkeolojik zaman boyunca iyi korunduğu ve yapısında kararlı ve radyasyona duyarlı paramanyetik merkezler bulundurduğu için ESR yaş tayini metodu ile sağlıklı bir şekilde tarihlendirilebileceği tespit edildi.
- Örneklerin ESR tekniği ile yaş tayininde sinyal şiddeti Ti merkezlerine göre daha büyük olan radyasyona duyarlı ve kararlı Al merkezinin kullanılması gerektiği gösterildi.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK-212T216 ve Selçuk Üniversitesi BAP-12201058 numaralı projeleriyle desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- 1) J.A. Weil, J.R. Bolton, and J.E. Wertz, "Electron paramagnetic resonance elementary theory and practical applications", *John Wiley&Sons Inc.*, New York, (1994).
- 2) C.P. Poole, "Electron spin resonance a comprehensive treatise on experimental techniques", *Wiley Interscience*, New York, (1967).
- 3) N.M. Atherton, "Electron spin resonance theory and applications", *John Wiley&Sons Inc.*, 435p., New York, (1973).
- 4) D.W. Mc Morris, "Trapped electron dating: ESR studies", *Nature*, 222: 870-871, (1969).
- 5) D.W. Mc Morris, "ESR detection of fossil alpha damage in quartz", *Nature*, 226: 146-148, (1970).
- 6) C. Maurer, S. Williams and T. Riley, "ESR dating of archeological ceramics: a progress report", *MASCA J.*, 1: 202, (1981).
- 7) J. Bartoll and M. Ikeya, "ESR dating of pottery: A trial", *Appl. Radiat. Isot.*, 48: 7, 981-984, (1997).
- 8) R. Kaczynski and B. Grabowska-Olszewska, "Soil mechanics of the potentially expansive clays in Poland", *Appl. Clay Sci.*, 11: 337-355, (1997).
- 9) S. Toyoda and C. Falgueres, "The method to represent the ESR signal intensity of the aluminum hole center in quartz for purpose of dating", *Advances in ESR Applications*, 20: 7-10, (2003).
- 10) S. Toyoda, P. Voinchet, C. Falgue'eres, J.M. Dolo and M. Laurent, "Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments", *Appl. Radiat. Isot.*, 52: 1357-1362, (2000).
- 11) J.H.E. Griffith, J. Owen and I.M. Ward, "Defects in crystalline solids, In: Bristol Conference", *Physical Society*, London, 81p., (1955).
- 12) M.C.M. O'Brien, "The structure of the color centers in smoky quartz", *Proc. Roy. Soc. A.*, 231: 404-414, (1955).

- 13) M.J. Aitken, "Thermoluminescence dating", *Academic Press*, London, (1985).
- 14) C.P. Slichter, "Principle of magnetic resonance", *Harper&Row*, New York, (1960).
- 15) M. Ikeya, "New applications of electron spin resonance dating, Dosimetry and Microscopy", *World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd.*, (1993).
- 16) M.B. McBride, "Electron spin resonance spectroscopy", *In Instrumental Surface Analysis of Geologic Materials ed. Perry D.L.*, VCH, New York, (1990).
- 17) W.J. Rink, "Electron spin resonance (ESR) dating and ESR applications in quaternary science and archeometry", *Radiation Measurements*, 27: 975-1025, (1997).
- 18) R. Grün, "Electron spin resonance (ESR) dating", *Quat. Intern.*, 1: 65-109, (1989).
- 19) U. Ulusoy, "Kuvars minerallerinin ESR yöntemiyle incelenmesi ve tarihlenmesi", Doktora tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bil. Enst.*, Ankara, (1995).
- 20) S. Toyoda and M. Ikeya, "Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history", *Geochemical Journal*, 25: 437-445, (1991).
- 21) R. Schnadt, and A. Rauber, "Motional effects in the trapped-hole center in smoky quartz", *Solid StateCommun*, 9: 159-161, (1971).
- 22) A. Shimada, "Characteristics of ESR signals and thermoluminescence color images of quartz grains to study the provenance of sediments", Ph.D. Thesis, *Nara Women's University, Japan*, 153 (in Japanese), (2008).
- 23) N. Imai, and K. Shimokowa, "ESR dating of quaternary tephra from Mt. Osore-zan using Al and Ti centers in quartz", *Quaternary Science Review*, 7: 523-527, (1988).
- 24) B. Dobosz, and R. Krzyminiewski, "Characteristic of paramagnetic centres in burnt clay and pottery by the EPR method", *Science Direct Radiation Measurements*, 42: 313-219, (2007).
- 25) M. Asagoe, S. Toyoda, P. Voinchet, C. Falgueres, H. Tissoux, T. Suzuki and D. Banerjee, "ESR dating of tephra with dose recovery test for impurity centers in quartz", *Quaternary International*, 246: 118-123, (2011).
- 26) H. Rinneberg, and J.A. Weil, "EPR studies of Ti^{3+} - H^+ centers in X-irradiated alpha-quartz", *J. Chem. Phys.*, 56: 2019-2028, (1972).
- 27) M. Okada, H. Rinneberg, J.A. Weil and P.M. Wright, "EPR of Ti^{3+} centers in α -quartz", *Chem. Phys. Letters*, 11: 275-276, (1971).
- 28) H. Tissoux, S. Toyoda, C. Falgueres, P. Voinchet, M. Takada, J.J. Bahain and J. Desprée, "ESR dating of sedimentary quartz from two pleistocene deposits using Al and Ti centers", *Geochronometria*, 30: 23-31, (2008).
- 29) S. Toyoda, H. Miura and H. Tissoux, "Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz", *Radiation Measurements*, 44: 483-487, (2009).
- 30) T. Yokoyama, A. Shimada, T. Umemura and S. Toyoda, "ESR ages of rhyolitic monogenetic volcanoes in Kozushima", Japan, *Bulletin of the Volcanoogical Society of Japan*, 49: 23-32, (2004).
- 31) J. Isoya and J.A. Weil, "Uncompensated Titanium (3+) center in alpha-quartz", *Phys. Status Solidi A*, 52: K193, (1979).
- 32) J.H. Anderson and J.A. Weil, "Paramagnetic resonance absorption of color centers in germanium-doped quartz", *J. Chem. Phys.*, 31: 427-434, (1959).
- 33) J.H.Jr. Mackey, "EPR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz", *J. Chem. Phys.*, 39: 74-83, (1963).
- 34) T. Tanaka, S. Sawada and T. Ito, "ESR dating of late Pleistocene near shore and terracesands", in southern Kanto Japan, *ESR Dating and Dosimetry*, 275-280, (1985).
- 35) J.A. Weil, "A review of electron spin spectroscopy and its applications to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz", *Phys. Chem. Minerals*, 10: 149-165, (1984).
- 36) J.A. Weil and J.H. Anderson, "Direct field effects in electron paramagnetic resonance hyperfine spectra", *J. Chem. Phys.*, 35: 14510-1417, (1961).
- 37) J. Isoya, W.C. Tennant and J.A. Weil, "EPR of the TiO_4/Li center in crystalline quartz", *J. Mag. Res.*, 70: 90-98, (1988).