

TC
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
SOSYAL BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
ARKEOLOJİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ



**X-IŞINLARI FLORESANS TEKNİĞİ İLE
RAMAN SPEKTROSKOPİSİ'NİN
ARKEOLOJİDE KULLANIMI VE
GÖKÇEADA UĞURLU-ZEYTİNLİK
YERLEŞMESİNDEKİ MALZEMELER
ÜZERİNDE UYGULAMALARI**

ERKAN GÜRÇAL

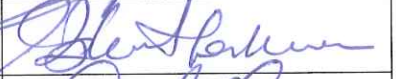
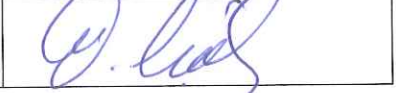
TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. BURÇİN ERDOĞU

EDİRNE 2015

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
SOSYAL BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
ARKEOLOJİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erkan Gürdal tarafından hazırlanan “X-Işınlari Floresans Tekniği ile Raman Spektroskopisi'nin Arkeolojide Kullanımı ve Gökçada Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesindeki Malzemeler Üzerinde Uygulamaları” Konulu Yüksek Lisans tezinin Sınavı, Trakya Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin 15.-16. maddeleri uyarınca 18.12.2018 Cuma günü saat 10:00 'da yapılmış olup, yüksek lisans tezinin * kabul edilmesine ~~OYBİRLİĞİ/OYÇOKLUĞU~~ ile karar verilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ	KANAAT	İMZA
Prof. Dr. Burcin Erdoğan	kabul edilmesine	
Y. Doç. Dr. Cüdem Atakuman	kabul edilmesine	
Doç. Dr. Özben Cavuk	kabul edilmesine	

* Jüri üyelerinin, tezle ilgili kanaat açıklaması kısmında "Kabul Edilmesine/Reddine" seçeneklerinden birini tercih etmeleri gerekir.

T.C
YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
ULUSAL TEZ MERKEZİ

TEZ VERİ GİRİŞİ VE YAYIMLAMA İZİN FORMU

Referans No	10097997
Yazar Adı / Soyadı	ERKAN GÜRÇAL
Uyruğu / T.C.Kimlik No	TÜRKİYE / 56947085082
Telefon	5549122966
E-Posta	erkan.gurcall@gmail.com
Tezin Dili	Türkçe
Tezin Özgün Adı	X-Işınları Floresans Tekniği ile Raman Spektroskopisi'nin Arkeolojide Kullanımı ve Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesindeki Malzemeler Üzerinde Uygulamaları
Tezin Tercümesi	Usage of X-ray Fluorescence Technique and Raman Spectroscopy in Archaeology and Implementations on the Materials which are found in Uğurlu - Zeytinlik Settlement Gökçeada
Konu	Arkeoloji = Archeology
Üniversite	Trakya Üniversitesi
Enstitü / Hastane	Sosyal Bilimler Enstitüsü
Anabilim Dalı	Arkeoloji Anabilim Dalı
Bilim Dalı	
Tez Türü	Yüksek Lisans
Yılı	2016
Sayfa	155
Tez Danışmanları	PROF. DR. BURÇİN ERDOĞU 33541610698
Dizin Terimleri	
Önerilen Dizin Terimleri	Raman Spektroskopisi=Raman Spectroscopy, X-Işını Floresans Tekniği=X-Ray Fluorescence Technique, Uğurlu-Zeytinlik Yerleşimi=Uğurlu-Zeytinlik Settlement.
Kısıtlama	24 ay süre ile kısıtlı

Tezimin, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanında arşivlenmesine izin veriyorum. Ancak internet üzerinden tam metin açık erişime sunulmasının 09.01.2018 tarihine kadar ertelenmesini talep ediyorum. Bu tarihten sonra tezimin, bilimsel araştırma hizmetine sunulması amacı ile Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi tarafından internet üzerinden tam metin erişime açılmasına izin veriyorum.

NOT: Erteleme süresi formun imzalandığı tarihten itibaren en fazla 3 (üç) yıldır.

09.01.2016

İmza: 

Başlık: X-Işınları Floresans Tekniği ile Raman Spektroskopisi'nin Arkeolojide Kullanımı ve Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesindeki Malzemeler Üzerinde Uygulamaları

Yazar: Erkan GÜRÇAL

ÖZET

Bu tez çalışması, son yıllarda arkeolojik çalışmalarda artan bir şekilde kullanım gören Raman spektroskopisi ve X-ışınları floresans (XRF) tekniklerinin arkeolojide kullanımı ile Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde yürütülen kazı çalışmaları sırasında ele geçen buluntuların, bu iki teknik kullanılarak yorumlanmasını içermektedir. Raman spektroskopisi ile XRF (X-ışını floresans) teknikleri, taşınabilir enstrümanlara sahip olmasıyla birlikte, arkeolojik çalışmalarda, tahribatsız ve yerinde analizler yapılabilmesine olanak sağlayan iki arkeometrik yöntemdir. Bu iki tekniğin, arkeolojik nesneler üzerinde nasıl ve ne şekilde kullanım gördüğü çalışmamız içerisinde anlatılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Uğurlu-Zeytinlik Höyük'te ele geçen buluntular, Raman spektroskopisi ve XRF yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada, Uğurlu-Zeytinlik yerleşimindeki kültürel oluşumu gerçekleştiren topluluğun, doğal çevresi ve yakın kültürler ile olan ilişkileri hakkında daha nesnel bir değerlendirme yapılabilmesi amacıyla, kullanılan nesnelerinin ne tür maddelerden yapılmış oldukları ve bu nesnelerin elde edildiği hammadde kaynaklarının belirlenmesine odaklanılmıştır. Yerleşimin farklı evrelerinde ele geçen toplam 55 örneğin analizi yapılmıştır. Analiz çalışmalarında Raman Spektroskopisi ve XRF'nin (X-ışını floresans yöntemi) yanı sıra EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını) yöntemi, daha sağlıklı veriler elde edilebilmesi amacıyla, yardımcı bir yöntem olarak kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Raman Spektroskopisi, Uğurlu-Zeytinlik Yerleşimi, X-Işını Floresans Tekniği.

Title: Usage of X-ray Fluorescence Technique and Raman Spectroscopy in Archaeology and Implementations on the Materials which are found in Uğurlu – Zeytinlik Settlement Gökçeada

Author: Erkan GÜRÇAL

ABSTRACT

This thesis work include that the using in archaeology of Raman Spectroscopy and X-rays fluorescence (XRF) techniques which are using acceleratingly in recent years and to be interpreted with the aid of these two techniques that findings which were found in Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik settlement during excavations. Raman Spectroscopy and XRF (X-ray fluorescence) techniques are two archaeometry methods which enable that non-destructive and be able to done analysis on-site in archaeological works beside portable. We approached operation principles of these two techniques on the archaeological objects in our work.

Within this thesis work, findings which were found in Uğurlu-Zeytinlik Mound were examined as using Raman Spectroscopy and XRF methods. In this work, we focused on to determine that what kind of materials have used and its content subjects as well as raw material resources which acquired of these subjects in order to be able to a more objective evaluate about natural habitat of population which realised cultural formation and relationship with close cultures in Uğurlu-Zeytinlik settlement. Totally, 55 specimens analysis has been done from different phases of settlement. In the analysis works, EDX (Energy Dispersive X-ray) method has been used as an auxiliary method in order to be acquired more reliable data in addition to Raman Spectroscopy and XRF (X-ray fluorescence).

Key Words: Raman Spectroscopy, Uğurlu-Zeytinlik Settlement, X-Ray Fluorescence Technique,

ÖNSÖZ

“X-Işınları Floresans Tekniği ile Raman Spektroskopisi’nin Arkeolojide Kullanımı ve Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesindeki Malzemeler Üzerinde Uygulamaları” başlıklı bu yüksek lisans tezi çalışması kapsamında, Raman spektroskopisi ve XRF yönteminin arkeolojik nesneler üzerindeki kullanımına odaklanılmıştır. Ayrıca Uğurlu-Zeytinlik yerleşimindeki kazı çalışmalarında ele geçen buluntular, bu iki arkeometrik yöntem ve EDX yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. İncelemeye alınan örneklerin hammaddeleri ve bu hammaddelerin elde edildiği kaynakların belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, bu tez çalışması içerisinde değerlendirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, konunun belirlenmesi, analitik verilerin elde edilmesi gibi birçok konuda bana yardımcı olan ve tez çalışması boyunca bilgi birikiminden yararlanmış olduğum değerli hocam, Trakya Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Arkeoloji Bölümü başkanı Prof. Dr. Burçin Erdoğan’a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında, bana önerileriyle destek olmakla birlikte, örneklerle ait fotoğrafların çekilmesi ve seçilmesi gibi konularda yardımcı olan İstanbul Üniversitesi Prehistorya Anabilim dalı doktora öğrencisi Eyüp Nejat Yücel’e, analitik verilerin elde edilmesi konusunda ki yardımları nedeniyle, Stanford University, Department of Anthropology’dan Adam Joseph Nazaroff ve University College London, Institute of Archaeology’dan Marina Milic’e, kaynak yerlerinin belirlenmesiyle ilgili yardımları nedeniyle, kazı alanı bekçisi Nurettin Ümit’e, Trakya Üniversitesi TUTAGEM laboratuvarı ve TÜBİTAK MAM laboratuvarına teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu tez çalışmasını 2015-19 proje numarası ile maddi açıdan destekleyen Trakya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkürler ederim.

Erkan Gürçal

Edirne, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
HARİTALAR LİSTESİ.....	X
RESİMLER LİSTESİ.....	XI
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç ve Önem.....	5
1.2. Kapsam.....	7
1.3. Araştırma Yöntemi.....	7
1.4. İlgili Çalışmalar.....	8
2. ANALİTİK TEKNİKLER.....	13
2.1. X-Işınları Floresans (XRF) Tekniği.....	13
2.1.1. X-Işınları ve Genel Özellikleri.....	14
2.1.2. X-Işınlarının Optik Özellikleri.....	16
2.1.3. X-Işınlarının Oluşumu.....	16
2.1.3.1. Sürekli X-Işınları.....	17
2.1.3.2. Karakteristik X-Işınları.....	18
2.1.3.2.1. Seçim Kuralları.....	20

2.1.4. X-Işınlarnının Madde ile Etkileşmesi.....	20
2.1.4.1. Fotoelektrik Olay.....	21
2.1.4.2. Saçılma.....	22
2.1.4.2.1. Rayleigh Saçılması.....	23
2.1.4.2.2. Compton Saçılması.....	23
2.1.5. Soğurma.....	24
2.1.6. X-Işını Floresans Spektrometreleri.....	24
2.1.7. X-Işını Floresans Uygulama Tekniğı.....	27
2.1.7.1. Nitel Analiz.....	28
2.1.7.2. Nicel Analiz.....	29
2.2. Raman Spektroskopisi Tekniğı.....	30
2.2.1. Raman Spektrumlarının Uyarımı.....	30
2.2.2. Infrared ve Raman Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	32
2.2.3. Raman Spektrometreleri.....	34
2.2.3.1. Lazer Kaynağı.....	34
2.2.3.2. Numune Aydınlatma Sistemi.....	36
2.2.4. Raman Spektroskopisi Uygulamaları.....	38
2.2.4.1. İnorganik Maddelerde Kullanımı.....	38
2.2.4.2. Organik Maddelerde Kullanımı.....	39
2.2.4.3. Biyolojik Maddelerde Kullanımı.....	39
2.2.5. Raman Spektroskopisi ve Kantitatif Analiz.....	40
2.2.6. Bazı Raman Spektroskopisi Türleri.....	41
2.2.6.1. Yüzey Artırılmış Raman Spektroskopisi.....	41
2.2.6.2. Rezonans Raman Spektroskopisi.....	43

3. XRF İLE RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN ARKEOLOJİK ESERLER ÜZERİNDE UYGULAMALARI VE METODLARI.....	45
3.1. Boyalar.....	48
3.2. Seramikler.....	52
3.3. Metaller.....	54
3.4. Taşlar.....	55
3.5. Biyolojik ve Organik Maddeler.....	57
3.6. Freskler.....	60
3.7. Cam Eserler.....	62
3.8. Taşınabilir Spektrometreler ve Yerinde Analiz.....	66
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR: UĞURLU-ZEYTİNLİK PREHİSTORİK YERLEŞİMİ ÖRNEĞİ.....	72
4.1. Çalışma Bölgesi.....	72
4.1.1. Jeolojik Özellikler.....	72
4.1.2. Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesi.....	76
4.2. Çalışılan Buluntular ve Belirlenen Hammadde Kaynakları.....	80
4.3. Örneklerin Hazırlanması ve Kullanılan Analitik Yöntemler.....	89
4.4. Analizler.....	92
4.4.1. Raman Spektroskopisi Analizleri.....	92
4.4.2. EDX Analizleri.....	94
4.4.3. XRF Analizleri.....	100
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	112
KAYNAKÇA.....	118
HARİTALAR.....	130
RESİMLER.....	132

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1: X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri (H. Demir, 2007: 4).....	14
Şekil-2: Sürekli X-ışınları (F.N. Tuzluca, 2007: 4).....	18
Şekil-3: İç atom elektron kabuklarının şematik bir diyagramı (S.J.B. Reed, 2005: 13).....	19
Şekil-4: Fotoelektrik Olay (H. Demir, 2007: 15).....	22
Şekil-5: EDXRF spektrometresi (H. Demir, 2007: 26).....	27
Şekil-6: Raman Spektrumunda gözlenen Rayleigh ışını, Stokes ışını ve anti-Stokes ışını pikleri (B. Yıldırım, 2010: 28).....	31
Şekil-7: Raman ve infrared spektrumlarının karşılaştırılması (U. Durmuş, 2009: 63).....	32
Şekil-8: İki numune uyarım sistemi (K.M. Kahraman, 2007: 12).....	37
Şekil-9: UZH-1örneği (malahit boncuk) için Raman spektrumu.....	92
Şekil-10: UZH-4 örneği için Raman spektrumu.....	93
Şekil-11: UZH-1 örneği EDX analizi verileri.....	95
Şekil-12: UZH-6 örneği EDX analizi verileri.....	96
Şekil-13: UZH-2 örneği için EDX analizi verileri.....	97
Şekil-14: UZH-5 örneği için EDX analizi verileri.....	98
Şekil-15: Kaynaktan alınan UZH-38 okr örneği XRF analizi spektrumları (A.J. Nazaroff, 2014b).....	102
Şekil-16: Temel bileşen analizi sırasında belirlenen birinci ve ikinci faktörlerin iki değişkenli grafiği (A.J. Nazaroff, 2014a).....	104
Şekil-17: Hiyerarşik küme analizi dendrogramı (A.J. Nazaroff, 2014a).....	105
Şekil-18: Atrax ile üretilen Sr ve Fe ham foton foton sayılarının iki değişkenli grafiği. (A.J. Nazaroff, 2014b).....	109

Şekil-19: 1. ve 2. grup mermer örnekleri için ham foton spektrumları (A.J. Nazaroff, 2014b).....	110
--	-----

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo-1: X-ışınlarının genel özellikleri ve madde etkileşmesi.....	15
Tablo-2: Analizi yapılan örnekler.....	87
Tablo-3: UZH-1 örneği için EDX tekniği ile elde edilen kimyasal veriler.....	95
Tablo-4: UZH-6 örneği için EDX tekniği ile elde edilen kimyasal değerler.....	96
Tablo-5: UZH-2 örneği EDX analizi sonucu elde edilen kimyasal değerler.....	98
Tablo-6: UZH-5 Örneği için EDX analizi değerleri.....	99
Tablo-7: UZH-2 örneği için XRF tekniği ile yapılmış yarıkantitatif element analizi değerleri.....	100
Tablo-8: UZH-3 örneği için XRF analizi verileri.....	101
Tablo-9: Taş alet topluluğu için, 2. Jeokimyasal kaynak grubu pXRF verileri.....	106
Tablo-10: Taş alet topluluğu için, 1. Jeokimyasal kaynak grubu pXRF verileri.....	106
Tablo-11: Taş alet grubu içerisinde herhangi bir jeokimyasal gruba dahil edilemeyen örnekler.....	107
Tablo-12: Mermer örnekleri için ham foton sayıları.....	110

HARİTALAR LİSTESİ

Harita 1: Gökçeada ve Uğurlu Zeytinlik yerleşimi.....	76
Harita-2: Hammadde kaynaklarının Gökçeada üzerindeki dağılımı ve yerleşim ile kaynaklar arasındaki uzaklık gösterilmiştir.....	130
Harita 3: Gökçeada sınırları dışında bulunan hammadde kaynakları ve yerleşim ile kaynaklar arasındaki mesafe gösterilmiştir.....	131

RESİMLER LİSTESİ

Resim 1: Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesinin genel görünümü.....	132
Resim 2: Yerleşmenin doğu kısmında kazılan alanlar ve III. evreye tarihlendirilen çok odalı yapı.....	132
Resim 3: Yerleşmenin batı kısmında kazılan alanlar.....	133
Resim 4: Yerleşmenin doğu kısmında ortaya çıkartılan ve V. evrenin geç tabakasına tarihlenen bina.....	133
Resim 5: Malahit kaynağının bulunduğu Mutludere Vadisi.....	134
Resim 6: Mutludere Vadisi'nde yüzeyde gözlenen malahit oluşumları.....	134
Resim 7: Tespit edilen okr kaynağından bir görüntü.....	135
Resim 8: Uğurlu Köyü yakınlarında tespit edilen kil kaynağı.....	135
Resim 9 a-b: UZH-3 Örneği.....	136
Resim 10: UZH-7 örneği.....	136
Resim 11: UZH-11 örneği.....	136
Resim 12: UZH-17 örneği.....	137
Resim 13: UZH-22 örneği.....	137
Resim 14: UZH-23 örneği.....	137
Resim 15: UZH-25 örneği.....	137
Resim 16: UZH-26 örneği.....	138
Resim 17: UZH-28 örneği.....	138
Resim 18: UZH-29 örneği.....	138
Resim 19: UZH-30 örneği.....	138
Resim 20: UZH-31 örneği.....	139
Resim 21: UZH-33 örneği.....	139
Resim 22: UZH-35 örneği.....	139
Resim 23: UZH-36 örneği.....	139
Resim 24: UZH-39 örneği.....	140
Resim 25: UZH-41 örneği.....	140
Resim 26: UZH-43,44 ve 45 örnekleri.....	140

Resim 27: UZH-47 örneği.....	140
Resim 28: UZH-48 örneği.....	141
Resim 29: UZH-49 örneği.....	141
Resim 30: UZH-50 örneği.....	141
Resim 31: UZH-52 örneği.....	141
Resim 32: UZH-53 örneği.....	142
Resim 33: UZH-54 örneği.....	142
Resim 34: UZH-55 örneği.....	142

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

% / wt	Ağırlık yüzdesi
AC	Genliği ve yönü periyodik olarak değişen elektrik akımı
Ar	Argon
ArF	Excimer Lazeri (193 nm dalgaboylu)
cm	Santimetre
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-ışını Floresansı
eds	Editörler
eV	Elektron Volt
FT	Fourier Transform
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma- Mass Spectrometersi
INAA	Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi
IR	Kızılötesi (Infrared)
keV	Kilo elektron volt
Kr	Kripton
KrF	Excimer Lazeri (248 nm dalgaboylu)
kW	Kilowatt
MÖ	Milattan Önce
MS	Milattan Sonra
MTA	Maden Tetkik ve Arama
mW	Miliwatt
NIR	Yakın kızılötesi
nm	nanometre
PCA	Temel Bileşen Analizi

PIXE	Parçacık Uyarımlı X-ışını Emisyonu
ppm	Toplam madde miktarının milyonda biri
pXRF	Taşınabilir X-ışını Floresans Cihazı
RS	Raman Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SERRS	Yüzey-Artırılmış Rezonans Raman Spektroskopisi
SERS	Yüzey-Artırılmış Raman Spektroskopisi
TXRF	Toplam yansıma X-ışını Floresansf
UZH	Uğurlu-Zeytinlik Höyük
WDXRF	Dalga Boyu Dağılımlı X-ışını Floresansı
XeF	Excimer Lazeri (351 nm dalgaboylu)
XRD	X-ışını Kırınımı
XRF	X-ışını Floresansı
yy.	Yüzyıl
λ	Dalga boyu
$\text{\AA}$	Angstrom
α	Alfa ışınları
β	Beta ışınları
τ	Fotoelektrik soğurma katsayısı
μ	Çizgisel soğurma katsayısı
I	Foton denetim şiddeti
σ	Saçılma katsayısı
E	Saçılan fotonun enerjisi

1. GİRİŞ

Arkeolojik malzemelerin üretiminde kullanılan hammadde kaynaklarının ve üretim teknolojilerinin belirlenmesine dayalı arkeometrik analizler, geçmiş toplumların hem doğal hem de kültürel çevreyle kurdukları ilişkilerin anlaşılmasına önemli katkılar sunmaktadır. Arkeolojik çalışmalardan elde edilen seramikler, taş aletler, boya kalıntıları, metal objeler, mimaride kullanılan sıva kalıntıları, nadiren de olsa ele geçen organik kalıntılar gibi birçok arkeolojik malzemenin üretiminde kullanılan hammadde kaynakları kültürel çevre ve coğrafya üzerinde farklı dağılımlar göstermektedir. Arkeometrik yöntemler, kullanılan hammadde kaynaklarının belirlenmesini sağlayan en önemli araçların başında gelmektedir. Arkeometrik yöntemler ile elde edilen veriler, incelenen kültürün sosyal ve fiziksel sınırlarının belirlenmesinin yanı sıra, ekonomik ve sosyal faaliyetler, alet teknolojisi, fiziksel ve kültürel çevre içerisindeki kaynaklardan yararlanma şekli ve düzeyi, çevre kültürler ile olan ilişki boyutunun anlaşılması gibi konulara yönelik bir takım soruların cevaplanmasına da yardımcı olmaktadır. Arkeometrik incelemeler ayrıca, malzeme yapımında kullanılan belirli coğrafi kaynaklara yönelimin nedenleri hakkında çıkarımlarda bulunmamıza yarayan önemli ipuçlarını içermekle birlikte, kaynak kullanımının zaman içerisindeki değişimi ya da belirli grupların özelleşmiş işgücüne dayalı sosyal yapılar geliştirip geliştirmedigine yönelik soruların cevaplanmasına da yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda arkeometrik çalışmaların temel amaçları arasında, tarihleme teknikleri ve arkeolojik incelemelerde yeni yöntemlerin geliştirilmesiyle birlikte, arkeolojik materyallerin yapı, kompozisyon ve teknolojisinin araştırılması ile koruma yöntemlerindeki temel endişelerin giderilmesi gibi durumları saymak mümkündür.

Arkeometrik araştırmaların başlangıcına baktığımızda 19. yy.'ın başlarına kadar uzandığını görmek mümkündür. M.H. Klaproth (1743-1817), Berlin Bilim Akademisi'nde ilk kez 1800 yılında sikkeler, camlar ve Ortaçağ heykelleri üzerinde

bazı kimyasal analizler uygulamış ve bu analizler hakkında bir bildiri hazırlamıştır.¹ Ancak bu tür çalışmalar için hazırlanan laboratuvarlar daha sonraki tarihlerde oluşturulmuştur. Bu konuda bir ilk olan Königliche Laboratuvarı 1888 yılında Berlin'de kurulmuş, fakat 1. Dünya Savaşı yıllarına kadar devam edebilmiştir. Ancak, savaş yıllarında güvenli tutulması için yeraltında depolanmış olan nesnelerin bozulma durumlarına karşılık, 1920 yılında ilk bilim adamının atanması ile British Museum'da bir laboratuvar açılmıştır.²

2. Dünya Savaşı yıllarına kadar arkeolojik nesnelerin değerlendirilmesi amacıyla, çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle yapılmış, malzeme analizleri ya da mutlak tarihlendirmelere yönelik birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak arkeolojik yorumlamaya yönelik bu araştırmaların 'arkeometri' adı altında yeni bir boyut kazanması ya da bugünkü halini alması 1950 ve 1960'lı yıllarda gerçekleşmiştir. 1955 yılında Libby ve meslektaşları, yaşamları sona ermiş organik maddelerde bulunan radyoaktif karbon 14'ün (C-14) ölçülmesini sağlayarak, mutlak tarihlendirme yöntemini geliştirmişlerdir. Bu arkeometrinin başlangıcı olarak da kabul edilmektedir.³

Radyokarbon tarihleme yönteminin muhtemelen en popüler arkeometrik yöntem olduğu dönemlerde, diğer bilimsel yöntemlerin de geliştiği görülür. Erken araştırmaların birçoğu arkeolojik pigment ve alaşımların karakterinin belirlenmesini içeriyordu. 1960'lı yıllarda 'Yeni Arkeoloji'nin yükselişi ile birlikte diğer bilimsel yaklaşımlarda arkeoloji bilimi içerisinde kullanılmaya başlamıştır. O yıllardan başlayarak bilimsel ve romantik yaklaşımlar arasında çatışmalar yaşanır. Ancak mümkün olduğunca gerçekçi arkeolojik soruların ele alınmasıyla birlikte, bilimsel analizin arkeoloji için önemli bir araç haline gelebilmesi sağlanmıştır.⁴

Günümüzde birçok arkeolojik çalışma kapsamında, her biri ipucu niteliğinde olan arkeolojik nesnelerin incelenmesi amacıyla, fizik ve kimya gibi farklı bilim

¹ Ufuk Esin, (1985): "Arkeolojide Kullanılan Arkeometrik Araştırmalara Genel Bir Bakış", *I. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara, s.1.

² Janet Ambers, Ian C. Freestone, (2005): "Introduction", H. G. M. Edwards, J. M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.3.

³ Esin, 1985, s.1-7.

⁴ Ambers, Freestone, 2005; s.3.

dalları ile ortak çalışmalar yürütülmektedir. Son yıllarda dünya genelinde birçok arkeolojik çalışmada kullanılmış olan Raman spektroskopisi ve X-ışını floresans (XRF) teknikleri, yukarıda bahsetmiş olduğumuz gerekliliklerin elde edilmesi konusunda önemli avantajlara sahiptir. Son yıllarda Türkiye'de yapılan arkeolojik çalışmalarda da kullanım alanı bulmaya başlayan bu iki tekniğin, eserler üzerindeki uygulamaları ve teknik özelliklerinin daha detaylı olarak incelenmesi bir gereklilik haline gelmiştir. Özellikle taşınabilir enstrümanlara sahip olan ve neredeyse tahribatsız bir inceleme olanağı sağlayan bu teknikler, çalışma kapsamında ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Kültürel malzemelerin incelenmesinde en temel ilkelerden birisi gereksiz bir tahribattan kaçınılmasıdır. Raman spektroskopisi tamamen tahribatsız ya da en azından çok küçük numunelerin analiz edilebilmesi gibi konularda olanaklar sunmaktadır.⁵ Bu teknik, günümüze kadar birçok arkeolojik ve tarihsel nesne üzerinde kullanılmıştır. Antik Mısır tekstilleri üzerinde yapılan çalışmada, bozulmaya neden olan maddelerin belirlenmesi Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapımında kehribar kullanılmış olan eserlerin özgünlüğünün belirlenmesi, modern çam reçineleri ile bu eserlerin Raman spektrumlarının karşılaştırılması sayesinde mümkün olmuştur. Antik Mısır çinilerindeki sır malzemeleri ve 13. yüzyıla ait İtalyan çanak-çömleklerinin tanımlanmasında Raman spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Sokotra Adası'ndaki doğal reçineler ve Amerika yerlilerinin eserlerindeki reçineler FT-Raman spektroskopisi ile belirlenirken, Ortaçağ duvar resimlerindeki pigmentlerin belirlenmesi için yapılan birçok çalışmada bu teknik kullanılmıştır. El yazmalarındaki pigment yapıları ve bozulmalar tanımlanarak, bu konuda birçok yayın yapılmıştır. Çin el yazmalarındaki cinnibarın tanımlanması, Latin ve Alman el yazmalarında bulunan vermilion, azurit, malahit ve beyaz kurşunun belirlenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmıştır.⁶

⁵ Ambers, Freestone, 2005; s.3.

⁶ L. L. Andrew Lyon, Christine D. Keating, Audrey P. Fox, Bonnie E. Baker, Lin He, Sheila R. Nicewarner, Shawn P. Mulvaney, Michael J. Natan, (1998): "Raman Spectroscopy", *Analytical Chemistry*, Cilt: 70, Sayı: 12, s.347.

Çalışma kapsamı içerisinde ele alınan ve arkeolojik eserler üzerinde uygulamalarını gerçekleştirdiğimiz X-ışını floresans (XRF) tekniği de dünya genelinde arkeolojik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teknik, toz ve sıvı maddelerin hem nitel hem de nicel elemental analizi için geniş ölçüde kullanılabilen bir tekniktir. Periyodik tablodaki çoğu element için hızlı bir tespit imkanı sunar ve X-ışını uyarımının ardından örnekten yayılan X-ışını floresansının saptanmasına dayanır. Bununla birlikte, yıkıcı numune hazırlama ve tipik olarak büyük miktarda numune gerektiren, geleneksel bir makro tekniktir.⁷ . Ancak taşınabilir XRF cihazları ile birlikte bu durum da aşılmıştır. X-ışını uyarımı, milimetrik/mikrometrik boyuttaki birçok örneğin içine nüfuz ederek, nesneler üzerinden kimyasal veri alınması için kolaylık sağlar.

Uğurlu-Zeytinlik Höyük buluntuları üzerinde uygulamalarını gerçekleştirmiş olduğumuz Raman spektroskopisi ve X-ışını floresans spektrometreleri üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar, bu tekniklerin kullanım kolaylığı ve hassasiyetini geliştirmiştir. Dolayısıyla da birçok alanda olduğu gibi arkeoloji alanındaki çalışmalarda da geniş bir kullanım alanı bulan bu analitik teknikler, çalışmamız içerisinde detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Bununla birlikte, yerleşmedeki kazılar sırasında ele geçen buluntular ve Gökçeada genelinde yaptığımız yüzey araştırmalardan elde ettiğimiz toplam 55 örnek Raman spektroskopisi, X-ışını floresans ve yardımcı bir teknik olarak da Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz çalışmalarından, hammadde kaynaklarının belirlenmesi ve kaynakların ada genelindeki dağılımlarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda çalışmamızın bölümleri ana hatlarıyla aşağıdaki gibi özetlenebilir.

2. Bölüm: Bu bölümde X-ışınları floresans tekniği ve Raman spektroskopisinin teorik bilgileri anlatılacaktır. X-ışınları ve Raman spektroskopisinin oluşum mekanizmalarına ilişkin bilgiler, bu tekniklerin ayrıntılı bir şekilde anlaşılabilmesi amacıyla ele alınacaktır.

⁷ Simon Fitzgerald, (2008): “Non-Destructive Micro-Analysis of Historical Artefacts Using Micro-XRF”, *Archeometriai Műhely*, Cilt: 3, s.75.

3. Bölüm: Bu bölümde Raman spektroskopisi ve X-ışını floresans tekniklerinin arkeolojik malzemeler üzerindeki uygulamaları anlatılacaktır. Bu iki tekniğin analitik avantaj ve dezavantajları üzerinde durularak, farklı arkeolojik malzeme türleri üzerinde nasıl kullanıldığı ve bu kullanımdan ne gibi sonuçlar elde edilebileceğine odaklanılacaktır. Boyalar, seramikler, taşlar vb. arkeolojik malzeme türleri alt başlıklar altında ayrı ayrı ele alınarak, tekniklerin bu malzemeler üzerindeki uygulama yetenekleri incelenecektir. Ayrıca arkeolojik çalışmalarda sıklıkla kullanılmakta olan taşınabilir Raman spektroskopisi ve XRF spektrometrelerinin kullanımı ve analitik özellikleri bu bölüm dahilinde anlatılacaktır.

4. Bölüm: Yapmış olduğumuz arkeometrik incelemelerin detayları bu bölümde anlatılacaktır. Çalışma bölgemizin coğrafi sınırlarını oluşturan Gökçeada'nın coğrafi ve jeolojik oluşumuyla birlikte, Uğurlu-Zeytinlik Höyük'te yapılan çalışmalardan elde edilen arkeolojik bilgiler, incelemeye alınan arkeolojik malzemeler, çalışmamız kapsamında belirlenmiş olan hammadde kaynakları, analitik çalışmalarda kullanılan teknikler ve analizi yapılan malzemelerle ilgili analitik çalışmaların verileri bu bölümde anlatılacaktır.

Sonuç ve değerlendirme bölümünde ise amacımız doğrultusunda saptamış olduğumuz bulgular değerlendirilecektir. Bu bulgular, X-ışınları floresans (XRF) ve Raman spektroskopisi tekniklerinin arkeolojik malzemeler üzerindeki kullanımının açılım ve kısıtlamaları üzerine odaklanmakla birlikte, aynı zamanda Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde yaşamış olan prehistorik topluluğun yararlanmış olduğu hammadde kaynaklarının tespit edilmesi üzerinde durulacaktır.

1.1. Amaç ve Önem

Bu çalışmada, X-ışınları floresans ve Raman spektroskopisi tekniklerinin, Uğurlu-Zeytinlik Yerleşimi buluntuları üzerindeki analitik çalışmalarda kullanılmasının yanı sıra, arkeolojik çalışmalarda nasıl ve ne şekilde kullanıldığı üzerinde durulması amaçlanmıştır. Her iki yöntemde Türkiye'de arkeolojik

Çalışmalarda kullanılmış ve bu konuda bazı yayınlar da yapılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar genellikle, yöntemin teorik olarak anlatılması ve elde edilen verilerin yorumlanması şeklinde olmuştur. Her bir nesne farklı özelliklere sahiptir ve daha sağlıklı analitik veriler elde edilebilmesi için incelemeye alınan nesnenin özellikleri dikkate alınarak, uygun olan inceleme şekli ve yöntemi uygulanmalıdır. Amaç doğrultusunda, bu iki yöntemin kullanımı, belirli arkeolojik buluntu türleri (taşlar, boyalar, seramikler vb.) zerinden hareketle, ayrı başlıklar altında incelenmiştir. Bununla birlikte, alışmamızda Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminin çeşitli katmanlarından elde etmiş olduğumuz arkeolojik kalıntıların Raman spektroskopisi, XRF ve EDX teknikleri kullanılarak arkeometrik incelemelerinin yapılması amaçlanmıştır. Analitik incelemelerde kullanmış olduğumuz bu teknikler bize, üzerinde uygulama gerçekleştirilen örneklerle ilgili bir takım spektral ve kimyasal veriler sunmaktadır. Yerleşimden ve tespit edilen jeolojik kaynaklardan alınan örnekler üzerinden elde edilmiş olan bu verilerin karşılaştırılması yoluyla, hammadde kaynakları tespit edilmeye çalışılacaktır.

Çalışmamızda, Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde bulunmuş olan arkeolojik malzemelerin jeolojik kaynakları tespit edilerek, burada yaşayan prehistorik topluluğun ekonomik ve sosyal yapısı, teknolojik bilgi düzeyleri, kullanmış oldukları jeolojik kaynakların coğrafi dağılımı ve evre kültürler ile olan ilişkilerine dair nesnel veriler üzerinden hareketle değerlendirmelerde bulunulmasına odaklanılmıştır. Analitik incelemeler sonucu arkeolojik malzemeler üzerinden elde etmiş olduğumuz veriler, daha sağlıklı bir değerlendirmede bulunulmasına yönelik olarak bize yardımcı olacaktır. Bir diğer amacımızsa, özellikle son yıllarda arkeolojik çalışmalarda sıklıkla kullanılmakta olan Raman spektroskopisi ve X-ışını floresans tekniklerinin arkeolojik nesneler üzerinde kullanım özelliklerine yönelik olarak sağlamış oldukları avantajların ve sınırlamalarının incelenmesi olmuştur. Bu bağlamda, şimdiye kadar bu tekniklerin kullanılarak yapılmış olan arkeometrik çalışmalardan ve tekniklerin çalışma prensibiyle ilgili metodolojik çalışmalardan yararlanılarak, tekniklerin analitik özellikleri ele alınmıştır. Bu iki analitik tekniğin, arkeometrik çalışmalara yönelik kullanımı hakkında detaylı bir inceleme yapma

amacımız, bu konuda ülkemizde yapılmış olan yayınların arkeolojik çalışmalar bağlamında yeterince açıklayıcı olmayışından kaynaklanmaktadır.

1.2. Kapsam

Çalışmanın kapsamını, Raman spektroskopisi ile X-ışınları floresans (XRF) yöntemlerinin hem teorik olarak ele alınması hem de bu yöntemlerin arkeolojik eserler üzerinde kullanımı oluşturmaktadır. Ayrıca, Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde yapılan kazı çalışmalarında, yerleşimin çeşitli evrelerinde bulunmuş olan taş alet örnekleri, mermer örnekleri, malahit boncuk örneği, sıva ve boya örnekleriyle, Gökçeada çevresinde tespit edilen kaynaklardan alınan kil, aşı boyası ve malahit örnekleri, Raman spektroskopisi ve X-ışınları floresans (XRF) yöntemlerinin yanı sıra, yardımcı bir yöntem olarak Enerji Dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDX) kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analitik çalışmalar sonucu sağlanan veriler, çalışma içerisinde değerlendirilmiştir.

1.3. Araştırma Yöntemi

Bu çalışmada kullanılan yöntemler, yurt içi ve yurt dışında yayınlanan kitap, makale, tez, dergi, rapor vb. yayınların taranması ve incelenmesi ile birlikte, kazı çalışmaları, Gökçeada genelinde yapılan yüzey incelemeleri ve laboratuvar çalışmalarıdır.

Çalışma verilerinin elde edilmesi, konuya ilişkin kitaplar, makaleler, yazılar, ulusal ya da uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından çıkartılan dergi, yayın ya da konuya ilişkin bilimsel araştırmaların taranması ve incelenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, kazı çalışmalarından ve yüzey incelemelerinden, analiz çalışmaları için alınan örnekler ile bu örnekler üzerinde yapılan analitik çalışmaların sonuçları, araştırmamız kapsamındaki verileri oluşturmaktadır.

Analitik veriler, konfokal Raman mikroskobu, dalga boyu kırınımlı X-ışını Floresans (WDXRF) spektrometresi, taşınabilir X-ışını Floresans spektrometreleri ve EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Taşınabilir XRF cihazı ile analiz edilen taş alet örnekleri ve mermer örnekleri verilerinin oluşturulmasında, Bruker tarafından geliştirilen S1PXRFTM programı kullanılmıştır. Temel Bileşen Analizi (PCA) uygulaması ile birlikte Hiyerarşik Küme Analizi, taş alet ve mermer örneklerinin XRF yöntemi ile elde edilmiş verilerin düzenlenmesinde kullanılmıştır.

1.4. İlgili Çalışmalar

Raman spektroskopisi ve XRF teknikleri, dünyanın birçok yerinde ve Türkiye’de yürütülen arkeolojik çalışmalarda kullanılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları bu bölümde özetlenmeye çalışılmıştır.

Gilliane F. Monnier ve arkadaşları, Suriye’nin El Kowm havzasında yer alan Paleolitik Hummal yerleşimde bulunmuş taş aletlerin yüzeyinde, korunmuş mikro kalıntıların morfolojik tanımlaması için, diğer analitik teknikler ile birlikte (SEM-EDS, FTIR-M, XRD vb.) konfokal Raman mikroskopisi tekniği kullanılmıştır.⁸

Fransa’nın Quercy Bölgesi’ndeki Les Fieux, Les Merveilles ve Pergouset mağaralarının duvarlarındaki Paleolitik Çağ’dan kalma resimler üzerinde yapılan çalışmalarda Raman Mikroskobu kullanılmıştır. Kaya resimlerindeki pigmentlerin belirlenmesi için yapılan çalışma ile birlikte, Raman spektroskopisi tekniği ilk kez Prehistorik kaya sanatı tanımlamasında kullanılmıştır.⁹

H. G. M. Edwards ve meslektaşları, Brazilya Santa Catarina’da 3000 yıllık bir mezarda bulunan insan kemikleri üzerindeki kırmızı pigmentleri, Raman

⁸ Gilliane F. Monnier, Thomas C. Hauck, Joshua M. Feinberg, Bing Luo, Jean-Marie Le Tensorer, Heba al Sakhel, (2013). “A Multi-Analytical Methodology of Lithic Residue Analysis Applied to Paleolithic Tools from Hummal, Syria”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 40, Sayı: 10, s.3722-3739.

⁹ D. C. Smith, M. Bouchard, M. Lorblanchet, (1999). “An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S. W. France”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt: 30, Sayı: 4, s.347–354.

spektroskopisi ile incelemişlerdir.¹⁰ Bu çalışma, yöntemin insan kemikleri üzerinde uygulandığı ilk çalışmalardan birisidir. Çalışma sonucunda kemikler üzerinde ki pigment kalıntılarının kırmızı aşı boyası olduğu anlaşılmıştır.

Raman spektroskopisi tekniği, obsidyen eserler üzerinde de kullanılmıştır. Victoria Müzesi koleksiyonunda yer alan, obsidyen eserlerin incelenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada, obsidyen araçların elde edildiği jeolojik kaynakların belirlenmesi ve araçlar üzerindeki mikro kalıntıların belirlenmesi gibi konulara odaklanılmıştır.¹¹

Etiyopya'nın Doğu Hararghe bölgesinde bulunan Gode Roriso kaya sığınağındaki kaya sanatı resimlerinin pigment tanımlama çalışması, Hugo Gomes ve meslektaşları tarafından micro-Raman spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.¹²

Türkiye’de Burçin Erdoğan ve Aydın Ulubey tarafından yapılan bazı çalışmalarda Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Kalkolitik Batı Çatalhöyük'te yapılan kazı çalışmaları sırasında ortaya çıkartılan özel bir binanın zemin ve duvarlarında kırmızı bir renk kullanılmıştır. Bu boya kalıntılarının analizi Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, binanın duvarları ve zemininde kullanılmış olan boyanın doğal aşı boyası (okr) olduğu anlaşılmıştır.¹³ Edirne'nin Süloğlu ilçesi yakınlarında keşfedilen ve Geç Neolitik döneme tarihlendirilen Yağcılı yerleşimindeki araştırmalarda bulunmuş iki cilalı taş

¹⁰ H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, D. L. A. de Faria, A. M. F. Monteiro, M. C. Afonso, P. De Blasis, S. Eggers, (2001): “Raman Spectroscopic Study of 3000-Year-Old Human Skeletal Remains from a Sambaqui, Santa Catarina”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt: 32, Sayı: 1, s.19.

¹¹ Elizabeth A. Carter, Sarah J. Kelloway, Nina Kononenko, Robin Torrence, (2012). “Raman Spectroscopic Studies of Obsidian”, Howell Edwards, Peter Vandenabeele (eds), *Analytical Archaeometry: Selected Topics*, The Royal Society of Chemistry, s.323-350.

¹² Hugo Gomes, Pierluigi Rosina, Parviz Holakoei, Tadele Solomon, Carmela Vaccaro, (2013): “Identification of Pigments Used in Rock Art Paintings in Gode Roriso-Ethiopia Using Micro-Raman Spectroscopy”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 40, Sayı: 11, s. 4073.

¹³ Burçin Erdoğan, Aydın Ulubey (2011): “Colour Symbolism in The Prehistoric Architecture of Central Anatolia And Raman Spectroscopic Investigation of Red Ochre in Chalcolithic Çatalhöyük”, *Oxford Journal of Archaeology*, Cilt: 30, Sayı: 1, s.1-11.

balta, yine B. Erdoğu ve A. Ulubey tarafından, konfokal Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.¹⁴

Marmara Gölü çevresindeki İlk ve Orta Tunç Çağı yerleşimlerinde ele geçen cilalı taş baltalar üzerinde, baltaların hammaddesinin anlaşılması için yapılan bir çalışmada, Konfokal Lazer Raman spektroskopisi, Fourier Transform-Infrared (FTIR) spektroskopisi ile birlikte kullanılmıştır.¹⁵

Gilles Gauthier ve arkadaşları, Kanada Quebec'in Gaspé Yarımadası bölgesi ile St. Lawrence'de ki Touladi ve La Marte prehistorik taş ocaklarında, bölgesel çört eserlerin kökenini tespit etmek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, Enerji Dağılımlı XRF tekniği kullanmışlardır.¹⁶

John K. Millhauser ve meslektaşları ise, Meksika Xaltocan'da Aztek İmparatorluğunun düşüş ve yükseliş dönemleri ile ilk İspanyol kolonileri dönemlerine yayılan arkeolojik obsidyen örneklerini, jeolojik kaynakların belirlenmesi amacıyla XRF tekniği kullanılarak analiz etmişlerdir.¹⁷

Hindistan Tamilnadu'da farklı türde arkeolojik çanak-çömlek örneklerinin incelenmesinde Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans (EDXRF) tekniği kullanılmıştır. R. Ravisankar ve meslektaşları tarafından yapılan bu çalışmada, farklı üretim yöntemleri ve kullanılan ham madde yapılarının anlaşılması amaçlanmıştır.¹⁸

Portekiz'in Esperança bölgesindeki Abrigo dos Gaivões ve Igreja dos Mouros mağaralarında bulunan prehistorik kaya resmi pigmentlerinin elemental bileşimleri,

¹⁴ Burçin Erdoğu, Aydın Ulubey, (2013). "Application of Raman Spectroscopy to the Investigation of Two Polished Stone Axes in the Edirne Region of Turkish Thrace", Ş. Dönmez (ed.), *Sümer Atasoy Armağanı*, Hel Yayıncılık, İstanbul, s.151-156.

¹⁵ Thomas Zimmermann, Arun Banerjee, Joachim Huth, (2003). "Frühe Steinwerkzeuge Aus Anatolien Archäologische und Mineralogische Untersuchungen", *Archäologisches Korrespondenzblatt* 33: 57-74.

¹⁶ Gilles Gauthier, Adrian L. Burke, Mathieu Leclerc, (2012): "Assessing XRF for The Geochemical Characterization of Radiolarian Chert Artifacts from Northeastern North", *America, Journal of Archaeological Science*, Cilt: 39, s. 2436.

¹⁷ John K. Millhauser, Enrique Rodríguez-Alegria, Michael D. Glascock, (2011): "Testing The Accuracy of Portable X-ray Fluorescence to Study Aztec and Colonial Obsidian Supply at Xaltocan, Mexico", *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 38, s.3141.

¹⁸ R. Ravisankar, A. Chandrasekaran, S. Kirubac, Y. Raghud, M. V. R. Prasade, K. K. Satpathy, C. Maheswaran, (2011): "Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis of Some Ancient Potteries of Tamilnadu", *Archives of Applied Science Research*, Cilt: 3, Sayı: 1, s.289.

taşınabilir enerji dağılımlı X-ışını floresans (pXRF) tekniği kullanılarak incelenmiştir.¹⁹

Malezya Ulu Kelantan'daki Prehistorik Peraling ve Cha Mağaralarında bulunan, Neolitik Döneme ait çanak çömlek parçalarının minerolojik ve elemental bileşiminin tanımlanması amacıyla X-ışını floresans tekniği (XRF), X-ışını Kırınımı (XRD) tekniği ile birlikte kullanılmıştır.²⁰

XRF tekniği Türkiye’de de birçok çalışmada kullanılmıştır. Çatalhöyük’te yapılan bir çalışmada, boyalı bir insan kafatası üzerindeki boya kalıntılarının analizi taşınabilir XRF (pXRF) tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda, kafatası üzerindeki pigmentin demir bazlı aşı boyası (okr) olduğu anlaşılmıştır. Yine aynı çalışmada, 1960’lı yıllardaki kazılarda ortaya çıkartılan başka bir kafatası üzerindeki kırmızı boya kalıntıları aynı yöntemle incelenmiş ve bunun da cinnibar olduğu anlaşılmıştır.²¹

Marina Milic, Orta Anadolu, Ege ve Orta Avrupa’da bulunan obsidiyen kaynakları ve bunların dağılım alanlarında bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada analitik verilerin elde edilmesi için kullanılan teknik taşınabilir X-ışını Floresans (pXRF) olmuştur.²²

Carter ve arkadaşları, MÖ 11. bin yılın sonları ve 10. binyılın başlarındaki ‘Neolitikleşme’ sürecinde, Güneydoğu Anadolu ve Yakınoğu popülasyonları arasındaki etkileşim ağını belirlemek için, obsidiyen kaynaklarının kullanımı üzerine

¹⁹ M. J. Nuevo, A. Martín Sánchez, C. Oliveira, J. de Oliveira, (2011), “In Situ Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments from the ‘Abrigo dos Gaivões’ and ‘Igreja dos Mouros’ Caves (Portugal)”, *X-Ray Spectrometry*, Cilt: 41, Sayı: 1, s.1-5.

²⁰ Zuliskandar Ramli, Nik Hassan Shuhaimi Nik Abdul Rahman, Adnan Jusoh, Yunus Sauman, (2011). “X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescent Analyses of Prehistoric Pottery Shards from Ulu Kelantan”, *American Journal of Applied Sciences*, Cilt: 8, Sayı: 12, s. 1337-1342.

²¹ T. Carter, (2009). Elemental Characterization of Neolithic Artefacts Using Portable X-Ray Fluorescence, http://www.catalhoyuk.com/downloads/Archive_Report_2009.pdf. (16.10.2015).

²² Marina Milić. (2014). “PXRF Characterisation of Obsidian From Central Anatolia, The Aegean and Central Europe”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 41, s. 285-296.

çalışmışlardır. Bu çalışmada, Körtik Tepe yerleşiminden elde edilen 120 obsidyen örneği üzerinde Enerji dağılımlı X-Işını floresans tekniği (EDXRF) kullanılmıştır.²³

Çatalhöyük'ün Neolitik tabakalarında bulunan çört örneklerinin kaynaklarının belirlenmesi için yapılan çalışmada Enerji Dağılımlı X-ışını (EDXRF) floresans tekniği kullanılmıştır.²⁴

Carter ve arkadaşları, Çatalhöyük'ün Çanak Çömlekli Neolitik dönemin başlarına tarihlenen tabakalarında ele geçen obsidyen aletler üzerinde yaptıkları bir çalışmada, enerji dağılımlı X-ışını floresans (EDXRF) tekniği kullanmışlardır.²⁵

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Hüseyin Demir tarafından, Urfa-Teleilat Kazısından ele geçen Demir ve Neolitik Çağlara ait çanak-çömlek buluntularının XRF tekniği kullanılarak incelenmesine yönelik bir yüksek lisans tezi çalışması yapılmıştır.²⁶ Yine Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Tuğba Doru tarafından yapılmış olan bir başka yüksek lisans tezi çalışmasında, Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler kazılarında ele geçen Ortaçağ'a ait seramiklerin incelenmesinde XRF tekniği kullanılmıştır.²⁷

²³ Tristan Carter, Sarah Grant, Metin Kartal, Aytaç Coşkun, Vecihi Özkaya, (2013). “Networks and Neolithisation: Sourcing Obsidian from Körtik Tepe (SE Anatolia)”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 40, Sayı: 1, s.556-569.

²⁴ Adam Joseph Nazaroff, Adnan Baysal, Yahya Çiftçi, (2013). “The Importance of Chert in Central Anatolia: Lessons from the Neolithic Assemblage at Çatalhöyük, Turkey”, *Geoarchaeology: An International Journal*, Cilt: 28, Sayı: 4, s.340–362.

²⁵ Tristan Carter, Stephan Dubernet, Rachel King, François-Xavier Le Bourdonnec, Marina Milić, Gerard Poupeau, M. Steven Shackley, (2008). “Eastern Anatolian obsidians at Çatalhöyük and the Reconfiguration of Regional Interaction in the Early Ceramic Neolithic”, *Antiquity*, Cilt: 82, Sayı: 318, s. 900-909.

²⁶ Hüseyin Demir, (2007): *Urfa-Teleilat Kazısından Ele Geçen Demir ve Neolitik Çağlara Ait Arkeolojik Çanak-Çömlek Buluntularının XRF Tekniği İle İncelenmesi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s. 2-3.

²⁷ Tuğba Doru, (2007): *Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler Kazılarında Ele Geçen Ortaçağ'a Ait Seramiklerin XRF İle Araştırılması*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s.3-4.

2. ANALİTİK TEKNİKLER

2.1. X-Işınlari Floresans (XRF) Tekniği

Wilhelm Röntgen 1895 yılında, katot ışını tüpünün yakınına getirilen baryum tuzlarının ışıdığını gözlemlemiş ve madde üzerine düşen hızlı elektronların bilinmeyen tabiatlı, oldukça girici ışınım lar meydana getirdiğini keşfederek bunlara “X-ışını” adını vermiştir. Röntgen, X-ışınlarının şeffaf olmayan maddelerden kolayca geçerek, doğru çizgiler boyunca ilerlediğini, elektrik ve manyetik alandan etkilenmediğı için de yüksüz olduğunu ifade etmiştir. Dönemin diğ er bilim adamları da konuya kayıtsız kalmayarak çalışmalar yürütmüşlerdir. Haga ve Wind, 1899’da yaptıkları çalışmalar sonucu bu ışınların dalga karakterinde olduklarını ve karakteristik X-ışınlarının dalga boylarının ise $\lambda \sim 10^{-7}$ cm olduğunu hesaplamışlardır. 20. yy’ın başlarına gelindiğinde ise yeni gelişmeler yaşanmıştır. 1906 yılında X-ışınlarının farklı maddelerden saçılarak polarize olabildiklerini ve enine dalga oldukları Barkla tarafından keşfedilmiştir. Yapılan tüm çalışmaların sonucunda X-ışınlarının, dalga boyunun çok küçük olması dışında, görünür ışık ile aynı karakterde olduğu keşfedilmiş ve bunlarında elektromanyetik ışınım olduğu ortaya konulmuştur. X-ışınlarının tüm bu özellikleri bilinmeden önce de Thomson, x-ışınlarının elektromanyetik ışınım olduğunu ve bunların elektronların katot ışını tüpünün duvarına çarpması sonucu ivmelenmesiyle oluştuğunu söyleyerek izah etmiştir.²⁸

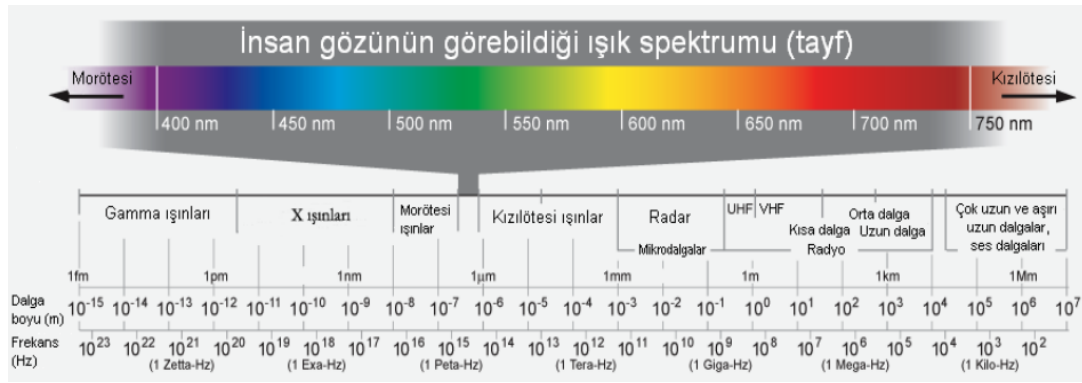
Sonraki yıllarda takip eden çalışmalar, X-ışınlarının dalga özelliğı dışında parçacık özelliğı de olduğu anlaşılmıştır. Yansıma, kırılma, kırınım, kutuplanma (polarizasyon) ve koherent saçılma gibi keşifler X-ışınlarının dalga özelliğini, fotoelektrik soğurulma, inkoherent saçılma ve sintilasyon meydana getirme de parçacık özelliğini ortaya koymuştur.²⁹

²⁸ Yusuf Şahin, Yakup Kurucu, (2005): *Atom Fiziğı*, Pegem Akademi Yayıncılık, Ankara, S. 317.

²⁹ Şahin, Kurucu, 2005: s. 317.

2.1.1. X-Işınları ve Genel Özellikleri

Atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ya da yüksek enerji yüklü elektronların yavaşlatılması ile oluşan 10^{-5} -100 Å dalga boyu aralığındaki radyasyon X-ışını olarak ifade edilmektedir. Dalga veya parçacık yapısındaki enerji olarak tanımlanan radyasyon, kaynağı tarafından uzay boşluğunda her yöne doğrusal olarak yayınlanır. Şekil 1'de X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri gösterilmiştir.³⁰



Şekil 1: X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri

Elektronlara, fotonlar tarafından enerji aktarılması fotoelektrik olay ile görülmektedir. Bunun tam karşılığı olan bir şekilde, hareket eden bir elektronun kinetik enerjisinin bir kısmının ya da tamamının fotona dönüştürülmesi ile X-ışınlarının oluşum mekanizması elde edilmiş olur.³¹

X-ışınlar elektromanyetik ışımadan dolayı çift karakterlidir. Dalga ve tanecik özellikleri göstermektedirler. Tanecik özellikleri, fotoelektrik, Compton saçılması ve gaz iyonizasyonu, dalga özellikleri ise, hız, polarizasyon ve Koherent saçılma. X-

³⁰ Nurseda Ergün, (2006): *Adana-Yüceören, Urfa-Teleilat ve Sivas-Ziyaretsuyu Kazılarında Ele Geçen Helenistik Döneme Ait Arkeolojik Buluntuların XRF Tekniği İle Değerlendirilmesi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s.4.

³¹ Demir, 2007: s.4.

ışınları, kaynaktan çıkmasından itibaren, her hangi bir etki altında kalmadan ve sapmadan yayılırlar. Bu durum, x-ışınlarının yüklü tanecik özelliği olmadığını göstermektedir. Yüklü taneciklerden oluşan elektromanyetik radyasyona ise “foton” denilmektedir.³²

Genel Özellikler	Etkileşme sonucu maddeden çıkan tanecik
Sürekli spektrum verir. Çizgi spektrum verir. Işık hızı ile yayılır. Doğrular halinde yayılır. Elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler.	İyon Fotoelektron Auger elektronu Geri tepme elektronu Elektron pozitron çifti
Yapabileceği fiziksel olaylar	X-ışını soğurmasının kalıcı sonuçları
Transmisyon Kırılma Yansıma Polarizasyon Koherent saçılma İnkoherent saçılma Fotoelektrik olay	Radyasyon tahribatı Sıcaklık artması Fotoelektrik iyonizasyon Genetik değişme Hücrenin ölümü

Tablo 1: X-ışınlarının genel özellikleri ve madde etkileşmesi.

³² Fatma Nur Tuzluca, *Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş 2007, s.3

2.1.2. X-Işınlarnnın Optik Özellikleri

X-ışınları için optik geometri oldukça basit bir durum göstermektedir. Bunun nedeni, bu ışıkların homojen ya da homojen olmayan ortamlarda her zaman, ışığın boşluktaki hızına çok yakın bir hızda yayılmalarıdır. X-ışınlarının maruz kaldığı kırılma ihmale yol açabilecek kadar azdır. Bu nedenle, bu ışınları mercek yardımıyla odaklamak muhtemel değildir. Buna karşın X-ışınlarının tam yansıma özelliklerinden yararlanılarak bir X-ışını mikroskobu yapılabilmektedir. Ancak, bu cihazın kullanımı oldukça zahmetli bir durum sergiler. Tam yansımanın gerçekleşmesi için X-ışınlarının, parlak yüzeyler üzerine oldukça yatay bir açıyla düşmesi gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak kullanılan aynaların meridyen kesitleri elips şeklindedir.³³

2.1.3. X-Işınlarnnın Oluşumu

X-ışınları, doğal X-ışınları ve yapay X-ışınları olmak üzere iki temel şekilde oluşmaktadır. Bunlar ‘Doğal X-ışınları’ ve ‘Yapay X-ışınları’ olarak tanımlanır.

1. Doğal X-ışınları; Atom çekirdeği tarafından K enerji seviyesindeki elektron yakalanması, α bozunumu, iç dönüşümü ve β bozunumu olaylarıyla ortaya çıkmaktadır.³⁴

2. Yapay X-ışınları: Maddenin, elektron, proton, parçacıkları ve iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklar, X-ışını tüpü veya uygun olan başka bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesi sonucu meydana gelmektedir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden ‘karakteristik X-ışınları’, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de ‘sürekli X-ışınları’ elde edilmektedir.³⁵

³³ Hamdi Bütün,(2007): *Fe_xZn_{1-x} İnce Filmlerinde K β /K α Şiddet Oranının Ölçülmesi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, s.14.

³⁴ Ergün, 2006: s.5-6.

³⁵ Bütün, 2007: s.15.

2.1.3.1. Sürekli X-Işınları

X-ışınları çizgi spektrumu, bir x-ışını tüpünde katottan çıkan elektronların anot atomlarının elektronlarına enerji transfer ettikleri sırada oluşmaktadır. Ancak gelen atomların maruz kaldığı tek olay bu değildir. Başka bir olay da hedef çekirdeklerin Coulomb alanında saçılmaya uğramalarıdır. Bu tür Coulomb etkileşmesi saçılmalarının sadece birinden bile gelen elektron, büyük ivmelenmelere maruz kalarak, büyük açılar ile saçılabilir. Çekirdeğin elektrona oranla büyük kütleli olması nedeniyle önem arz edecek seviyede bir geri tepme olmayacağından, elektronlar çekirdeğe enerji transferinde bulunmazlar. Ancak bazı durumlarda elektromanyetik ışıma yaparak enerji kaybedebilirler. Bu tür ışımaya frenleme ışıma ya da Breamstrahlung ışıması da denilmektedir.³⁶

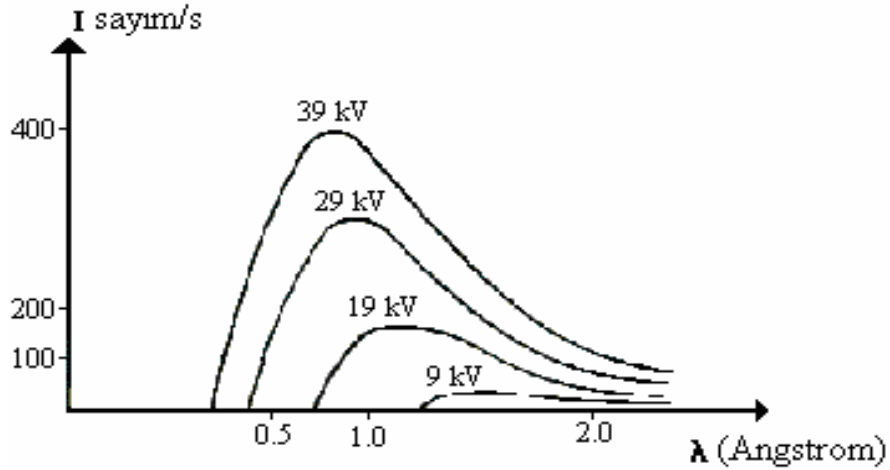
Sürekli X-ışınlarının oluşumu sırasında, hedefe gelen yüksek hızlı elektron, atomun çekirdeğine yaklaşırken elektronun negatif yükü ile çekirdeğin pozitif yükü etkileşir ve çekirdeğe doğru bir sapma olur. Sapan elektronun hızı dolayısı ile enerjisi azalır ve bu enerji azalması sürekli X-ışını olarak ortaya çıkar. Bu X-ışınların, ‘sürekli X-ışını’ denmesinin nedeni ise, enerji spektrumlarının süreklilik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışıma karşılık gelmektedir. Ve bu nedenledir ki sürekli X-ışınlarına “beyaz X-ışınları” da denilmektedir.³⁷

İvmeli hareket eden yükler, elektromanyetik ışıma bulunurlar ve yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman enerjilerinin yaklaşık % 1’i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Hedefe çarpan elektronlardan çok az bir kısmının enerjilerinin tamamı soğurulur. Soğurulan enerji karakteristik X-ışınları olarak yayılmaktadır. Yayılan elektronlar maksimum frekanslı ya da minimum dalga boylu

³⁶ Şahin, 2005: s.317-318.

³⁷ Tuzluca, 2007: s.3.

ışımalarla sebep olurlar. Enerjisi kademeli olarak X-ışınlarına dönüşenler de sürekli spektrumun diğer dalga boyu ve frekanslarının oluşumunu yol açmaktadır.³⁸



Şekil 2: Sürekli X-ışınları.

2.1.3.2. Karakteristik X-ışınları

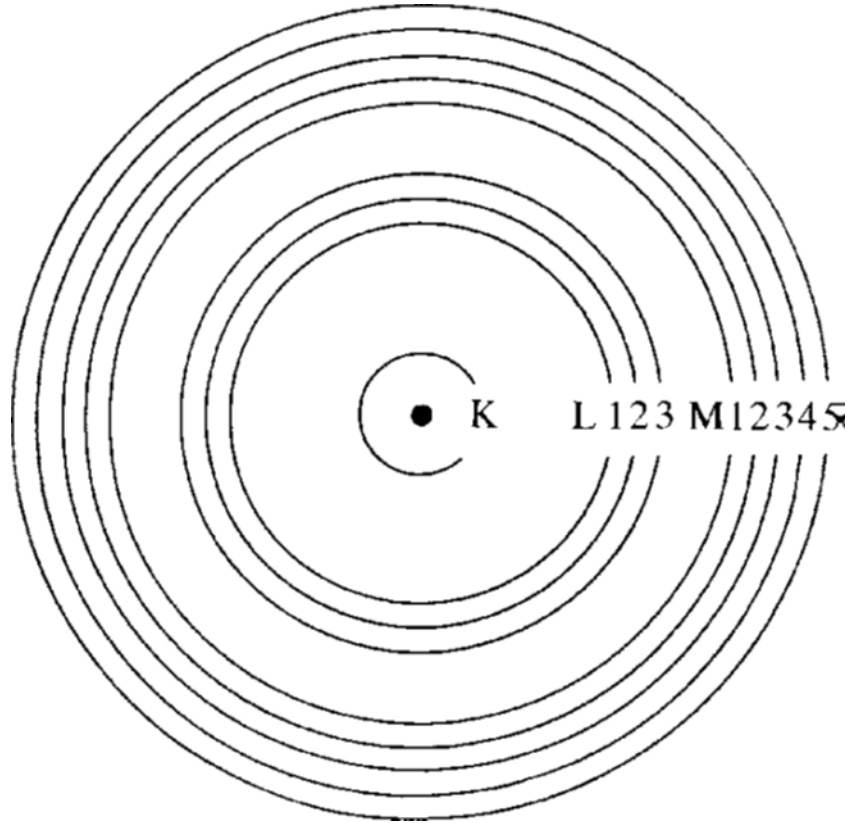
Herhangi bir elementin karakteristik spektrumu, atomun iç yörüngelerinden elektronların koparılmasıyla oluşur. Üst yörünge ile alt yörünge arasında olan geçişlerin her birinde iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar enerjili bir X ısıını fotonu yayınlanır. Bu fotonlara karakteristik X-ışını floresans fotonu denilmektedir.³⁹

Karakteristik X-ışınları, elektron bağlı yörüngeler arasındaki elektron geçişleri ile oluşmakla birlikte, enerjileri öncelikle temel kuantum sayısına göre yönetilir (n). İç yörüngelerde kapalı kabukların belirlenen formu K (n=1), L (n=2), M (n=3), vb'dir (Şekil 3). Çekirdek mesafesi arttıkça enerji azalmaktadır. Atom numarası düşük olan atomlar haricinde, bu kabuklar normalde tamamen dolu dış elektronların yörüngesinde bir çekirdek oluştururlar. Elektron sayıları kabuklardaki açısal ivme ile ilgili diğer kuantum sayıları tarafından belirlenir: K kabuğu

³⁸ Candan Dözen, (2006): *M Tabakası X Işınları Üretim Tesir Kesitlerinin Hesaplanması*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, s.20-21.

³⁹ Bütün, 2007: s.15.

maksimum 2, L kabuğu 8, M kabuğu 18'dir. L kabuğu üç alt gruptan oluşur (L-1, L-2 ve L-3), M ise beş alt kabuktan oluşmaktadır. Atom sayısının artması ile mevcut yörüngeler kademeli olarak dolar, ilk olarak çekirdek çevresi işgal edilir.⁴⁰



Şekil 3: İç atom elektron kabuklarının şematik bir diyagramı; karakteristik X-ışınları, bu kabuklar arasındaki geçişler ile üretilir.

Herhangi bir fotom tarafından atomun K seviyesi uyarılırsa, bu tabakada oluşan boşluk atomun üst L,M,N... tabakalarındaki elektronlar tarafından işgal edilerek doldurulabilir. Eğer bu boşluk atomun L tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulmuş ise ortaya çıkan karakteristik X-ışını $K\alpha$, diğer üst tabakaların elektronları tarafından doldurulursa $K\beta$ karakteristik fotonları oluşur. Bu

⁴⁰ S. J. B. Reed, (2005): *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, New York, 2005, s.12-13.

fotonların saçılmasıyla da K karakteristik fotonları ortaya çıkar. L ve M karakteristik hatları da yine buna benzer bir şekilde elde edilir.⁴¹

Karakteristik x-ışınlarının en kullanışlı özelliği enerji varyasyonları ile atom numarasıdır. Bu bağıntıyı Moseley yasasına göre:

$$E=c_1 (Z - c_2)^2$$

denklemini ile açıklanır. Burada E karakteristik x-ışını enerjisi, Z atom numarası, c₁ ve c₂ belirli bir çizgi tipi için sabitlerdir.⁴²

2.1.3.2.1. Seçim Kuralları

Karakteristik x-ışınlarının tayfinin oluşmasına etki eden geçişler tesadüfen oluşmaz. Bu geçişler elektronik dipol seçim kurallarına göre sınırlanmıştır.

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta l = \pm 1 \text{ veya } \Delta j = 0 \text{ dır.}$$

Bunların dışında görülen geçişlere izinsiz geçişler denir.⁴³

2.1.4. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi

Radyasyon, kaynağından çıktığı andan itibaren her yöne yayılan, karakteristik olarak tanımlanan, dalga ve parçacık özelliğini sahip bir enerji olarak bilinmektedir. Paralel bir X-ışını demeti, hedeflenen bir madde üzerine yönlendirildiğinde, hedef maddenin içinden geçerek, maddenin yapısındaki atomlar ile etkileşime girer. Bu

⁴¹ Demir, 2007: s.10.

⁴² Wisconsin NORAN Instruments Middleton, (1999): *Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis - An Introduction*, <http://cime.epfl.ch/webdav/site/cime2/shared/Files/Teaching/EDX/Introduction%20to%20EDS.pdf>, (24.09.2015), s.10.

⁴³ Dözen, 2006: s.24.

sonucunda bir takım saçılmalar meydana gelir. Fotoelektrik olay, Compton saçılması, Rayleigh saçılması ve Çift oluşum bu etkileşimin önemli sonuçlarındandır. X-ışınları madde ile etkileşimi sırasındaki fotoelektrik, Compton ve çift oluşum olaylarında enerji kaybeder.⁴⁴

2.1.4.1. Fotoelektrik Olay

X-ışını foton demeti bir emici üzerine düştüğünde, bir takım farklı süreçler oluşabilir. Bu örnekte, monokromatik radyasyon ışın demeti dalga boyu λ_0 , yoğunluğu ise I_0 , kalınlığı x_a ve yoğunluğu ρ_a olan bir emici üzerine düşer. Her X-ışını fotonunun kaderi aşağıda anlatılacak işlemler tarafından yönetilir. Radyasyonun sadece belirli bir kısmı emiciye geçer ve burada absorpsiyon oluşur. Böyle durumlarda iletilen ışının dalga boyu değişmez ve iletilen ışının yoğunluğu şu denklem ile verilir;

$$I(\lambda_0) = (I_0 \exp - (\mu_a \rho_a x_a))$$

burada μ_a kütle zayıflama kat sayısı, λ_0 ise soğurucu dalga boyunu ifade eder.⁴⁵

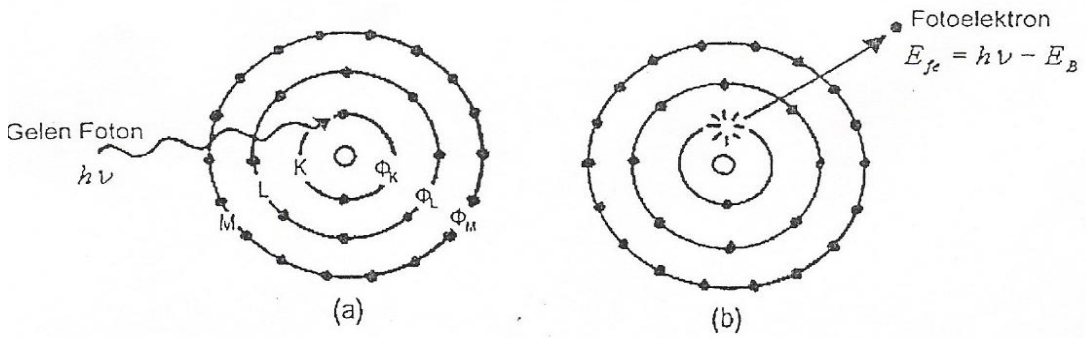
Yukarıda görüldüğü üzere, eşit miktarda foton emilim sürecinde kayba uğrar, bu kaybın en büyük nedeni emilim sürecinde ki fotoelektriksel etkidir. Fotoelektriksel absorpsiyon için genellikle ‘ τ ’ kullanılır, bu atomun enerji seviyelerinin her birinde meydana gelebilir. Böylece toplam fotoelektrik emilim, belirli bir kabuk içinde her bir absorpsiyon tarafından belirlenmiş olacaktır. Kütle zayıflama değeri μ , hem fotoelektriksel etki hem de absorpsiyon dağılımını ifade eder;

$$\mu = f(\tau) + f(\sigma)$$

⁴⁴ Doru, 2007: s.11.

⁴⁵ Ron Jenkins, (2000): “X-ray Techniques: Overview”, R. A. Meyers (ed), *Encyclopedia of Analytical Chemistry-Applications, Theory and Instrumentation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, s. 13273-13274.

Bununla birlikte, $f(\tau)$, $f(\sigma)$ ile karşılaştırıldığında genellikle büyük olur. Fotoelektrik absorpsiyon, farklı bir atomik düzeyde emme oluşturur, bu durum atom numarası ile ilgilidir.⁴⁶ (Şekil 4)



Şekil 4: Fotoelektrik Olay.

2.1.4.2. Saçılma

Soğurucudan geçen x-ışını demetinin şiddetinde azalma olur. Soğurulmanın derecesi fotoazaltma, çift oluşum ve saçılma olaylarına bağlıdır. Saçılma olayı, bir x-ışını fotonunun soğurucu elementin elektronlarından biriyle veya çekirdek ile etkileşime girdiğinde meydana gelir. Eğer çarpışmada bir enerji kaybı olmaz ve gelen ışın ile saçılan ışın arasında faz ilişkisi varsa saçılmaya koherent saçılma (Rayleigh saçılma) denir. X-ışınlarının kırınımı koherent saçılmanın özel bir durumudur. Herhangi bir x-ışını spektrometresinde, kırınım olayı dalga boyu ayırımı için bir metottur. Saçılma olayı sırasında hedef üzerine gelen X-ışını, enerjisinin bir kısmını hedef atomun zayıf bir şekilde bağlanmış elektronlarına ya da serbest atomlarına transfer edebilir. Bu şekilde oluşan saçılmalara da inkoherent saçılma veya Compton saçılması denilmektedir. Compton saçılmasında, saçılan ışının dalga

⁴⁶ Jenkins, 2000: s. 13273-13274.

boyu gelen ışının dalga boyundan daha büyüktür ve iki ışın arasında faz ilişkisi yoktur. Bu nedenle de böyle bir saçılmada girişim olayı söz konusu değildir.⁴⁷

2.1.4.2.1. Rayleigh Saçılması

Rayleigh saçılmasına baktığımızda ise elastik ve koherent bir saçılma olduğu görülür. Madde üzerine düşen X-ışınları, madde elektronlarının gelen X-ışınlarıyla aynı frekansta titreşmesine neden olur. Titreşen elektronlar her yönde ve aynı frekansta X-ışınları yayınlarlar. Ağır elementlerde çok sayıda bulunan ve oldukça güçlü bağlanmış elektronlar, atom numarası arttıkça koherent saçılmada artmaktadır.⁴⁸

2.1.4.2.2. Compton Saçılması

Compton saçılmasına bakıldığında, belli bir enerjiye sahip bir X-ışını fotonu serbest ve durağan bir elektrona çarptığında, enerjisinin bir kısmını elektrona vererek saçılmasına neden olduğu görülür. Fotonda kalan enerji ile ϕ açısı yapan doğrultuda $h\nu'$ enerjisi ile saçılır. Enerjinin ve momentumun korunumu kanununa göre saçılan fotonun enerjisi;

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

ile verilir. E_0 ile E' gelen ve saçılan fotonların enerjileri (keV), m_0c^2 ise elektronun durgun kütle enerjisini ifade etmektedir.⁴⁹

⁴⁷ Şahin, 2005: s.335.

⁴⁸ Doru, 2007: s.13-14.

⁴⁹ Doru, 2007: s.13.

2.5. Soğurma

Bir dalga boyundaki saniye başına foton sayısı X-ışınlarının şiddetini gösterir ve madde içine girdiğinde azalma olur. Bazı fotonlar ise atomların titreşmesine neden olurlar ve bu yolla da X-ışınları enerjisi ısıya dönüşür. Bazı fotonlar ise rastgele yönler saçırlar. Orijinal X-ışınları demetinin şiddeti bu yolla azalır, bu duruma soğurma (absorpsiyon) denir. X-ışınlarının madde tarafından soğurulması aşamasında iki kısım vardır. Birinci kısım fotoelektrik olaya bağlı soğurma, ikincisi ise difüzyona bağlı soğurmadır. Difüzyona bağlı soğurma çok küçük bir soğurmadır ve her iki soğurmada toplam soğurmayı vermektedir.⁵⁰

X-ışınlarının şiddetine bağlı olan değişimi (dI/I), soğurmaya neden olan maddenin kalınlığı ile doğru orantılıdır. Burada ışınım tek dalga boyunda ve örneğin tek renklidir. Maddenin küçük bir kalınlığı (dt) için bağıntı aşağıda görüldüğü gibi ifade edilmektedir.

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

Bu denklemde μ doğrusal soğurma katsayısı, I_0 soğurucu maddeye gelen X-ışını demetinin şiddeti, I soğurucu maddeden geçtikten sonraki X-ışını demetinin şiddeti, t ise soğurucu maddenin kalınlığını ifade etmektedir.⁵¹

2.1.6. X-Işını Floresans Spektrometreleri

X-ışınılı analiz yöntemlerinde spektrometreler, karakteristik çizgi bantlarının ölçülmesi ve örnekten gelen yüksek enerjili ışın demetinin enerjisine göre ayırmayı sağlar. İşlem sırasında kullanılacak olan spektrometrenin, çizgilerin ayrılması için yeterli ayırım gücüne sahip olması gerekmektedir. Bununla birlikte spektrometre, ilgilenilen dalga boyu ve enerji bölgesinde ölçüm yapabilme olanağı sağlamalıdır. Bu nedenle spektrometre seçiminde bazı faktörler dikkate alınmalıdır. Bunlar; ayırma

⁵⁰ Bütün, 2007:s.21.

⁵¹ Bütün,2007: s. 22.

gücü, karakteristik pik, temel sayma seviyesi ve enerji veya dalga boyu aralığı olarak sıralanmaktadır.⁵²

Belirtmiş olduğumuz bu faktörlerin hiç birisi birbirinden bağımsız değildir. Örneğin, ayırma gücünün sabit tutulması, mutlak pik şiddetinin düşmesine neden olmaktadır. Çünkü bir spektrometrenin ayırma gücü, onun çizgileri ayırabilme kabiliyetidir. Ayırma gücü, bir kaynak-detektör mesafesinde kalibre edilmiş kaynaklarla tayin edilebilmektedir.⁵³

X-ışını spektrometreleri üç kısımda incelenmektedir;

1-Dalga boyu ayırmalı spektrometreler (WDXRF)

2-Enerji ayırmalı spektrometreler (EDXRF)

3-Özel spektrometreler.

Dalga boyu ayırmalı spektrometreler ile enerji ayırmalı spektrometreler karşılaştırıldığında, dalga boyu ayırmalı olanların %50 oranında daha hassas oldukları görülmektedir. Dalga boyu ayırmalı spektrometreler, enerji aralığında sadece programlanmış olduğu elementleri ölçebilirken, enerji ayırmalı spektrometreler enerji aralığındaki tüm elementleri ölçebilme yeteneğine sahiptir. Bu spektrometrelerin üçü de, çok yüksek hassasiyetle ve aşırı düşük konsantrasyonlu ya da çok küçük boyutlu numuneler üzerinde çalışabilme olanağı sunmaktadırlar. Dalga boyu ayırımlı spektrometrelerde ayırma gücü, analiz edici kristalin açısal dağılımına ve kolimatör diverjansına bağlıdır. Dalga boyu ayırmalı ve özel spektrometrelerde rezülasyon 10-100 eV aralığındadır. Enerji dağılımlı sistemde ise, 145-200 eV aralığında ve rezülasyon detektör ile detektör amplifikatörüne bağlıdır.⁵⁴

Dalga boyu ayırmalı spektrometrelerde, absorpsiyon ve floresan ölçümleri için ışımının monokromatik olması gerekmektedir. Numune hücresinden çıkan ışımının detektöre ulaşmadan önce monokromatik hale getirilmesi için filtreler ya da

⁵² Ufuk Durmuş, (2009): *Yarıiletken Kristallerinin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Edirne, s.40.

⁵³ Durmuş, 2009: s.40-41.

⁵⁴ Tuzluca, 2007: s.12.

monokromatörler kullanılır. X-ışını analizlerinde kullanılan filtreler, ince metal levhalardan yapılır. Bu nedenle metal seçilirken K kenarının, analizde kullanılan dalga boyu değerinden biraz daha büyük veya küçük olmasına dikkat etmek gerekir. Metal filtrelerin kullanımı iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Birincisinde, istenilen dalga boyunun ayrılması için iki filtre kullanılır. Birinci filtrenin absorpsiyon kenarı, ölçümün yapılacağı dalga boyundan daha uzun bir dalga boyundadır. Ölçüm çoğunlukla, analiz elementinin absorpsiyon kenarının dalga boyu değerinde ya da bu değere yakın dalga boylarında yapılmaktadır. Absorbans ölçümünün birinci filtre ile yapılmasında sonra, absorpsiyon kenarı analiz elementinin absorpsiyon kenarından biraz daha kısa dalga boyunda olan ikinci bir filtre kullanılarak tekrar absorbans ölçümü yapılır. Bu iki filtre ile elde edilmiş olan absorbanslar arasındaki fark, analiz elementinin derişimi ile orantılı olur. İkinci yöntemde ise, tek bir filtrenin iki farklı dalga boyundaki kütle absorpsiyon katsayılarının farklı olmasından yararlanılır. Bu yola, özellikle X-ışınlarının floresansı ve difraksiyonu yöntemlerinde başvurulur.⁵⁵

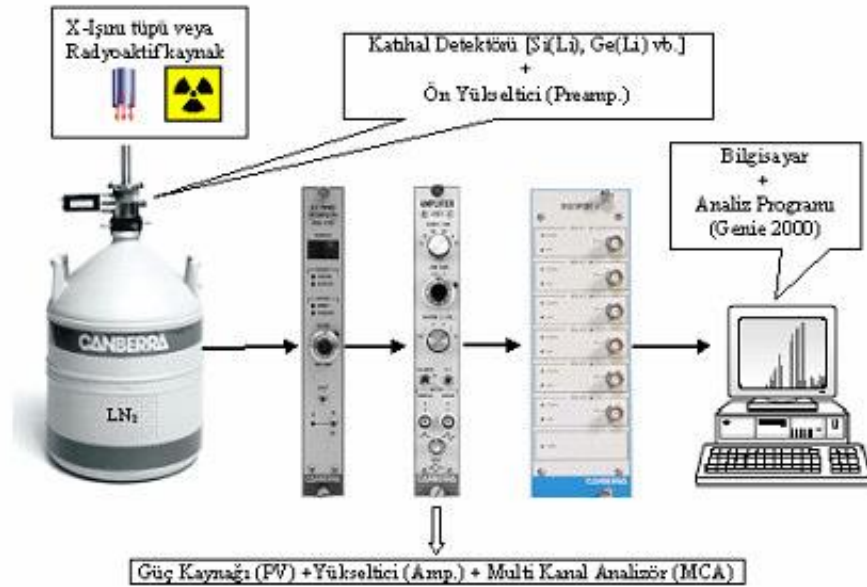
Enerji dağılımlı spektrometre sistemlerinde dedektörler genel olarak, Si (Li) veya Ge (Li) şeklidedir ve uyarıcı kaynak, dedektör ile sayma sistemlerinden oluşur. Veri oluşturmak, pulsları ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılmaktadır. Enerji dağılımlı sistemlerin rezülasyonu yaklaşık olarak detektörlere benzer, bu nedenle sistemde dedektör seçimi oldukça önemli bir konudur. Bu sistemler, dalga boyu ayırmalı sistemlere oranla iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi, numuneden emisyon spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesi, ikincisi ise, mekanik olarak kullanım kolaylığıdır.⁵⁶

X-ışınlarının, monokromatör ile dalga boylarına göre ayrılmasının dışında, aynı amaç doğrultusunda, farklı dalga boylarındaki ışımaya farklı cevaplar üretebilen detektörlerde kullanılmaktadır. Kullanılan bu detektörlerde çıkış gerilimi ya da akımı, detektör üzerine düşen ışımanın enerjisi ve ya frekansı ile orantılıdır. Detektörün çıkış devresine yerleştirilen uygun elektronik kanallar ile monokromatör

⁵⁵ Atilla Yıldız, Ömer Genç, (1993): *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, s.232-233.

⁵⁶ Demir, 2007: s.25-26.

kullanımına gerek kalmadan ayırma yapılabilmektedir. Çok kanallı analizleyici olarak adlandırılan bu düzenek, üzerine düşen ışıma enerjisini 100-1000 gruba ayırabilme yeteneğine sahiptir. Monokromatör yerine, ışımayı frekansın fonksiyonu olarak ayıran detektörlerin kullanıldığı aletlere enerji ayırmalı adı verilir. Bu aletlerin ayırma özelliği, dalga boyu ayırmalı aletlerin ayırma özelliğine oranla daha düşüktür, fakat geniş bir aralıktaki frekansları aynı anda kaydetme özelliği ile rutin analizlerde tercih edilmektedir.⁵⁷



Şekil 5: EDXRF spektrometresi.

2.1.7. X-Işını Floresans Uygulama Tekniği

X-ışınlar floresans spektroskopisi, analize alınan numunede iç kabuk boşluğunun X-ışınları kullanılarak oluşturulması ve bu oluşan boşluğun dış kabuk elektronları tarafından doldurulması sırasında yayılan X-ışınlarının ölçülmesi prensibine dayanan bir yöntemdir. Numuneye gönderilen X-ışınları, yayılan X-ışınlarından daha büyük bir enerjiye sahiptir. Bu durum, floresans ışıması dalga

⁵⁷ Yıldız, Genç: 1993: s.234.

boyunun, numuneye gönderilen ışımının dalga boyundan daha büyük olduğu anlamına gelmektedir. X-ışımında, kaynak olarak X-ışını tüpü kullanıldığında, hızlandırma gerilimi, analiz elementinin absorpsiyon kenarından daha küçük bir kısa dalgaboyu sınırı oluşturacak şekilde seçilmelidir. Floresans ışımının şiddeti, ultraviyole ve görünür bölgede olduğu gibi, numune tarafından emilen ışımının bir fonksiyonudur ve numune derişim ile doğru orantılıdır.⁵⁸

2.1.7.1. Nitel Analiz

Niteliksel analiz, titiz ölçüm yöntemlerine başvurmada elementlerin tespit edilmesine dayanmaktadır. Elementlerin ya da element guruplarının varlığını belirlemek için kullanılabilir. Bu yöntemle, örneğin, bir coğrafi bölge içinde belirli obsidyen kaynağı ve kaynaklarının ayırımındaki unsurların belirlenmesinde yardımcı olabilir.⁵⁹ Sıradan bir spektral analiz yönteminde görülebileceği gibi, bir grup çizgi, bir elementi temsil etmektedir. Tahribatsız bir analiz için X-ışınları kullanılırken sonuçlar nitel olarak elde edilmektedir.⁶⁰

Bu yöntemde, her bir element için oluşturulan çizgi şiddetlerine karşılık gelen kanal numaraları belirlenerek, element çizgi şiddetinin bulunduğu kanal numarası elementin enerjisine karşılık getirilir. Elde edilen enerji-kanal numarası grafiğinin denklemi, kalibrasyon denklemi olarak ifade edilmektedir. Kalibrasyon denklemi $y = mx + n$ şeklinde açıklanır. Bu denklemde, y enerji, x kanal numarasını, m ise grafiğin eğimini göstermektedir.⁶¹

⁵⁸ Yıldız, Genç, 1993: s.241.

⁵⁹ M. Steven Shackley, (2011): “An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology”, M. S. Shackley (ed), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer Science+Business Media, New York, s.35-36.

⁶⁰ Durmuş, 2009: s.43.

⁶¹ Doru, 2007: s.27.

2.1.7.2. Nicel Analiz

Bir numunenin element oranının yüzdesel olarak belirlenmesine nicel analiz denir. Nicel analiz uygulaması için üç aşamalı bir işlem uygulanır. Bunlardan ilki analizi yapılacak maddeden numune elde etmek, ikincisi analitin uygun seviyelerinin uyarımı, son işlem ise ölçümü yapılan şiddet oranının elemental konsantrasyona dönüştürülmesi aşamasıdır.⁶²

X-ışını floresans spektrometreleri kullanılarak katı, sıvı ve toz haldeki numuneleri analiz etmek mümkündür. Toz numune uygulamalarında, ince bir tabaka şeklinde mylar film kullanılarak ya da basınç uygulanması sonucu tablet hale getirilerek analiz gerçekleştirilir.⁶³

⁶² Demir, 2007: s.29.

⁶³ Doru, 2007: s.27.

2.2. Raman Spektroskopisi Tekniği

Hintli Fizikçi C.V.Raman, 1928 yılında, belirli moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kesrinin görünür alandaki dalga boyunun gelen ışığınkinden farklı olduğunu ve buna ek olarak da, dalga boyundaki kaymaların, saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağımlı olduğunu bulmuştur. Raman, bu buluşu ile 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır.⁶⁴

2.2.1. Raman Spektrumlarının Uyarımı

Şiddetli bir monokromatik ışın demetinin molekül ile etkileşime girmesi sonucunda, ışık absorpsiyonu gerçekleşmiyorsa, saçılma olayı meydana gelmektedir. Saçılma olayı sırasında numuneden saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. Bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Rayleigh saçılması olayının dışında saçılan ışığın çok az bir kısmı ise, molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Elastik olmayan bu tür saçılmalara, Raman saçılması adı verilir.⁶⁵

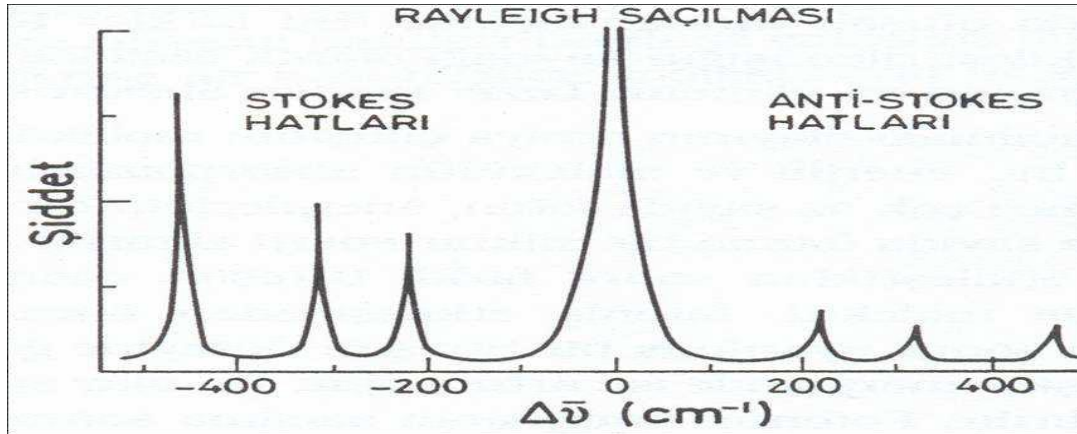
Elastik saçılma olayında, elastik olmayan Raman saçılmasına oranla $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir ışık saçılması oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisine oranla oluşan fazlalık veya azlık; ışık ile etkileşime giren molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadar olur. Bu durumda Raman saçılmasının spektroskopik incelemesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bahsedilen bu yöntem Raman spektroskopisi olarak adlandırılmaktadır. Raman spektroskopisi yönteminde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna oranla saçılan ışığın dalga boyu arasında oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kaymaları olarak da

⁶⁴ Kimyager Mehmet Kahraman, (2007): *Bakterilerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, s.4.

⁶⁵ Yıldız, Genç, 1993: s.121.

adlandırılmaktadır. Bu yöntemde son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanılmasından dolayı, Lazer Raman spektroskopisi de denilmektedir.⁶⁶

Örnek bir maddeyi ışınlamak için kullanılan ışına uyarıcı ışında denilmektedir. Yukarıda, Rayleigh saçılmasının dalga sayısı ile, bir Raman ışınının dalga sayısı arasında belirli bir frekans farkı olduğundan ve bu farka Raman kayması denildiğinden bahsetmiştik. Raman ışınları çok olduğunda, Raman kaymaları da çoktur.⁶⁷ Raman kaymaları artı ve eksidir. Herhangi bir Raman dalga sayısı, Rayleigh dalga sayısına oranla ne kadar büyükse (+), başka bir Raman dalga sayısı, Rayleigh dalga sayısına oranla o kadar küçüktür (-). İşareti eksi olarak görülen Raman kaymalarına Stokes kaymaları olarak ta adlandırılmaktadır. İşareti artı olan Raman kaymalarına ise anti-Stokes kaymaları denilmektedir. Bir Raman spektrumunda görülen şiddetli çizgiler Rayleigh çizgileri, zayıf çizgiler Stokes, daha zayıf görülen çizgiler ise anti-Stokes çizgileridir (Şekil 6). Spektrumda görülen her çizgi bir piktir. Rayleigh piki diğer piklere oranla oldukça şiddetlidir. Bu durumda, bir Raman spektrumunda üç tıp pik görülmektedir, bunlar Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes pikleridir.⁶⁸



Şekil 6: Raman Spektrumunda gözlenen Rayleigh ışını, Stokes ışını ve anti-Stokes ışını pikleri.

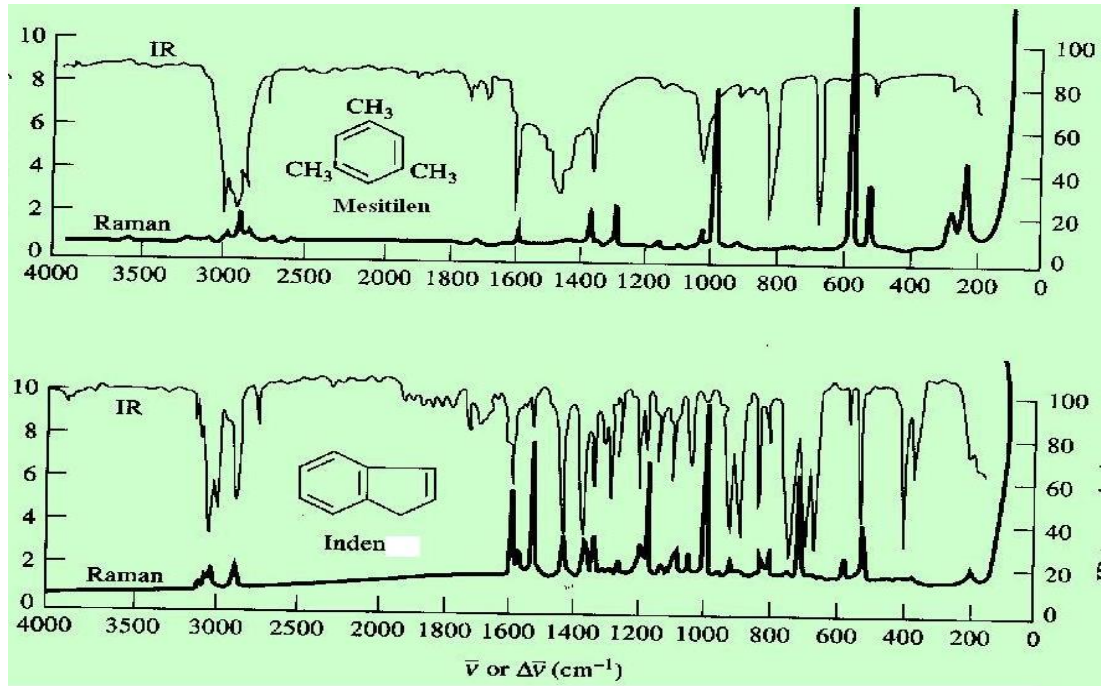
⁶⁶ Yıldız, Genç, 1993, s.121.

⁶⁷ Turgut Gündüz, (2010): *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, Ankara, s.402.

⁶⁸ Burçin Yıldırım, (2010): *Tuz Gölü Doğu ve Batısındaki Gabroların Konfokal Raman Spektroskopisi İle İncelenmesi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s.27.

2.2.2. Infrared ve Raman Spektrumlarının Karşılaştırılması

Raman spektroskopisi analiz yöntemiyle genellikle nitel analiz yapılmaktadır. Burada izlenen yöntem, infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yöntemle benzerdir. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz kolay hale gelmektedir.⁶⁹ Şekil 7’de görüldüğü gibi, bu iki tip spektrumun benzerliği ortaya çıkmaktadır. İki bileşik için özdeş ν ve $\Delta\nu$ değerlerine sahip çeşitli piklerin var olduğu görülmektedir. Ancak bazı karşı gelen piklerin birbirlerine göre çoğu zaman oldukça farklı oldukları görülür. Ayrıca bir spektrumda görünen spektrumların diğerinde olmadığı durumlarda gözlenmektedir.⁷⁰



Şekil 7: Raman ve infrared spektrumlarının karşılaştırılması

⁶⁹ Yıldız, Genç, 1993: s.132.

⁷⁰ Kahraman, 2007: s.8.

Moleküllerin içeriğinde bulunan bazı türde titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması ve halka genişlemesi titreşimleri, oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine neden olmaktadır. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar, Raman yöntemi ile kolaylıkla ölçülebilmektedir (Şekil-7).⁷¹

Temel mekanizmaları aynı titreşim modlarına dayalı olmasına rağmen, Raman ve infrared spektrumları arasında farklı işlemlerin uygulanmasından kaynaklanan bazı farklılıklar görülür. İnfrared yönteminde absorpsiyon, molekülün bir titreşim modunun dipol momentle bir değişim ya da bununla ilgili bir yük dağılımına sahip olmasını gerektirmektedir. Ancak sonrasında, aynı frekanstaki ışın molekülle etkileşime girerek, onu uyarılmış bir titreşim haline yükseltir. Bunu aksine saçılım, bir moleküldeki bağın etrafındaki elektronların dağılmasındaki anlık bozulması ve sonrasında bağın normal haline geri dönüşü sırasında ışının yeniden emisyonu ile ilgilidir. Elektron dağılımı bozulmuş durumda olan molekül, geçici olarak polarizlenerek, durulma ve yeniden emisyon ile kaybolan bir anlık indüklenmiş dipol oluşturur.⁷²

Mekanizmadaki bu önemli farklılıktan dolayı, verilmiş olan bir titreşim modunun Raman aktivitesi, infrared aktivitesinden önemli ölçüde farklı olabilmektedir. Bu durumu bir örnek ile açıklamak gerekirse; azot, hidrojen veya klor gibi homonükleer bir molekülün denge durumunda ya da gerilme titreşimi iki çekirdek arasındaki mesafede bir değişime yol açtığında, dipol moment değişimi oluşmaz. Bu nedenle, titreşim frekansında absorpsiyon gerçekleşmez ve IR aktif değildir. Öte yandan, bu tür bir molekülde iki atom arasında bağın polarizlenebildiği, periyodik olarak gerilme titreşimleri ile eş fazlı olarak değişir ve maksimum değerine en büyük ayırmda, minimum değerine ise en fazla yaklaştığında ulaşmaktadır. Bununla birlikte, titreşim moduna karşılık gelen frekansta bir Raman kayması görülür. Dolayısıyla Raman aktiftir.⁷³

Konuya daha yakında bakabilmek için, karbon dioksitin, Raman ve infrared aktiflerini karşılaştırmak yararlı olacaktır. CO₂'de simetrik titreşim sırasında

⁷¹ Yıldız, Genç, 1993; s.133.

⁷² Kahraman, 2007: s.8.

⁷³ Kahraman, 2007: s.8.

molekülde bir dipol momenti değişimi olmaz. Bunun nedeni, iki oksijen atomunun karbon atomundan aynı zamanda uzaklaşması ve aynı zamanda yakınlaşmasıdır. Böyle bir molekülde infrared aktif olamaz. Buna karşın Raman aktiftir: çünkü bu hareket sırasında molekülde ki bağın polarizlenmesi faz bakımından değişmektedir. Atomlar birbirinden uzaklaşınca bağın elektron yoğunluğu çarpılması kolaylaşır ve atomlar birbirlerine yaklaştıklarında güçlenirler. Bağın elektron yoğunluğunun zamana bağlı olarak değişmesi nedeniyle, CO₂ Raman aktif bir moleküldür. Buna karşın, karbondioksit asimetrik titreşim yaptığında, dipol momenti faz bakımından devamlı değiştiği için infrared aktiftir. Verilen örneklerle bakıldığında da anlaşılacağı gibi, bu iki spektroskopik yöntem birbirini tamamlamaktadır. Birinin yararlı olmadığı yerlerde, diğerinden faydalanılmaya çalışılmaktadır.⁷⁴

2.2.3. Raman Spektrometreleri

Raman spektrometreleri, ultraviyole ve görünür alan spektrometreleri ile benzerlik göstermektedir. Bu spektrometrelerin çoğunluğu çift ışın yolludur ve dedektör olarak genellikle foto-mutipliye tüpler kullanılır. Raman spektrometreleri lazer kaynağı, numune ışınlama sistemi ve uyumlu bir spektrofotometre olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

2.2.3.1. Lazer Kaynağı

Zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen lazer, ‘Light Amplification by Stimulated of Radiation’ sözcüklerinin baş harfleri kullanılarak üretilmiş bir kısaltmadır. Lazer ışınması yapacak sistem kuvvetli bir ışık kaynağı ile pompalanarak uyarılmış duruma getirilir. Uyarılmış atom veya moleküllerin kendiliğinden yaydığı fotonlar ise düzeneğin iki yanına yerleştirilmiş, biri tam, diğeri ise kısmen yansıtan iki aynadan yansıtılarak sisteme geri gönderilir. Böylece sistem lazer ışınmasına zorlanır. Bu aynalardan yansıtılan fotonların lazer tüpünden geçişleri

⁷⁴ Gündüz, 2002: s. 408

sonucunda, aynı frekansta daha fazla sayıda foton yayılacağı için, ışık çoğaltılmış ya da bir başka deyişle şiddetli ve koherent lazer ışıması elde edilmiş olur.⁷⁵

Raman spektroskopisinde en çok kullanılan lazerlerden birisi helyum/neon lazeridir. Helyum/neon lazerinin şiddeti 50 mW, ışın demetinin dalga boyu ise 632,8 nm dir. Bu lazer, bunların dışında birkaç zayıf ışın demeti daha verir. Ancak, bu ışın demetleri bir dar-bant filtresi yardımıyla bertaraf edilebilmektedir. Bu ışınların etkisini azaltmak için kullanılan başka bir yöntem de, lazer kaynağı ile cihaz arasında ki mesafe artırılarak sifıra yaklaştırılabilmektedir.⁷⁶

Raman spektroskopisinde en çok tercih edilen lazerlerden biriside, katı hal ya da iyonik kristal lazeri olan rubi lazeridir. Al_2O_3 kristalinde Al^{3+} iyonu yerine, yaklaşık %0.05 kadar, ışımayı gerçekleştiren Cr^{3+} iyonu katkılı bir lazerdir. Pulslar halinde lazer ışıması yapabilen bu üç enerji düzeyli sistem, düşük basınçlı bir Xe flaş lambası ile pompalanır ve 1-10 MW gücünde, 694,3 nm dalga boyunda lazer ışıması yapar. Bir diğer katı hal lazerinde ise, yitrium alüminyum garnet (YAG) kristali içinde bulunan neodimiyum iyonları lazer ışıması yapar. YAG lazeri olarak ta bilinen bu lazer, 8-9 ns süreli ve 25 MW gücündedir. Xe flaş lambası ile pompalanan bu lazer, 1064,0 nm dalga boyunda ışık yayar.⁷⁷

Bu yöntemde kullanılan lazerler arasında bulunan Ar veya Kr iyon lazerlerinde, elektriksel pompalama işlemi ile atomlar hem iyonlaştırılır hem de oluşan iyonlar uyarılır. Bundan dolayı bu lazerde daha büyük akım yoğunlukları kullanıldığında, lazerlerin su ile soğutulması ve tüp malzemesinin grafit, berilyum oksit ya da tungsten gibi dayanıklı maddelerden seçilmiş olması gerekmektedir. N_2 lazeri ise, enerjisi en büyük olan ve pulslar halinde ışıma yapan bir lazer türüdür. Bu lazer de, ışıma boyar madde lazerleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. 337.1 nm dalga boyunda ışıma yapar ve 200 kW gücündedir. Kullanılan bir diğer lazerde, bir infrared lazeri olan CO_2 lazeridir. Bu lazer, sürekli lazer ışıması yapabilen en güçlü lazerdir ve birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. XeF, KrF ve ArF gibi

⁷⁵ Yıldız, Genç, 1993: s.128.

⁷⁶ Gündüz, 2002: s.409.

⁷⁷ Yıldız, Genç, 1993: s.129-130.

lazer türleri de kullanılmaktadır. Bunlar ekzimer lazeri olarak bilinmektedir ve ultraviyole bölgede çok güçlü lazer ışıması yaparlar.⁷⁸

2.2.3.2. Numune Aydınlatma Sistemi

Raman spektroskopisi, analitik yöntemlerde numune hazırlığı bakımından, infrared spektroskopisine oranla daha basittir. Bunun nedeni Raman spektroskopisinde pencereler, mercekler ve aynalar gibi unsurların, daha kırılğan ve atmosferik olarak daha dayanıksız kristal halojen yerine camdan yapılıyor oluşudur. Bununla birlikte lazer kaynağının numunenin küçük bir alanına kolaylıkla odaklanabilir ve yayımlanan ışının bir slit üzerine iyi bir şekilde odaklanabilir oluşu bunda etkilidir. Sistem bu özellikleri ile en küçük numuneler için bile inceleme olanağı sunmaktadır. Şekil 8'de sıvı örnekler için kullanılan sistemlerden ikisini göstermektedir. Bu sistemlerden her biri, lazer kaynağından gönderilen tek bir çizgiyi geçiren ve diğer çizgileri geçirmeyen dar bir bant-geçirimli bir girişim filtresine sahiptir. Raman spektroskopisinde sıvı maddeler için numune kabı erime noktası tayininde kullanılan basit cam kapilerlerdir.⁷⁹

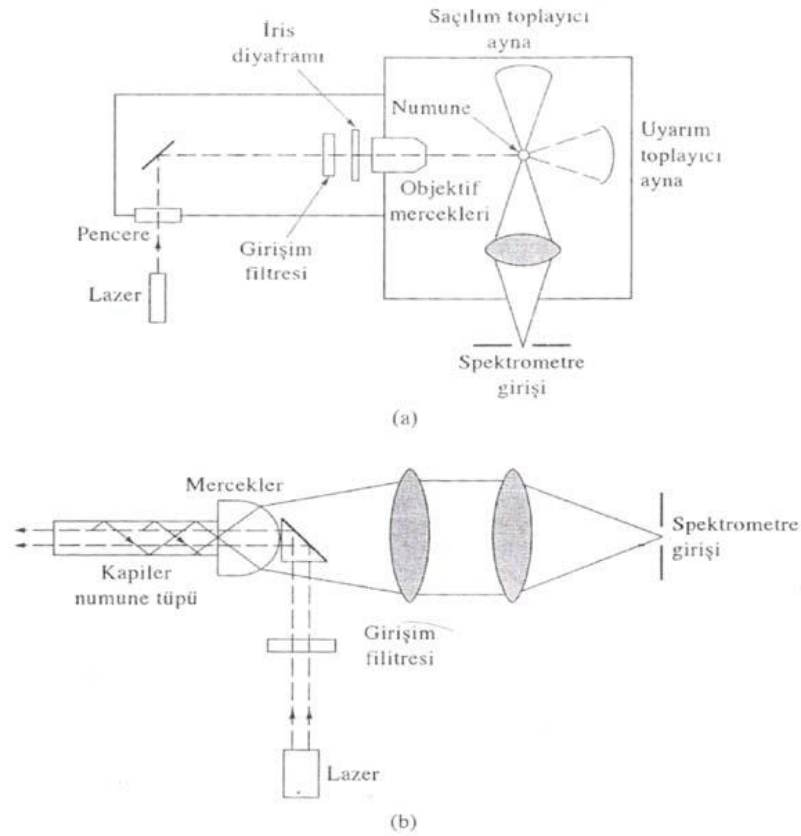
Numune katı olduğunda ise, iyice ezilerek toz haline getirilir ve bir kap içerisine yerleştirilir. Polimerler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan numune kabına yerleştirilebilir. Emisyonu çok zayıf olan seyreltik gaz numuneler durumunda, aynalar kullanılarak lazerin numune içindeki yolu uzatılır. Su, çok zayıf bir saçılma verdiği için Raman spektroskopisi yönteminde önem arz eden bir sorun yaratmaz. Ancak, güçlü absorpsiyon oluşturduğu için infrared spektroskopisi yönteminde önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu nedenle de sulu çözeltiler infrared spektroskopisi yerine Raman spektroskopisi ile incelenmektedir. Raman spektroskopisinin bu özelliğinden yararlanılarak; biyolojik sıvılar, inorganik çözeltiler ve suların kirliliği gibi durumlar incelenebilmektedir.⁸⁰

⁷⁸ Yıldız, Genç, 1993: s.130-131.

⁷⁹ Kahraman, 2007: s.11.

⁸⁰ Gündüz, 2010: s.410.

Raman spektrometrelerinde çoğunlukla fotomultipliyer tüpler kullanılmaktadır. Raman çalışmalarında, infrared çalışmalarından farklı olarak, orta ve uzak IR bölgelerinde ($4000-25 \text{ cm}^{-1}$) bir greyting sistemi bulunur. Her iki cihazda da ayırma gücü yaklaşık $0,2 \text{ cm}^{-1}$ dir.⁸¹



Şekil 8: İki numune uyarım sistemi.

Raman spektroskopisi için en önemli handikap, numune ya da içindeki safsızlıklardan kaynaklanan floresan ışınlarıdır. Bu nedenle oluşan floresan, spektrumlarda önemli ölçüde zemin gürültüsü meydana getirir. Bu durumda zayıf olan Raman pikleri de bu gürültü pikleri arasında kaybolmaktadır. Bu durumu bir örnekle açıklamak gerekirse; bir numune üzerine 10^8 tane foton gönderildiğinde,

⁸¹ Gündüz, 2010: s.410

bunlardan yaklaşık bir tanesi Raman saçılma ışını haline gelir ve bu da yüz milyon fotondan sadece bir tanesi Raman ışını haline geliyor demektir. Fourier dönüşüm tekniği zemin gürültüsünü büyük ölçüde engellemektedir. Bu nedenle de modern Raman cihazları Fourier dönüşümlü olarak üretilmektedir. Çok yönlü bir teknik olan Raman spektroskopisinde pikler, kullanılan ışın frekansının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır. Bu nedenle de 514,5 nm'lik lazerle alınan bir spektrumun kesiti veya yüksekliği 1064 nm'lik lazer ışını kullanılarak 16 kez küçültülür. Ayrıca, 1064 nm'lik ışınla çalışan cihazların detektör hassaslığı da azalır. Bu nedenle küçük sinyaller algılanmazlar.⁸²

2.2.4. Raman Spektroskopisi Uygulamaları

2.2.4.1. İnorganik Maddelerde Kullanımı

Raman spektroskopisi inorganik maddeler ve inorganik bileşenler içeren maddelerin analizi için oldukça başarılı bir yöntemdir. Bu teknik, element ve molekülleri pozitif olarak belirleyebilen ve karakterize edebilen bir kaç analitik teknikten birisidir. Raman spektroskopisi karbon elementi, germanyum, kükürt ve silisyum gibi maddelerin hem fiziksel şeklini hem de saflığını belirleyebilmektedir.⁸³

İnorganik maddelerin ortak özellikleri suda çözünebilir olmalarıdır. Sulu çözeltilerde başarılı sonuçlar veren Raman spektroskopisi de, inorganik maddelerin incelenmesinde kullanılabilir. Ancak, incelenecek olan inorganik maddelerin içinde kovalent bağların olması gerekir. İnorganik maddelerin incelenmesi bakımından, Raman spektroskopisinin infrared spektroskopisine oranla bazı üstünlükler göstermektedir. Ayrıca bu metot ile Raman frekans kayma enerjileri 100-700 cm^{-1} dalga sayısı arasında bulunan metal-ligant bağları da (kovalent bağlar)

⁸² Gündüz, 210: s.410-411.

⁸³ W.E. Smith, G. Dent,(2005): *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester , s.135-136.

incelenebilmektedir. Bu bölgeyi infrared spektroskopisi ile incelemek oldukça zor ve çoğu zamanda olanaksızdır.⁸⁴

2.2.4.2. Organik Maddelerde Kullanımı

Organik maddelerin Raman spektrumları, fonksiyonel grup belirtilmesinde yararlı bölgeler ile belirli bileşiklerin tanınmasına olanak veren parmak izi bölgelerine sahip olmaları bakımından infrared spektrumlarına benzemektedirler. Ancak, belirli tipte organik bileşikler için infrared spektrumundan daha fazla bilgi sağlayabilirler. Örneğin, olefinlerin çifte bağ gerilme titreşimi zayıf olmakla birlikte, bazen belirlenemeyen infrared absorpsiyonuna yol açabilir. Ayrıca Raman bandı şiddetli olmakla birlikte, konumu süstituentlerin doğasına ve geometrisine duyarlıdır.⁸⁵

İnfrared çalışmalarıyla ortaya konulamayan olefinik fonksiyonel gruplar ile ilgili yararlı bilgiler verebilmektedir. Bu durum sikloparafin türevleri için de geçerlidir. Sikloparafin bileşikleri $700-1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik bir Raman pikine sahiptir. Bu, çekirdeklerin halka merkezine göre içeri veya dışarı simetrik hareket ettikleri bir nefes alma titreşimine atfedilmektedir. Pikin konumu siklopropan için 1190 cm^{-1} 'den siklooktan için 700 cm^{-1} 'e kadar sürekli bir azalma gösterir; Raman spektroskopisi bu şekilde parafinlerin halka boyutunu tahmin etmede başarılı bir tanımlama aracı olarak ortaya çıkmaktadır. İnfrared pikleri ise bu titreşimlere karşı etkisizdir.⁸⁶

2.2.4.3. Biyolojik Maddelerde Kullanımı

Raman spektroskopisi yönteminin biyolojik moleküllerde kullanımı konusunda bazı avantaj ve dezavantajlar vardır. Sulu ortamlarda in-situ çalışma

⁸⁴ Gündüz, 2010: s.414.

⁸⁵ Kahraman, 2007: s.15.

⁸⁶ Kahraman, 2007: s.15.

yeteneği en önemli avantajlarından birisidir. Dezavantajı ise, yüksek odaklı ışınların kullanılıyor olması ve bu ışınların hassas dokular için zararlı olmasıdır. Ancak, yine de biyolojik sistemler çok geniş bir yelpazede Raman spektroskopisi ile incelenmektedir. Karboniller, aminler ve amidler gibi polar grupları, Raman spektrumunda zayıf olarak görünür. Bu bir dezavantaj gibi görünse de -S-S-, -SH, -CN, $-C\equiv C-$ gibi gruplar ve aromatik halkalar özel karakterizasyon için farklı güçte bantlar verir. Karbonatlar ve fosfatlar gibi diğer gruplarda farklı Raman bantları vermektedir. Bu teknikle, aynı zamanda fiziksel değişiklikler de tespit edilebilmektedir. Böylece polimorfizm, peptitler ve genel moleküler omurgada ki değişimler gözlemlenebilmektedir. Mikroskop ve mikropiliyelerin geliştirilmesi ile hızlı tarama ve yerinde incelemelerin önü açılmıştır. Mikropiliyelerin olması durumunda, SERS ve SERRS gibi iyileştirme tekniklerinde prob parçası olarak metal kolloidler kullanılabilir, bu durum, duyarlılıkta büyük bir artış getirmiştir.⁸⁷

2.2.5. Raman Spektroskopisi ve Kantitatif Analiz

Raman spektrumlarına bakıldığında, infrared spektrumlarına oranla daha az sayıda çakışmış pik görülür. Bu nedenle, karışımlarda piklerin çakışma olasılığı daha düşüktür ve örneklerde var olan az miktardaki su girişim yapmaz. Raman spektroskopisi bir çok avantajına rağmen kantitatif analizlerde pek fazla kullanılmamıştır. Bunun nedeni Raman spektrometrelerinin, absorpsiyon cihazlarına göre daha yüksek maliyetli olmasından kaynaklanmaktadır. Lazer demetleri yüksek keskinlikte odaklanabildiği için, kantitatif analizlerde çok az numuneye uygulanabilmektedir. Bu yöntem için lazer mikro prob adı verilen cihazlar kullanılır. Lazer mikro problar, tek bakteri hücrelerinde, duman ve uçucu külün tanecikleri içindeki bileşenlerde ve minerallerin mikroskobik yapısında ki türlerin tayininde kullanılmıştır.⁸⁸

⁸⁷ Smith, Dent, 2005: s.161.

⁸⁸ Kahraman, 2007: s.15-16.

2.2.6. Bazı Raman Spektroskopisi Türleri

2.2.6.1. Yüzey Artırılmış Raman Spektroskopisi

Yüzey artırılmış Raman spektroskopisi, normal Raman spektroskopisi ile aynı bilgileri sağlar, ancak artırılmış daha büyük bir sinyal kullanılmaktadır. Yüzey arttırılmış Raman saçılması (SERS) spektroskopisinin geliştirilmesiyle, zayıf Raman sinyalleri büyük ölçüde arttırılmıştır. Pürüzlü gümüş elektrot üzerindeki piridin gibi çok yüksek Raman kesitinin bir adsorbatıyla Raman verisi elde etmeye çalışırken, İngiltere Southampton Üniversitesin’de Mcquillan, Hendra ve Fleischmann tarafından 1974 yılında tesadüfen keşfedilmiştir. Fikrin başlangıcında, pürüzlü metal yüzeyler üzerinde yüksek yüzey alanları oluşturuldu. Elde edilen Raman spektrumu beklenmedik bir şekilde yüksek kalitede olmuştur. Başlangıçta Py nin yüzey Raman sinyali yoğunluğunun artan yüzey alanı nedeniyle gerçekleştiği düşünülüyordu. Daha sonra 1977 yılında, ABD Northwestern Üniversitesi’nden Van Duyne ve Jeanmaire yüzey alanının, olgunun temel noktası olmadığını fark ettiler. İngiltere’deki Kent Üniversitesi’nden Albrecht ve Creighton, aynı yıllarda benzer sonuçlar içeren bir rapor yayınladılar. Bu iki grup, güçlü bir yüzey Raman sinyalinin, Raman saçılması verimliliğinin arttırılması ile oluşturulabileceğini göstermek için güçlü kanıtlar sunmuşlardır. Etki, daha sonra “yüzey-artırılmış Raman saçılması” olarak adlandırıldı ve günümüzde evrensel olarak kabul görmüş hassas bir yüzey tekniğidir⁸⁹.

SERS tekniğinde hedef molekül, uyarım ışığının dalga boyuna göre daha küçük çaplı bir nanopartiküle yakın çözücünde ya da nanoskopik olarak tanımlanmış özellikler ile bir metal yüzeye yakın hale getirilir. Işık, parçacık ya da yüzey üzerine geldiğinde, uyarılmış bir yüzey plazmon modu, inelastik olarak saçılan ışığın yoğunluğunun önemli ölçüde artması, hedef molekülün civarındaki elektromanyetik enerjiyi lokal olarak artırır. Bu etkiye karşılık elde edilen Raman sinyalinin toplam artışında, genel olarak iki etki gözlenir: kimyasal ve elektromanyetik.

⁸⁹ Ujjal Kumar Sur, (2010): “Surface-enhanced Raman spectroscopy: Recent advancement of Raman spectroscopy”, *Resonance*, Cilt-15, Sayı-2, s.159-160.

Elektromanyetik etki, saçılan çok sayıda fotondan kaynaklanan metal bir yüzeyde iletim bandı elektronlarının salınımlarından basitçe ortaya çıkar. Kimyasal etki ise çok az anlaşılmıştır, fakat sıklıkla analit ve metal yüzeyi arasındaki güçlü elektron eşleşmesi gerçekleşirken bir yük transferi ara madde durumuna atıf yapılır. Her iki etkinin de, SERS etkisinde önemli rol oynadığı, birçok deneysel çalışma ile gösterilmiştir. Bununla birlikte genel olarak, elektromanyetik artırmanın kimyasal artırmadan daha büyük bir rol oynayabileceği düşünülmektedir.⁹⁰

SERS'in temelinde, Raman sinyallerinin artırılması yatmaktadır. Bu artırma, SERS substratları ile gerçekleştirilmektedir. Bu substratlar için kullanılan yüzeyler, altın ve gümüş benzeri iletken metallerin nano-boyutlu parçacıklarından oluşur. Geniş kapsamlı bir artırma, yüzeylerde oluşturulan nano-ölçekte pürüzlü yapılar ile sağlanmaktadır. Yüzeyler, agra olmuştur koloidler ve litografik teknikler gibi yöntemler kullanılarak, elektrot üzerinde yükseltme-indirgeme döngüsünün tekrarlanmasıyla, cam yüzeyler üzerine partiküllerin film olarak kaplanması ya da ada şeklinde biriktirilmesi sayesinde hazırlanmaktadır.⁹¹

SERS yönteminde gözlemlenen bu sinyal artışı, metaller ile ışığın elektromanyetik etkileşiminden kaynaklanır. Bu etkileşim sırasında metaller, lazer ışığının düştüğü alanda ikincil bir elektromanyetik alan oluştururlar, ışık kaynağı ve metaller tarafından oluşturulan bu alan, rezonansa giderek metal yüzeyindeki örneğin bulunduğu alanda bir elektromanyetik artırma gerçekleştirmiş olur, bu olgu plazmon rezonans olarak da adlandırılmaktadır.⁹²

Yukarıda bahsetmiş olduğumuz artırma etkilerinden bir diğeri olan 'kimyasal artırma' ise sıklıkla, eşleşmemiş elektron çiftleri içeren moleküller üzerinden açıklanmaya çalışılmıştır. Kimyasal artırma, analitin yüzeye absorbe olarak, yüzeye etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda kimyasal artırma, yüzeye kemisorblanan tür ile metal yüzey arasında kurulmuş olan bir yük transferi sayesinde

⁹⁰ Yun Suk Huh, Aram J. Chung, David Erickson, (2009): "Surface Enhanced Raman Spectroscopy and its Application to Molecular and Cellular Analysis", *Microfluid Nanofluid*, Cilt: 6, Sayı: 3, s. 286.

⁹¹ Mustafa Ersin Pekdemir, (2011): *Manyetik Nanopartiküller Kullanılarak Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektrometrisi ile İmmunoassay Sisteminin Geliştirilmesi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Tokat, s.16-17.

⁹² Pekdemir, 2011: s.16-17.

oluşur. Kimyasal artırmanın bazı durumlarda, muhtemelen elektromanyetik artırmanın gerçekleştiği durumlarda, elektromanyetik artırma ile gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir.⁹³

2.2.6.2. Rezonans Raman Spektroskopisi

Bilindiği gibi, bir elektronik geçiş rezonansı uyarımı sonrasında çok atomlu moleküllerin ikincil emisyonu, genel olarak farklı fiziksel kökenli Raman ve floresans emisyonu oluşturur. Rezonans Raman saçılması tutarlı bir iki fotonlu süreçtir, oysa floresans iki aşamalı bir süreçtir, emisyon uyarılmış durumda faz gevşemesi sonrası oluşur. Bu faz rahatlaması, molekülün ortama bağlanmasının bir sonucu veya tek bir uyarılmış elektronik potansiyel yüzeye ya da titreşimsel olarak bağlanmış elektronik potansiyel yüzeyler üzerinde, izole moleküldeki iç molekül rahatlamasından kaynaklanabilir.⁹⁴

Rezonans Raman saçılması, Raman çizgi şiddetlerinin, herhangi bir analitin elektronik absorpsiyon pikine oldukça yaklaşan dalga boyları ile uyarılması sonucu, büyük oranda güçlendiği bir olguyu göstermektedir. Bu durumda, çoğu simetrik titreşime ilişkin Raman piklerinin şiddetleri 10^2 ile 10^6 kat kadar güçlenmektedir. Bunun bir sonucu olarak rezonans Raman spektrumları 10^{-8} M'a kadar düşürülebilen analit derişimlerinde elde edilir. Bu duyarlılık düzeyi, genellikle 0.1 M'dan daha yukarı derişimlerle sınırlı olan normal Raman çalışmalarıyla çelişkilidir. Rezonans güçlendirmesi, kromofor ile ilgili Raman bantlarıyla kısıtlanmış olduğun için rezonans Raman spektrumları çoğunlukla sadece birkaç çizgiden oluşur. Ayrıca, rezonans Raman spektrumları oldukça seçimli olarak elde edilebilir. Çünkü uyarma, spesifik absorpsiyon bantlarına hedeflenebilmektedir.⁹⁵

⁹³ Pekdemir, 2011: s.17.

⁹⁴ G. Stock, W. Domcke, (1990): "Theory of Resonance Raman Scattering and Fluorescence from Strongly Vibronically Coupled Excited States of Polyatomic Molecules", *The Journal of Chemical Physics*, Cilt: 93, Sayı: 8, s. 5496.

⁹⁵ Kahraman, 2007: s.16.

Bir rezonans Raman analiz çalışmasında çizgi şiddetleri, uyarma dalga boyu elektronik absorpsiyon pikinin dalga boyuna yaklaştıkça hızlı bir şekilde artış gösterir. Bu nedenle, geniş bir absorpsiyon maksimumu aralığında en fazla sinyal kuvvetlendirmesinin sağlanması için ayarlanabilir bir lazer gerekmektedir. Şiddetli lazer ışını kullanımı ile numune ayrışması ciddi bir problem haline gelebilir, çünkü elektronik absorpsiyon pikleri sıklıkla ultraviyole bölgesinde ortaya çıkar. Şiddetli absorpsiyon numunede yerel ısınmaya yol açar ve analitin parçalanmasına sebep olur. Lazer ışını odaklanırken numunenin sirküle ettirilmesi bu sorunu çözebilmektedir. Sirkülasyon iki şekilde yapılmaktadır: numune çözeltisi içine yerleştirilmiş kapilerden çözelti ya da sıvıyı pompalamak veya numuneyi içeren silindirik hücreyi lazer demeti içinde döndürmek. Bu yöntemle herhangi bir anda numunenin yalnızca küçük bir kesri ısınlanmış olmakla birlikte, ısıtma ile numune parçalanması en az seviyeye indirilmiş olur.⁹⁶

⁹⁶ Kahraman, 2007: s.17-18

3. XRF İLE RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN ARKEOLOJİK ESERLER ÜZERİNDE UYGULAMALARI VE METODLARI

Arkeologlar genellikle bir nesnenin nasıl, ne zaman, nerede ve kimler tarafından yapıldığı sorusunu sorarlar. Estetik değerlendirmeler ve kapsamlı arşiv çalışmaları ile birlikte biçimsel hususlar genellikle bu soruları kısmen de olsa cevaplamaktadır. Ancak bazı durumlarda sadece biçimsel bir değerlendirme yeterli olmayabilir, örneğin bir arkeolojik nesnenin hammadde kaynağına ve işleme veya üretim aşamasında kullanılan teknolojik bilgilere ulaşılması, eserin kimyasal bileşimlerinin tespit edilmesi ile mümkün olmaktadır. Örneğin bazı alaşımlar bölgesel olarak farklılık göstermektedir, bu bilgiler, malzeme analizi ile birlikte dikkate alındığında eserin kökeni ya da en azından coğrafi kökeni hakkında bilgi elde etmek olasıdır.⁹⁷

Arkeolojik çalışmalar, tarihsel ve kültürel değeri olan nesneler üzerinde objektif bilgiler elde etmek için çeşitli analitik yöntemler ve tekniklerin kullanımını da içermektedir. Nesneler doğası gereği genellikle benzersizdir. Bu nesneler, sade veya bezemeli, iyi korunmuş ya da ciddi hasar görmüş durumlarda olabilmektedir. Arkeometrik yöntemleri içeren çalışmalar, inceleme altındaki nesnenin menşesine açıklık getirmek amacıyla yapılabilir. Bu tür çalışmalar, tarihsel bağlamda bilgiyi artırmak için de yapılmaktadır; örneğin farklı dönemlerde ve coğrafi konumlarda ki Tunç Çağı eserlerinin kompozisyonunun belirlenmesi, metalürji teknolojisinin gelişimini ve coğrafi yayılımını açıklanmasına yardımcı olmaktadır.⁹⁸

Bu tarihsel-kültürel perspektifin yanında, Arkeometrik yöntemler, belirli bir materyalin korunma durumunu değerlendirmek içinde kullanılabilir; elde edilen bilgi koruma veya restorasyon için en uygun araçların seçilmesine yardımcı olur. Benzer şekilde, bir restorasyon işlemine tabi olan eserler üzerinde eklenti ya da orijinal

⁹⁷Michael Mantler, Manfred Schreiner,(2000): “X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology”, *X-Ray Spectrometry*, Cilt 29, Sayı 1, s.3.

⁹⁸ K. Janssens, G. Vittiglio, I. Deraedt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici, A. Snigirev, (2000): “Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry”, *X-Ray Spectrometry*, Cilt: 29, Sayı:1, s.73.

malzemeleri ayırt etmek için araştırma yapılabilir. Arkeometrik yöntemler aynı zamanda sanat ve kültür nesnelerinin kimlik doğrulamasını sağlamak için de kullanılır.⁹⁹

Yukarıda bahsetmiş olduğumuz arkeometrik tekniklerin arasında olasılıkla en yaygın kullanıma sahip olan iki teknik Raman spektroskopisi ve X-ışınları floresan (XRF) teknikleridir. Raman spektroskopisi gelişen lazer teknolojisi desteği ile arkeolojik nesnelerin üzerinde çeşitli araştırmalar yapmak için uygun deneysel teknik haline gelmiştir. Bunun yanında, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmek için tahribatsız bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.¹⁰⁰ Raman spektroskopisinin en önemli avantajlarından birisi analiz için numune alma kolaylığıdır. İncelencek malzemelerin kendileri ya da bu nesnelere ait bir parça son derece önemlidir. Analiz için en küçük bir numunenin ortamından kopartılması bile önemli bir hasara ve değer kaybına neden olmaktadır. Raman spektrumları, numuneyi ortamından ayırmadan, mikro örnekler veya katmanları altından konfokal tekniklerin kullanımı ile elde edilebilir. Hatta çoğu zaman mikro örnekler dahi alınmaz, incelemeler fiber optik probalar ve uzaktan algılama ile algılama kafaları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.¹⁰¹

Raman spektroskopisi, taşlar üzerindeki farklı boya malzemelerinden seramik ve camlar üzerindeki boya liflerinin incelenmesine kadar, hemen her türlü analiz için önemli bir tekniktir. Başlıca avantajları arasında; tahribatsız oluşu, çok küçük örnekler üzerinde uygulanabilirliği, yüksek seçiciliği ve hassasiyeti gibi birçok özelliği saymak mümkündür. Dezavantajları arasında ise, esas olarak, floresan özelliği olan moleküllerdeki yüksek seviyeli floresans ışıması gösterilebilir. Bu özellikleriyle Raman spektroskopisi, değerli arkeolojik nesnelerin araştırılması için en önemli analitik ve tanı araçlarından biri olarak gösterilmektedir. Bu tekniğin uygulanabilirliğini göstermek için, çeşitli örnekler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Farklı türlerdeki doğal ve sentetik pigmentlerin tanımlanması, duvar resimleri,

⁹⁹ Janssens vd., 2000: s. 73.

¹⁰⁰ Biljana Minčeva-Šukarova, Orhideja Grupče, Vinka Tanevska, Lidija Robeva-Čukovska, Svetlana Mamučevska-Miljković, (2007): "Micro-Raman Spectroscopic Studies of Byzantine Cultural Heritage in Republic of Macedonia", *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Cilt-26, Sayı-2, s.104.

¹⁰¹ Simith, Dent, 2005: s.143.

ikonlar, el yazmaları, boyalar için doğal organik bağlayıcıların tanımlanması, balmumları, reçineler, kazein, elyaflar üzerindeki boya yağlarının çalışılması ile seramik ve cam sırlarının çalışılması vb. alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Raman spektroskopisi tekniğiyle pigmentlerin tespiti, çalışılan malzemenin Raman spektrumları ile veri tabanındaki referans spektrumların ayrıntılı bir şekilde karşılaştırılmasına dayanır. Mineral ve doğal pigmentler üzerine yararlı olabilecek birçok çalışma yayınlanmıştır. Balmumları, reçineler, zamklar ve kazein gibi bağlayıcı maddelerin bazılarının da bir referans spektrumları mevcuttur.¹⁰²

X-ışını floresans (XRF) analiz tekniği katı, toz ve sıvı maddelerin hem nitel hem de nicel elemental analizi için geniş ölçüde kullanılan bir tekniktir. Periyodik tablodaki çoğu element için hızlı bir tespit sunar ve X-ışını uyarımının ardından örnekten yayılan X-ışını floresansının saptanmasına dayanır. Bununla birlikte, numune hazırlama ve tipik olarak büyük miktarda numune gerektiren, geleneksel bir makro tekniktir. X-ışını uyarımı, milimetrik/mikrometrik boyuttaki birçok örneğin içine nüfuz edebilir. XRF sinyalindeki derinlik numunelerin bileşimine bağlıdır. Düşük ya da orta atom numaralı elementler durumunda, birkaç on ya da daha düşük mikrometrelik sıraya göre, tipik örnekte sık bir yüzey üzerinde karakteristik X-ışınları ortaya çıkar.¹⁰³

XRF uyarımının faydaları, hızlı analiz, major ve iz element analizi için uygunluğu ile mükemmel kantitatif analiz yetenekleridir. Birçok bilimsel çalışma alanında, XRF'nin önemli avantajları olsa da, yıkıcı örnek hazırlama teknikleri ve zaman alıcı oluşu gibi dezavantajları ağır basmaktadır. Ancak son yıllarda taşınabilir XRF cihazlarının geliştirilmesiyle birlikte, tahribatın azaltılması ve zaman sorununun çözülmesi konularında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Eserlerin arkeometrik incelemesinde genellikle, bireysel parçalar/bölümlerin detaylı analizi gerekir ve dolayısıyla analiz ya da mikroskobik görselleştirme için cihazın gerekli yeteneği kullanılmış olur.¹⁰⁴

¹⁰² Minčeva-Šukarova vd., 2007: s.104.

¹⁰³ Fitzgerald, 2008: s.75.

¹⁰⁴ Fitzgerald, 2008: s.75

3.1. Boyalar

Boyaların karakterizasyon sürecini ele almadan önce, tarihsel gelişimi ve nasıl elde edildiklerine bakmak yerinde olacaktır. Tüm boyaların birincil maddesi olan pigmentler neredeyse insanlık tarihinin başlangıcından bu yana kullanımda olmuştur. Pigmentler çoğunlukla bir madde içinde süspansiyon haline getirilmiş toz ve kuru renklendiricilerdir. Pigmentler çok eski çağlardan günümüze kadar çeşitli alanlarda ve değişik yöntemlerle kullanılmaktadır.¹⁰⁵

Tarih öncesi çağlardan itibaren insanlar, dünya hakkındaki izlenimlerini boyalı görüntüler şeklinde dile getirmişlerdir. Çağlar boyunca resimler, kaya yüzeylerinden duvar unsurlarına kadar her türlü yüzeyde uygulanmıştır. Prehistorik ressamlar, siyah karbon ve toprak pigment olarak adlandırılan, doğal ortamda bulunan pigmentleri kullanmışlardır. Toprak pigmentler olarak adlandırdığımız okr en sık kullanılan pigmentlerin başında gelmektedir. Okr (doğal aşı boyası) pigmentleri sarıdan turuncuya, mordan kırmızıya geniş bir renk yelpazesi sunmaktadır. Aşı boyası pigmentleri değişen miktarlarda oktahedral demir oksitler, yani hematit ve/veya goetit (FeOOH) ve beyaz pigmentler (kaolin gibi alüminosilikat, kuvarsın yanı sıra kalsit gibi kalsiyum bileşikler, anhidrit ya da alçıtaşı) içermektedir. Yüksek miktarda hematit içeren aşı boyası pigmentleri kırmızı renk verirken yüksek miktarda goetit içeren aşı boyası pigmentleri sarı bir renk vermektedir. ‘Okr’ ve ‘hematit’, yunanca ‘ochros’ ve ‘hema’ kelimelerinden gelmektedir, anlamları ise sırasıyla sarı ve kan'dır.¹⁰⁶

İnsanlar tarafından yapılan ilk resimlerin mağara duvarlarına uygulandığı düşünülmektedir. Bu resimleri oluştururken pigmentlerin ağızdan fışkırtıldığı ya da parmakların bir fırça gibi kullanılarak yüzeye uygulandığı düşünülmektedir. Hayvansal ve bitkisel boyaların aksine demir oksit kaynaklı boyaların çevresel koşullar nedeniyle kaybolmaması prehistorik insanlar tarafından keşfedilmiş

¹⁰⁵ Pablo M. Ramos, (2006): *Raman and X-Ray Fluorescence Spectroscopy Data Fusion for Identification of Pigments in Works of Art*, Universitat Rovira i Virgili, Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Doktora Tezi, s.33.

¹⁰⁶ Ramos, 2006: s.33.

olmalıdır. Bu düşünce çizgisini takiben, insanların yeni pigment kaynaklarına ulaşabilmek için uzun mesafeler kat ettiklerini düşünmek mümkündür. Prehistorik insanın madencilğe başlamasının sebebi kırmızı pigmentlere duyulan ihtiyaç olduğu ileri sürülebilir. Renk kalıcılığı ve hammadde bolluğu nedeniyle, Mısır'dan Hindistan'a Çin'den Amerika'ya kadar dünyanın birçok yerinde, okr boya prehistorik insan için temel renk maddesi haline getirmiştir. Alkalilerden etkilenmeyen demir oksit pigmentler, çağlar boyunca sanat eserleri için mevcut ana renk maddelerinden biri olmuştur.¹⁰⁷

Dünya tarihinde kullanım gören başlıca renklerden birisi de “Mısır Mavisi” olarak adlandırılan ve yaklaşık M.Ö 3. bin yılın başlarında Mısırlılar tarafından bulunduğu tespit edilen renktir. Daha sonraları Romalılar tarafından da kullanılmış olan bu renk, 19. Yüzyılın sonlarından 20. Yüzyılın başlarına kadar birçok bilim adamı tarafından araştırılmıştır. Bu renk oluşumunun, kimyasal araştırmaları sonucu kalsiyum ve bakır tetra silikat ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Bu pigmentin nasıl oluşturulduğu, MÖ 1. yüzyılda Vitruvius tarafından, silisli kum, kireç ve bakır bileşiklerinden oluşan bir karışımın ısıtılarak eritilmesi sonucu oluşturulduğu şeklinde belirtilmiştir.¹⁰⁸ Mısırlıların kullandıkları renkler arasında malahit bilinen en eski yeşil pigment, azurit ise bilinen en eski yeşilimsi mavi renkler arasındadır. Her ikisi de benzerdir, bazik bakır karbonat içerirler ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Malahit, Mısır mezarlarında bulunmuştur ve kadınların malahiti makyaj amacıyla kullandıkları anlaşılmıştır. Malahit ve azurit aynı zamanda 15. ve 16. yüzyıl Avrupa sanatında boya olarak kullanılmıştır.¹⁰⁹

Antik Yunanlılar 19. yüzyıla kadar kullanılmış olan beyaz kurşun pigmenti üretmişlerdir. Halen beyaz pigmentlerin en beyazı olarak kabul edilen renk, bazik kurşun karbonattır ($2\text{Pb}(\text{CO})_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Yine, Antik Yunanlılar tarafından kırmızı kurşun kullanımı da geliştirilmiş ve günümüze kadar kullanılmaya devam edilmiştir.

¹⁰⁷ Ramos, 2006: s.33-34

¹⁰⁸ Gian Antonio Mazzocchin, Danilo Rudello, Carlo Bragato, Francesca Agnoli, (2004): ‘‘A Short note on Egyptian Blue’’, *Journal of Cultural Heritage*, Cilt: 5, Sayı: 1, s.129.

¹⁰⁹ Ramos, 2006: s.34.

Kırmızı kurşun, bir kurşun oksittir (PbO) ve dünyada minium olarak bulunur, İspanyanın kuzeybatı bölgesinde kaynakları bulunmuştur.¹¹⁰

Raman spektroskopisi tekniği, özellikle çeşitli resimler veya boyalı eserler üzerinde inceleme yapılabilmesi için oldukça gelişmiş bir tekniktir. Çeşitli dönemlere ait duvar resimleri, freskler ve kaya resimleri üzerinde uygulama yapılabilmektedir. Taşınabilir Raman spektrometrelerinin de sürekli bir gelişim içerisinde olmasıyla, fiber optik sondalar kullanılarak bu resimlerin yerinde analizleri de mümkün olmaktadır. Şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalarda Raman spektroskopisi yönteminin boya pigmentlerinin tespiti için önemli bir yöntem olduğu görülmüştür.¹¹¹

Raman spektroskopisinin sanat ve arkeoloji alanındaki ilk uygulamalarından biri, ortaçağa ait el yazması gibi tarihi eserlerin mineral pigmentlerinin belirlenmesi olmuştur.¹¹² El yazmaları çeşitli durumlarda, konfokal Raman mikroskobu altında konumlandırılmış ve spektrumları kayıt altına alınmıştır. Organik pigmentler genel olarak iyi bir Raman saçılması gösterir ve daha önce kaydedilmiş olan referans spektrumlarla karşılaştırılarak tespit edilebilirler.

Boyalar, Raman spektroskopisi yönteminde en çok araştırılan maddedir ve üç ana bileşenden oluşur: renklendirici, bağlayıcı nitelikte bir madde ve çözücü. Kuru boya örneklerinde çözücü buharlaştığı için Raman spektroskopisi aracılığı ile incelenemez. Bağlayıcı madde renklendiricinin yapışmasını sağlar. Doğal ya da sentetik maddeden oluşan bağlayıcılar, sert ve tok bir madde içinde renklendirici ile karıştırılarak hazırlanır. Bu gibi durumlarda, renklendirici ve bağlayıcı maddenin karışımı bir oksidasyon olarak nitelendirilebilir. Bu işlem sırasında, bir film oluşturan üç boyutlu moleküler ağ, çapraz bağlama ile oluşturulur. Sanatçı farklı türlerde ve fiziko-kimyasal özelliklere sahip bağlayıcı maddeleri seçerek, uygun bir teknikle boya hazırlama işlemini gerçekleştirir. Farklı türde renklendiriciler, boya

¹¹⁰ Ramos, 2006: s.34.

¹¹¹ Barbara H. Stuart, (2007): *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, s.139.

¹¹² P. Vandenabeele, L. Moens, (2005): "Overview: Raman Spectroscopy of Pigments and Dyes", Howell G.M. Edwards, John M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.71.

ortamında çözünürlükleriyle ayırt edilebilirler. Tarihsel pigmentlerin büyük çoğunluğu inorganik olmasına rağmen bazı organik pigmentlerde vardır; bunlar sentetik ya da doğal kaynaklı olabilir.¹¹³

İnorganik pigmentler genel olarak, iyi tanımlanmış Raman bantları ile kaliteli Raman spektrumları sunmaktadır. Bu nedenle de Raman tekniği bu alanda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Kristal malzemeler genellikle düşük dalga boyu bölgesinde görünen örgü titreşimleri ile keskin Raman bantları gösterirler. Çoğu mineral pigment, sıklıkla sülfür ya da iyonik nitelikte olan metal grupları içerirler. Genel olarak bu metaller, 500 cm^{-1} 'in altında Raman batlarının ortaya çıkmasına neden olurlar. Bazı spesifik gruplar, örneğin karbonat ya da sülfat gibi, belirli bir bölgede birçok keskin Raman bantları ile karakterize olurlar. Bu onların varlığının iyi bir göstergesidir. Bazı malzemeler aynı kimyasal formüle sahip olsalar da, farklı kristal fazlar ile pigmentleri ayırt etmek mümkündür. Raman tekniği ile tarihi eser analizlerindeki en büyük engellerden biri, pigment ya da bağlayıcı maddelerden kaynaklanan ezici floresans şiddetidir ve bu durum Raman saçılmasını gizleyebilir. Uzun dalga boyu uyarım lazeri kullanılarak bu durum engellenebilmektedir. Ortaya çıkan bir diğer problem ise kırmızı ışınlı lazer ile yeşil pigmentlerin analiz edilmeye çalışılmasında oluşur. Hem lazer ışığı hem de geri saçılan ışık emilir ve sağlıklı bir analiz yapılamaz.¹¹⁴

Doğal pigmentler ve renklendiriciler, tarihi sanat nesnelerine uygulanan renklendirici bir gruptur. Geçmişte “alum” bu bağlamda sıklıkla kullanılmıştır. En doğal renklendiriciler kararsızdır; güçlü ışık, nem ve sıcaklık değişimlerinden etkilenerek zamanla solma eğiliminde olurlar. Nadiren Raman spektroskopisi vasıtasıyla direkt olarak tanımlanabilmesinin nedeni budur. Zaman içinde stabil kalan “indigo” istisnadır. Bu malzeme, Raman spektroskopisi tarafından yaygın olarak incelenmiştir. İndigo, son derece simetrik bir moleküldür ve nispeten iyi bir Raman saçılması oluşturur. Çivit otu ve indigo yaygın olmasına rağmen, doğal indigo olası birkaç kaynaktan sağlanmaktadır. 19. yüzyılın sonundan bu yana,

¹¹³ Vandenabeele, Moens, 2005: s.71.

¹¹⁴ Vandenabeele, Moens, 2005: s.77.

sentetik indigo ticari olarak temin edilebilir olmuştur. Bu renklendirici ortaçağ el yazmalarının yanı sıra, kot pantolon örneklerinde de tespit edilmiştir.¹¹⁵

Boya pigmentlerinin tanımlanması için, XRF tekniği de yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Geleneksel XRF tekniğiyle, pigment tabakası vernik ile kaplı değilken örnek alınabilir. Dolayısıyla da, özellikle büyük resim örneklerinin yenileme çalışmaları sırasında alınabilir. Ancak, yeni geliştirilmiş olan p-XRF (taşınabilir X-ışını floresans) tekniğiyle boya katmanlarının tahribatsız analizi yapılabilmektedir. Birçok pigmentin temel unsurlarının benzer olması dolayısıyla XRF spektrumu, pigmentler ile ilgili kesin bir bilgi vermez.¹¹⁶

Pigment analizinde taşınabilir XRF spektrometrelerinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmalar, kaya yüzeyleri, freskolar ve bunlar gibi birçok yüzeye uygulanan pigmentler ve pigmentlerin hammaddelerinin belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. XRF tekniği analizlerinde, kimyasal yapının belirlenmesi için XRD, INAA ve ICP-MS gibi teknikler, XRF ile birlikte kullanılmaktadır. X-ışınları kırınımı (XRD) tekniği, bir materyal içerisinde mevcut olan element bileşiklerini tespit etmemize yardımcı olurken, INAA (Neutron Activation Analysis) ve ICP-MS (Induction Couple Plasma Mass Spectrometry) teknikleri organik maddeleri, ICP-MS tekniği ise aynı zamanda izotoplar gibi unsurları tespit edilmesinde yardımcı olmaktadır.¹¹⁷

3.2. Seramikler

Raman spektroskopisi, seramik katkı maddeleri, sırlar ve pigmentlerin tanımlanmasıyla birlikte, üretim teknolojileri hakkında önemli bilgiler sunar. Raman spektrumlarının, seramik çalışmalarına uygun mineraller içeren bir veri tabanı vardır.

¹¹⁵ Vandenabeele, Moens, 2005: s.78.

¹¹⁶ Stuart, 2007: s.240-241.

¹¹⁷ Clare Bedford, (2013): *Characterising Chumash Rock Art Pigments Using Portable XRF Technology*, University of Central Lancashire, Forensic and Investigative Sciences, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Preston, s.27.

Raman spektroskopisi kullanılarak, seramik gövdesinden elde edilen bilgilerin bir örneği, yumuşak ve sert hamurlu seramikler arasında ayırım yapmaktır.¹¹⁸

Raman spektroskopisi aynı zamanda, işleme yöntemleri ve seramikte kullanılan hammadde kaynaklarını tespit etmek amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, Vietnam seramikleri üzerinde yapılan bir Raman çalışmasında, sır içinde oluşan boşluklarda anataz gözlenmiştir. Anataz genellikle 800-1100° C'de rutile dönüşürken, fazın varlığı, iki aşamalı bir işlem kullanılmış olduğunu gösterir. Seramik gövde önce yüksek ısı ile ısıtılıp, sonrasında ise anataz içeren malzeme ile sırlanarak düşük bir ısıda tutulmuş olduğu anlaşılmıştır.¹¹⁹

Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak, inorganik pigmentlerin karakterizasyonu yapılabilmektedir. Bu durum aynı zamanda, seramik yüzeylerindeki pigmentlerin araştırılması anlamına gelmektedir ve bu alanda oldukça etkili bir yöntemdir. Bunu bir örnekle açıklamak gerekirse, Güney İtalya'da bulunan mavi sırlı çanak çömlekler üzerinde yapılan Raman çalışmasından bahsetmek yerinde olacaktır. Bu çalışma, fırın sıcaklığında stabil olan lapis lazuli taşının İtalyan seramiklerinde sır malzemesi olarak kullanılmış olduğunu göstermiştir.¹²⁰

XRF tekniği birçok seramik çalışmasında kullanılmıştır. Seramiğin karakteristik özellikleri ile birlikte, kil kaynaklarının belirlenmesinde de kullanılabilir. PCA (Principal Component Analysis) gibi çok değişkenli istatistiksel yöntemler genellikle veri ve bağlantı örneklerini yorumlamak için kullanılır. Numuneden alınan küçük parçalar ile daha yıkıcı olan WDXRF kullanılarak daha net veriler elde edilebilmektedir. Alternatif olarak EDXRF gibi teknikler kullanarak tahribatsız bir yaklaşım uygulanabilir.¹²¹

X-ışınları Floresans (XRF) analiz tekniği, inorganik bileşenlerin belirlenmesi için önemli bir rol oynar. Bu teknik, arkeolojik seramikler üzerinde uygulandığında, numunenin kimyasal değerlerinin kararlı bir şekilde elde edilmesi gibi oldukça elverişli bir özelliğe sahiptir. Özellikle sırlı ve boyalı seramiklerdeki

¹¹⁸ Stuart, 2007: s.149-150.

¹¹⁹ Stuart, 2007: s.150.

¹²⁰ Stuart, 2007: s.150.

¹²¹ Stuart, 2007: s.238-239.

boyalı kısımların analizinde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Her seramik parçasının farklı alanlarından elde edilen veriler yorumlanarak, seramikler üzerine uygulanan boyama ve sırlama işlemlerinin anlaşılması mümkün olmaktadır. Ayrıca, çanak çömlek örnekler üzerine uygulanan pigmentlerin nitelikleri hakkında da bilgi sağlanabilmektedir.¹²²

3.3. Metaller

Raman tekniği, metal alaşımlar ve saf metallere karşı duyarsızdır, ancak metal oksitler ve diğer korozyonlar üzerinde uygulandığında etkilidir. Bu nedenle, bu teknik genellikle metal kalıntıları üzerindeki korozyonun araştırılması için kullanılmıştır. Demir oksitler dışında, bakır oksitlerde de sıklıkla kullanılmaktadır ve eserin geçmişi veya kökeni hakkında bilgi vermektedir. Birçok metal buluntuda bozulma yüzyıllar boyunca kaldığı yerin koşullarına özgüdür.¹²³

Metal araştırmaları için genel olarak iki yaklaşım kullanılmaktadır. İlk aşamada, tarihsel nesnelerin spektrumları kaydedilir ve daha sonra farklı korozyonlu ürünlerin Raman spektrumları ile tanımlanır. Bu yaklaşımda, iyi tanımlanmış bileşimler ile olası tüm korozyon ürünlerinin spektrumları ve iyi bir veri tabanı gerekmektedir. Diğer yaklaşım ise, toprak altında çıkartılan korozyonlu metal buluntular üzerinde ki farklı gömü koşullarının etkisini belirlemek amacıyla, laboratuvar deneylerinde elde edilen korozyonlu örnekler ile karşılaştırılmasıdır. Raman verileri genellikle, XRD tekniği kullanılarak doğrulanmaktadır.¹²⁴

Sikkeler başta olmak üzere, metal nesnelerin kaynak ve üretim teknolojisi çoğunlukla XRF tekniği ile incelenmiştir. Örneğin, Roma sikkeleri koleksiyonu üzerindeki bir WDXRF çalışması sonucunda, farklı derinliklerde gümüş

¹²² Fernando R. Espinoza Quiñones, Carlos R. Appoloni, Pedro H. Aragão, Adenilson O. dos Santos, Luzeli M. da Silva, Paulo F. Barbieri, Virgílio F. do Nascimento Filho, Melayne M. Coimbra, (2001): “EDXRF Study of Tupi-Guarani Archaeological Ceramics”, *Radiation Physics and Chemistry*, Cilt: 61, Sayı: 3, s.711.

¹²³ P. Vandenabeele, H. G. M. Edwards, (2005): “Overview: Raman Spectroscopy of Artefacts”, Howell G.M. Edwards, John M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.173.

¹²⁴ Vandenabeele, Edwards, 2005: s.173-174.

konsantrasyonu belirlenmiştir. Sikkelerin yüzeyindeki yüksek gümüş konsantrasyonu ile Roma paralarında ki değer değişimi görülmüştür. Yaklaşık olarak MÖ.200’lerde, Roma imparatorluğunda sikke alaşımlarına az miktarda gümüş karıştırılmış olmakla birlikte, yüzeylerin zenginleştirilmiş olduğu anlaşılmıştır.¹²⁵

XRF tekniği aynı zamanda, orijinal ve sahte paraları ayırt etmek için kullanılmıştır. 1872 ve 1914 tarihli iki altın para, XRF analizi ile incelenmiş ve sırasıyla yaklaşık %90 ve %0.4 oranında altın ve gümüş içerdikleri anlaşılmıştır. Sahte paraların daha az ya da fazla gümüş ve altın içerdiği anlaşılmıştır. Buna ek olarak çalışma, sikke yüzeylerinin altınla zenginleştirildiğini göstermiştir. Taşınabilir ve tahribatsız XRF enstrümanları, heykel gibi büyük boyutlu metal nesneleri incelemek için de yararlıdır.¹²⁶

3.4. Taşlar

Son birkaç yıl boyunca Raman spektrometreleri, kademeli olarak büyük gemoloji laboratuvarları için standart bir araç haline gelmiştir. Organik içerikli olanlar dahil olmak üzere, neredeyse tüm değerli taşların tahribatsız analizi tekniğin en büyük avantajıdır. Günümüzde Raman spektrometreleri, elmas tedavileri, zümrüt tedavileri, pürüzlü taşların karakterizasyonu, tarihi ya da takı objesi olan taşların incelenmesi, değerli taşların kapanımlarının yanı sıra, değerli taşların orijinal ve sahte ayırımının yapılması gibi durumlarda rutin olarak kullanılmaktadır. Uzmanlar dünya genelinde, incilerin orijinal renkleri ya da birleşik malzemelerin incelenmesi gibi yeni uygulamalar üzerinde çalışmaktadırlar. Bir mineralin Raman spektroskopisi ile incelenmesi karşılaştırmalı bir yöntemdir. Bu nedenle referans spektrumların veri tabanı ya da bir koleksiyonu gerekli ve son derece önemlidir. Son yıllarda çeşitli ürünlerden oluşan çok sayıda referans koleksiyonu laboratuvarlarda oluşturulmuştur.

¹²⁵ Stuart, 2007: s.237.

¹²⁶ Stuart, 2007: s.237.

Ayrıca çoğu mineral, var olan Raman spektrumları ile kolayca karşılaştırılabilmektedir.¹²⁷

Enerji Dağılımlı XRF (EDXRF) tekniği, taşların incelenmesi için tahribatsız ve hızlı bir tekniktir. Örneğin, doğal ve sentetik yakutlar üzerinde yapılan bir çalışmada, sentetik form krom, nikel, bakır ve çinko içerirken, doğal formun potasyum, titanyum, krom, demir, bakır, stronsiyum ve baryum içerdiği gözlenmiştir. Demir, farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda doğal olarak oluşan tüm yakutlarda görülürken, sentetik yakutlarda gözlenmemiştir.¹²⁸

Helenistik mücevherler içerisindeki kırmızı taşlar üzerinde yapılan bir çalışma, taşların coğrafi kökenlerinin ve yapılarının belirmesi amacıyla, XRF tekniğinin yanı sıra PIXE tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada taşlar garnet olarak belirlenmiş ve krom, itriyum gibi iz elementlerin belirlenmesi sayesinde, farklı tipte kırmızı garnetlerin sınıflandırılmasında kullanılabilir olmuştur.¹²⁹

XRF, obsidyen kaynaklarının belirlenmesi çalışmalarında önemli bir araç haline gelmekle birlikte, dünyada ki hemen her obsidyen çalışmasında kullanılmaya başlamıştır.¹³⁰ Özellikle taşınabilir pXRF araçlarının geliştirilmesi, analiz maliyeti ve analiz örneğinin laboratuvar ortamlarına taşınması gibi bir takım sorunların çözümüne yardımcı olmuştur. Taşınabilir XRF ekipmanları, bir el çantasına sığabilecek büyüklük ve ağırlığa sahip olmakla birlikte, kolayca taşınabilmektedir. Örnekleme açısından bakıldığında, pXRF kullanarak daha temsili ve kapsamlı örnekler alınarak, bunlar zamanında ve daha az maliyet ile analiz edilebilmektedir.¹³¹

XRF spektrometresi, örnek yüzeyinin dar bir X-ışını demetine maruz bırakılmasıyla eser ve çoklu nadir elementlerin miktarlarını ölçer. Analiz sürecinde

¹²⁷ Lore Kiefert, Jean-Pierre Chalaïn, Sabine Haberli, (2005): “Case Study: Diamonds, Gemstones, and Pearls: From the Past to the Present”, Howell G.M. Edwards, John M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.379.

¹²⁸ Stuart, 2007: 239.

¹²⁹ Stuart, 2007: 239.

¹³⁰ Milic, 2014: s.285.

¹³¹ John K. Millhauser, Enrique Rodríguez-Alegría, Michael D. Glascock, (2011): “Testing the Accuracy of Portable X-ray Fluorescence to Study Aztec and Colonial Obsidian Supply at Xaltocan, Mexico”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 38, Sayı: 11, s. 3142.

takip edilmesi gereken bazı kriterler vardır. Bunlar; nesnenin iç bileşiminin, en azından X-ışını genişliği dahilinde homojen olması, nesne yüzeyinin yıpranmış ya da bir işlem sonucu kimyasal bileşenlerinin önemli derecede değiştirilmemiş olması, nesnenin fiziksel yüzeyinin düz ve pürüzsüz olması ve örneğin ışın demetini kaplayacak büyüklükte olması gibi dikkat edilmesi gereken durumlardır.¹³² Bahsedilen bu kriterler, analize alınacak tüm örnekler gibi obsidyen ve diğer taş örnekleri için de geçerlidir.

3.5. Biyolojik ve Organik Maddeler

Dişler, mumyalanmış deri, saç, organ, kemik, hayvan toynakları, tırnaklar ve fildişi kalıntıları dahil olmak üzere, insan ve çeşitli canlılara ait pek çok arkeolojik buluntu üzerinde yapılmış, oldukça zengin Raman analizi sonuçları mevcuttur. Çünkü bu tür materyallerin analizinde genellikle NIR lezer ve Raman spektrometreleri kullanılmıştır. Bu tür arkeolojik araştırmaların amaçları içerisinde, ölüm nedeninin ve ölüm sonrası işlemlerin belirlenmesi, hastalık ya da öldükten sonra uğradığı cilt hasarının anlaşılması, biyolojik kökenli kullanım araçları ile bu araçların elde edildiği hayvan türlerinin belirlenmesi, nadiren de olsa biyolojik buluntunun kompozisyonel değişikliklerinden yararlanarak, ölümünden bu yana geçen sürenin belirlenmesi gibi birçok konu yer almaktadır.¹³³

Arkeolojik örneklerin ve sanat eserleri karakterizasyonunda kullanılan Raman spektroskopisinin en önemli özelliği, çok farklı kimyasal bileşimleri olan ve son derece geniş bir aralığı kapsayan biyolojik temelli malzemelerin tahribatsız bir şekilde analiz edilebilmesidir. Arkeolojik biyo-materyallerin Raman spektroskopisi uygulaması ile analizinde, bu materyallerin analizi için kullanılan Infrared tekniğine

¹³² Millhauser vd., 2011: s. 3142.

¹³³ Gregory D. Smith, Robin J.H. Clark, (2004): “Raman Microscopy in Archaeological Science”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 31, Sayı: 8, s.1154.

oranla bazı avantajlara sahip olduğu görülür; bunları şu şekilde sıralamak mümkündür.¹³⁴

- Bir organik malzemenin Raman spektrumunun uygulama kolaylığı, Infrared spektroskopisine oranla daha basittir, kombinasyon bantlarının varlığı spektral veriyi karmaşık hala getirebilmektedir.
- Su ve hidroksil gruplarının Raman etkisindeki küçük saçılma yoğunluğu ve Infrared spektroskopisindeki güçlü emilim gibi nedenlerden dolayı, pamuklu ve tekstil malzemeleri gibi hidratlı arkeolojik biyo-materyallerin karakterizasyonunda Raman tekniğinin kullanılması daha yararlı görülmektedir.
- Raman spektrumunun düşük dalga boyu bölgesine erişebilmek, birçok inorganik ve mineral pigmentlerin karakterizasyonu için hayati önem taşımaktadır, Infrared yönteminde rutin olarak gözlenen ve aslında olmayan bir bölge, biyolojik numuneler için aynı derecede önemlidir. Raman spektrumlarında, biyo-malzemeler için daha az numune ile yapısal bilgi elde edilebilirken, Infrared spektroskopisinde buna ulaşamaz, örneğin insan saç ve derisi gibi keratozik polimerlerin S-S köprüleme modu konformasyonlarında, $\nu(SS)$ 490-530⁻¹ bölgesinde Raman spektrumu oluşur. Bu Raman-aktif modu gözlemi, arkeolojik saç örneklerinin keratozik bozulmasını incelemek için hayati önem taşır.
- Yüzeylerinin şekli ve yansıtma özellikleri numuneler için hayati önem taşır, numune mekanik ya da kimyasal bir ön hazırlık aşamasına tabi tutulamaz, kazıma veya eksizyon (bir dokunun çıkartılıp atılması) genellikle yasaklanmıştır ve araştırmacılar tarafından önerilmez. Infrared tekniğinde numuneler kavisli yüzeylerin düzleştirilmesi ön işleminden sonra incelemeye alınmaktadır.
- Biyo-materyal kombinasyonları ve inorganik ya da mineral kaynaklı bileşenler gibi arkeolojik örneklerin analizi için Raman tekniği uygun bir tekniktir, bu sayede, örneğin seramik eserler üzerindeki reçine kalıntıları ya

¹³⁴ Howell G.M. Edwards, (2005): “Overview: Biological Materials and Degradation”, Howell G.M. Edwards, John M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.231.

da organik kaplamalar gibi numunelerin bileşimleri hakkında yarı-kantitatif bilgiler elde etmek mümkün olmaktadır.¹³⁵

Raman spektroskopisinin fildişi incelemeleri için oldukça etkili bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bu teknik, gerçek ve taklit fildişi eserleri ayırt etmek için kullanılabilir. Protein ve hidroksiapatit bileşimleri göreceli olarak fildişi eserler için karakteristiktir. Bu bileşenler ile ilgili Raman bantları tanımlama yapmak için kullanılır. Raman spektroskopisi, farklı fildişi türlerini ayırt etmek için de kullanılmıştır. Türüne bağlı olarak, organik ve inorganik bileşenlerin nispi bant yoğunlukları, yapay fildişi ile karşılaştırıldığında daha ince varyasyonlar oluştursa da kullanılmaktadır. Bununla birlikte çok değişkenli analizin, spektrumların küçük varyasyonlarını saptamak için başarılı olduğu kanıtlanmıştır.¹³⁶

Raman spektroskopisi, reçine ve dişetlerinin geniş bir yelpazede karakterizasyonu için tahribatsız ve oldukça verimli bir araçtır. Raman bantlarının kehribar, ağaç sakızı, gomalak, reçine, çam sakızı reçinesi, mastika, sıgla, mür ve çeşitli zamklar ile ilgili ayrıntılı tayini yapılmıştır. Raman spektroskopisi amber çalışmaları için de yararlı olmuştur. Kehribardan yapılmış mücevherlerdeki süksinik asit içeriğinden yararlanılarak coğrafi kökenlerinin belirlenmesi ve fenolik reçinelerden yapılmış taklitlerinin saptanması, bu teknik kullanılarak sağlanmıştır.¹³⁷

Keratozik maddelerin Raman spektrumları boynuz, tırnak ve kaplumbağa kabuğu gibi malzemeleri karakterize etmek ve bunları taklit etmek için kullanılan malzemelerin ayır edilmesi amacıyla kullanılmıştır. Raman spektrumları, boynuz, tırnak ve kaplumbağa kabuğu gibi malzemelerin keratinli yapılarını göstermektedir. Buna ek olarak, keratozik malzemelerin spektrumları arasında tespit edilmesini sağlayacak kullanışlı farklar bulunur; bu farklılıkları 500 cm^{-1} 'deki S-S bant gerilmelerinde ve 640 cm^{-1} 'deki C-S bant gerilmelerinde görmek mümkündür.¹³⁸

Mumyalardaki bozulmalar da Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu teknik mumyaların saç, tırnak ve cilt örneklerini incelemek için kullanılır. Örneğin,

¹³⁵ Edwards, 2005: s.231-232.

¹³⁶ Stuart, 2007: s.152.

¹³⁷ Stuart, 2007: s.152.

¹³⁸ Stuart, 2007: s.152-153.

amit I ve III bantlarındaki indirgenmiş protein yoğunlukları, mumyalanmış derideki ikincil protein yapısında gözlenen değişiklikleri ifade eder ve protein kaybının bir göstergesidir. Mumyalama işlemlerinin tespiti lipid bantlarının incelenmesiyle elde edilir. Raman spektroskopisi yöntemi kullanılarak saç örneklerinin çalışılması daha zordur, çünkü güçlü arka plan floresan emisyonu oluşur. Tırnak, esas olarak keratinden oluşur, bu tür malzemelerde Raman spektroskopisi kullanılırken boynuz, toynak ve kaplumbağa kabuğu gibi malzemeler ile benzer analitik yaklaşımlar uygulanmaktadır.¹³⁹

Kompleks bir madde olmasına rağmen ahşap malzemeler de Raman spektroskopisi kullanılarak analiz edilebilmektedir. Birçok çalışmada farklı türde ahşap eserlerin Raman bantları atanmıştır. FT-Raman spektroskopisi, 16. yüzyıldan kalma, yaşlanmaya maruz kalmış ahşaplardaki değişiklikleri incelemek için kullanılmıştır. Çeşitli zaman aralıklarında, sodyum hidroksit çözeltisine maruz kalması ve yüksek sıcaklıkların etkisi gibi durumlar, PCA (Temel Bileşen Analizi) kullanılarak analiz edilmiştir. Yaşlanmaya maruz kalan ağaç örnekleri için, lingin ve selüloz ile ilişkili bantlarda bir azalma açıkça gözlenmiştir.¹⁴⁰

3.6. Freskler

Fresk boyama tekniği, henüz kurumamış olan taze sıva üzerine pigmentlerin uygulanması tekniğidir. Islak kireç sıva, başta çözünmeyen kalsiyum karbonat olmak üzere, hava içerisindeki karbondioksit ile reaksiyona girerek pigment için bağlayıcı görevi görür. Bu pigment konsolidasyonu, sıvalı duvarı freske dönüştüren son derece dayanıklı bir boyama oluşturur. Diğer boyama tekniklerinin aksine, fresk boyama tekniğinde pigmentler kireç taşının içine bağlanmaktadır. Bir fresk, dış ortamdaki hava ile temas halinde 2 ila 12 saat arasında bir sürede oluşmaktadır ve kalsiyum karbonat kristallerinin oluşumu sırasında uygulanmalıdır. Büyük boyutlu freskler bölümler halinde boyanabilir. Her bölümün aynı gün içinde tamamlanması ve sonucun tatmin edici olması gerekir, eğer başarısız bir uygulama ise bölümün

¹³⁹ Stuart, 2007: s.153.

¹⁴⁰ Stuart, 2007: s.153.

sıfırdan yapılması gerekmektedir. Her bir bölümün boyutu, detay ve kompozisyon karmaşıklığını yaratan sanatçı tarafından belirlenmektedir.¹⁴¹

Geleneksel duvar resimleri ağırlıklı olarak kireç temelli sıvalar ve mineral pigmentler gibi inorganik malzemelerden yapılır. Bununla birlikte, küçük miktarlarda organik maddeler, genellikle farklı sanatsal ve teknik sonuçlar elde etmek için kullanılır. Organik maddeler genellikle kireç sıva uygulandıktan sonra pigmentler için bağlayıcı madde olarak eklenir. Bu, alkali koşullarda kararsız olan pigmentler için gereklidir, tipik olarak freske uygulanamayan bakır ve kurşun bazlı pigmentler, secco çalışmalarında sanatçılar tarafından kullanılmıştır.¹⁴²

Raman spektroskopisi tekniği, genellikle fresklerdeki pigmentler üzerinde uygulanmaktadır. Yapılan çalışmaların amacı çoğunlukla pigmentlerin belirlenmesi yoluyla, sanatçı tarafından kullanılan renklerin bir sınıflandırmasının yapılması olmuştur. Ayrıca, yüzey üzerindeki sıva veya renkli katmanda mevcut olabilecek bileşiklerin tespiti, süreç içerisinde pigmentlerde meydana gelen bozulmanın anlaşılması, kullanılan malzemenin kökeni, kullanılan pigmentlerin fresk uygulaması ile uyumlu olup olmadığı ve sanatçının tekniği hakkında bilgi elde edilebilmesi gibi konuları da eklemek mümkündür.¹⁴³

Analitik sonuçların yorumlanmasına yardımcı olmak için, eski çağlarda kullanılan maddeler hakkında tarihsel risalelerin ve belge niteliğindeki kaynakların taranması önemlidir. Hammaddelerin seçilmesi, arıtılması ve yapay modellerinin hazırlanması gibi bazı deneysel çalışmalar yapılmıştır.¹⁴⁴

XRF tekniği, tarihsel boyamaların soruşturulması kapsamında yüzey değişimleri, rötuşlar, yeniden yapılmış boyamalar ve inorganik pigmentlerin temel olarak tanımlanması amacıyla freskler üzerinde kullanılmaktadır. Detaylı bir araştırma için, görüntüleme teknikleri ile birleştirildiğinde (örneğin IR-Radyografisi), özellikle seçim alanları ve daha fazla örnekleme yapmak etkili bir şekilde

¹⁴¹ Danilo Bersani, Pier Paola Lottici, Antonella Casoli, (2005): “Case Study: Micro-Raman and GC-MS of Frescoes”, Howell G.M. Edwards, John M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.130.

¹⁴² Bersani vd., 2005: s.130.

¹⁴³ Bersani vd., 2005: s.130-140.

¹⁴⁴ Bersani vd., 2005: s.135-136.

azaltılacaktır. Çünkü fresk çalışmalarında sadece tahribatsız araçlar kullanılması, katman stratigrafisi ve boyama tekniğinin tanımlanmasını sınırlamaktadır. Taban boyamaları ve zemin katmanlarındaki elementler, genellikle tüm ölçülen alanda birlikte bulunmaktadır.¹⁴⁵

3.7. Cam Eserler

Camlar tanım olarak, kristalleşme olmaksızın erimiş hale gelen doğal füzyon ve olası katılma ile silikatların bir karışımı olarak üretilen, şekilsiz saydam ve yarı saydam maddelerdir. Camın ana maddesi kumdur. Tipik olarak, camın imal edilişi sırasında ilave edilen kireç, soda külü ve potas gibi diğer oksitler, SiO_2 ve viskozitenin erime noktası gibi anahtar faktörlerini azaltılmasında yardımcı olur. İstenen nihai ürüne bağlı olarak, çeşitli nedenlerle eklenen diğer bazı hammaddeler de vardır; örneğin, kırılma gücünün artırılması için kurşun oksit, ısı genleşmesini azaltmak için bor, dayanıklılığını artırmak için alüminyum oksit, çeşitli renklendirici malzemeler, oksitleyici maddeler vs.¹⁴⁶

Eski çağlardan günümüzü kalan cam eserler için kullanılan “antik cam” terimi 17. yüzyılın ortasından önce üretilen cam anlamına gelir. Bu dönemden önceki cam üretiminde rasyonel bir anlayış yoktur. Antik çağlarda cam yapımı olasılıkla deneme yanılma yöntemiyle gelişmiştir. Mevcut olan farklı malzemelerin arasından, deneme yoluyla uygun olan malzemelerin özellikleri keşfedilerek seçilmesi ile cam yapımı konusunda bilgi sağlanmıştır. Antik camlar için, henüz daha asıl kimyasal işlemlerin belirlenememiş olduğunu ve kimyasal bileşenlerinin çoğunun malzemelerin bir parçası olarak kullanıldığını söylemek mümkündür. Camlar için gereken dönüştürücü maddenin miktarı, fırın teknolojisinin gelişimine bağlıdır. Yaklaşık olarak MS 1000'e kadar soda (Na_2O) cam yapımı için kullanılan alkali

¹⁴⁵ David Hradil, Janka Hradilová, Silvie Švarcová, Eva Kotulanová, (2008): *Handheld XRF for the Preliminary Screening of Early Romanesque Frescoes in Slovakia*, <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/090Hradil.pdf> (27.09.2015), s.1.

¹⁴⁶ Jose Almirall, Ben Naes, Erica Cahoon, Tatiana Trejos, (2012): *Elemental Analysis of Glass by SEM-EDS, μXRF , LIBS and LAICP-MS*, <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/grants/240592.pdf>, (27.09.2015), s.14-15.

olmuştur. Sodanın birincil kaynağı hidratlı doğal sodyum karbonat olan natrondur. Bu madde, kurumuş göl yataklarında doğal olarak bulunan bir tuzdur. Cam yapım pratiğindeki en önemli teknik atılımlardan birisi MS 1000 civarında gerçekleşmiştir, bu tarihten sonra potas (K_2O), düzenli alkali kaynağı olarak soda yerine kullanılmaya başlamıştır.¹⁴⁷

Camlar SiO_4 tetrahedra'nın köşelerinde bulunan oksijen atomları ile oluşturulan silikat ağlardır. Bu tetrahedral bağlantılara alüminyum, magnezyum, demir ve alkali/toprak alkali metal iyonları dahil edilerek, erime sıcaklığı, viskozite, ısıl genleşme, renk, kimyasal direnç vb. özellikleri değiştirilir. Raman bantlarındaki hat-genişliği ve ilişkili bantların spektral pozisyonuyla, SiO_4 tetrahedral titreşim birimindeki bu değişiklikler anlaşılabilir. Camsı ya da kristal yapılı saf silikat ve alüminatların Raman spektrumları karşılaştırıldığında, Si-O bükülme ve gerilme modlarının Raman kesitinin, Al-O bağındaki karşıtlarından daha güçlü büyüklükte olduğu açıkça görülür. Si-O bağı daha fazla kovalent karakterden oluşur. Birincil bir yaklaşımla, titreşim birimlerini SiO_4 'ün varlığına bağlamak mümkündür. Nitekim Si-O bağı kuvvetli kovalent karakteri ile kıyaslandığında, birçok iyonik Al-O bağının Raman kesiti ihmal edilebilmektedir.¹⁴⁸

Camın nano-yapısı aslında, kütle bileşimi ve dengeli erime sıcaklığı gibi iki önemli faktörün bir fonksiyonudur. Camın yapısı yaklaşık olarak 700°C ile 1450°C arasında değişen sıcaklıklarda dönüştürülebilir. Sonuç olarak camın kompozisyonel aralığı çok büyük olabilir. Açık bir şekilde görülmektedir ki kullanılan hazırlama yöntemlerinin başında fırın sıcaklığının değiştirilebilmesi gelmektedir. Farklı bileşenlerin hazırlama sırasında kullanılabilmesi bunun bir sonucudur. Kullanılan hammaddeler ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi Raman spektroskopisi yöntemi kullanarak incelemek mümkündür.¹⁴⁹

¹⁴⁷ Júlia Gens Fernández, (2009): *Optical Characterization and Analysis of Archaeological Glass Artefacts*, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Òptica i Optometria, Yüksek Lisans Tezi, Barselona, s.1-2.

¹⁴⁸ Philippe Colomban, (2005): "Case Study: Glasses, Glazes and Ceramics – Recognition of Ancient Technology from The Raman Spectra", H. G. M. Edwards, J. M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.193.

¹⁴⁹ Colomban, 2005: s.193-195.

Antik Camların Raman spektrometresi ile analizi birçok nedenden dolayı yapılabilir, bunların arasında kullanılan hammaddelerin kaynağı, hammadde bileşenleri vb. gibi nedenler sayılabilir. Örneğin, 12. ve 19. yy ait vitraylar üzerinde yapılan bir FT-Raman çalışmasında, kullanılan kırmızı pigmentlerin hammaddesinin okru olduğu anlaşılmıştır.¹⁵⁰

XRF yöntemi, tarihi cam eserlerin kompozisyonlarının belirlenmesi için oldukça etkili bir yöntemdir. Kullanılan üretim teknolojisi ve hammadde materyalleri hakkında bilgi sağlanabilir. Bu tekniğin yeteneğinin sağlamış olduğu iz analizi, camların sınıflandırılmasına olanak sunar.¹⁵¹ Mikro-XRF spektroskopisinin, özellikle etnografik eserler üzerindeki cam boncuklarda ve genel olarak camların çalışılmasında pek çok kez uygulanmıştır. XRF bir yüzey analizi tekniğidir. Dolayısıyla da, niceliksel verilerin üretilmesi ve elementlerin bileşen kompozisyonlarının ağırlık yüzdesinin belirlenmesi gibi durumlarda, eşleşen matris standartları ile spektrometrenin ayarlanmasını gerektirir. Örneğin, hem fiziksel geometri hem de elemental kompozisyon, referans materyaller ile benzer olmalıdır. Cam standartları, deneysel kalibrasyonları oluşturmak için kolayca kullanılabilir olmasına rağmen, nesnelerin kaplanmış bölgelerinin ölçülmesi için kullanılabilir standartlar elde etmek oldukça zordur.¹⁵²

XRF yönteminin en önemli dezavantajlarından biri, düşük kütleli elementlerin algılanması ile ilgili sınırlamalarıdır. Elementlerin tespit edilebilir olması için, belirli matriste verilen elementin konsantrasyon ve atomik ağırlığı yeterince yüksek olmalıdır. Bununla birlikte, sodyum ve magnezyumun gibi elementlerin ölçülmesi mümkün olsa bile, bu elementler için tespit sınırları ve analitik hassasiyet derecesinin uygunluğu düşüktür. XRF yöntemi, bazı elementlerin ölçülmesinde oluşan kısıtlamalarına rağmen, tahribatsız tekniği ile diğer birçok analitik tekniğe oranla ağır basmaktadır.¹⁵³

¹⁵⁰ Stuart, 2007: s.150-151.

¹⁵¹ Stuart, 2007: s.238.

¹⁵² Maria Fusco, Robert J. Speakman, (2010): “The Application of X-Ray Fluorescence (XRF) Spectrometry in the Characterization of Glass Degradation in Beaded African Art”, *The Bead Forum*, Sayı: 56, s.8.

¹⁵³ Fusco, Speakman, 2010: s.8-9.

Genellikle, elemental belirleme ve nitel veri, çoğu araştırma sorusunu cevaplamak için yeterlidir. İlgili elemente ilişkin belirli bir x-ışını enerjisinin sayılarına bakılarak, konsantrasyonları majör, minör ve eser miktar olarak kategorize edilebilir. Kararsız ya da bozulan camlar için ne tür bir akı (emaye işinde kullanılan ve kolay eriyen bir çeşit cam) malzemesinin kullanılmış olduğu bilgisi, camın önemli bileşenlerini tanımlamak için yeterli olabilir. XRF aynı zamanda akı malzemesine ek olarak, inorganik renklendiriciler, renk düzenleyiciler ya da güçlendirici ve renk seyreltici (erimiş karışıma kabarcıkları azaltmak için ilave edilen) gibi katkı maddelerinin varlığını tespit edebilir. XRF yöntemi, madde örnekleme yapıldığında cam yüzeyi üzerindeki bozunum unsurlarının en yüksek atomik ağırlığını tespit edebilir. Yöntem, bileşik seviyesinde bir örneğin tespitinde yardımcı olurken, elementin yüksek atomik ağırlığının mevcudiyeti hakkında da bilgi sağlar.¹⁵⁴

Analiz tekniğine dair bir örnek vermek gerekirse, genellikle tahribatsız olarak bildiğimiz XRF tekniğinin, tahribat içeren bir kullanımını kısaca burada açıklamak, farkındalık oluşturmak adına yerinde olacaktır. Bohemya'ya ait cam örnekleri TXRF (Toplam Yansıma X-ışını Floresans) çalışmasına konu olmuştur. Bu çalışmada, önerilen kullanımların aksine yıkıcı bir örnekleme işlemi uygulanmış ve ince cam tozu numunesi, elmas bir dişçi matkabı vasıtasıyla öğütülerek elde edilmiştir. Çoğunlukla nesnelerin altından alınan bu tanelerin bazıları, TXRF ile doğrudan analiz edilmiştir. Elementlerin farklı kombinasyon oranlarının minör bileşenleri Ba, Rb, Sr, Zn ve Ti olarak hesaplanmış ve bilinen tarihi cam bileşimleri ile karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte, yıkıcı bir örnekleme gerektirmediği göz önünde tutulmalıdır. Cam objeler taşınabilir EDXRF cihazları kullanılarak kolay ve tahribatsız olarak analiz edilebilmektedir.¹⁵⁵

¹⁵⁴ Fusco, Speakman, 2010: s.8-9.

¹⁵⁵ Alex von Bohlen, (2004): *Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry -A Versatile Tool For Ultra – Micro Analysis of Objects of Cultural Heritage* , http://www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2004/Bohlen_03_03_04.pdf (27.09.2015), s. 32.

3.8. Taşınabilir Spektrometreler ve Yerinde Analiz

Kültürel kalıntıların analiz edilmesi için mevcut analitik tekniklerde büyük bir çeşitlilik söz konusudur ve bu teknikler arasında yer alan Raman spektroskopisi ise en değerli tekniklerden biri konumundadır. Ancak, eserlerin bütünlüğünün bozulmasına yol açması nedeniyle numune alma işlemi sakıncalıdır ve bundan dolayı da geleneksel yöntemler ile analiz yapılması zarar verici olmaktadır. Tahribatsız mobil enstrümantasyon, kültürel kalıntılar üzerinde analiz yapılması gerektiğinde, yerinde bilgi almak ve eserlerin bütünlüğünü korumak için uygun bir seçenek sunmaktadır. Bu anlamda mobil Raman spektroskopisi, mağaralardaki kaya resimleri, müze arşivlerindeki duvar resimleri ve değerli koleksiyonlar üzerinde yapılan bilimsel çalışmalarda görüldüğü gibi, çok yönlü ve uyumlu bir teknik olma özelliği göstermektedir. Günümüzde yapılan çalışma örneklerine bakacak olursak, yerinde analizler ile elde edilen sonuçların oldukça iyi ve laboratuvar ortamlarındaki sabit spektrometrelerle aynı başarıda sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür.¹⁵⁶

Raman spektroskopisi alanındaki en son gelişmelerden birisi olan fiber optik taşınabilir Raman spektrometreleri tamamıyla yerinde analizler için tasarlanmıştır. Bu cihazın özü, bir lazer kaynağı, eşel mazgala dayalı bir dizi optik ve şarj akupajlı bir dizi detektörden oluşur. Detektör, veri işleme ve görüntüleme için bir bilgisayara bağlanır. Taşınabilir Raman spektrometresi, hareketsiz parçalarıyla, dalga sayısının bir fonksiyonu olarak saçılma yoğunluğunun grafiğini oluşturan bir alettir. Bu spektrometrelerde, mikroskop ve sabit numune bölümü yerine, numune probu, spektrograf ve lazer bağlamak için fiber optik kablolar kullanılır. Yüksek verimli dar bant-geçiş filtresi içeren prob, parazit ışıktan Raman sinyali ayırmak için ikinci bir monokromatör ihtiyacını ortadan kaldırır. Probun uzaysal çözünürlüğü mikroskoba oranla daha azdır, ancak esnek olma özelliği ile nesnenin boyutu ne olursa olsun spektrumları ölçülebilmektedir. Ayrıca alet küçük olduğu için, hareketli parçası yoktur ve lazer için soğutma suyu gerektirmez, mütevazı bir güç gereksinimi olmakla

¹⁵⁶ Marco Veneranda, Mireia Irazola, Africa Pitarch, Maitane Olivares, Ane Iturregi, Kepa Castro, Juan Manuel Madariaga, (2014): "In-Situ and Laboratory Raman Analysis in The Field of Cultural Heritage: The Case of A Mural Painting", *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt: 45, Sayı: 3, s.228.

birlikte hassas odaklama optikleri de yoktur. Alan çalışmaları kullanılmak üzere uyarlanmıştır. Bu taşınabilir spektrometrelerle birlikte, yerinde ölçümler için, özellikle ulaşılmaması zor mağaraların içine alet taşımak sorun olmayacaktır.¹⁵⁷

Arkeometrik araştırmalarda genellikle değerli ve kırılgan eserler incelenir. Analizlerde, spektrometrelerin eser üzerinde bırakabileceği muhtemel hasarın en aza indirilmesi elde edilebilecek olan bilginin ise en üst seviyede olması istenmektedir. Tahribatsız bir spektroskopik teknik olan Raman spektroskopisi yönteminin, bir eserden numune alındığında, daha sonraki araştırmalar içinde saklanabilmesi gibi önemli bir yaklaşımı vardır. Yöntem aynı zamanda, laboratuvar aletleri kullanılarak küçük nesnelerin tahribatsız analizi için de kullanılabilir. Nispeten düz nesneler söz konusu olduğunda bile, nesnenin belirli alanlarının haritalanması da mümkün olmaktadır.¹⁵⁸

Taşınabilir Raman spektroskopisi tekniğinin geliştirilmesiyle, eserlerin laboratuvar ortamlarına taşınmasına gerek duyulmadan doğrudan yerinde incelenmesi mümkün olmuştur. Fiber optik prob başlıkların, pigmentlerin incelenmesinde başarılı sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Bu özel araçlar sanatsal ve arkeolojik eserlerin belirli analitik ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiştir. Taşınabilir spektrometreler, müze ortamları ve duvar resimlerinin yerinde analizi gibi çok farklı koşullar altında kullanılmıştır. Bu teknik aynı zamanda, X-ışınları floresan (XRF) tekniği gibi tamamlayıcı in-situ yaklaşımlar ile birlikte de kullanılmaktadır. Giderek artmakta olan bu mobil cihazların kullanımı, vitraylar, seramik kaplar, kaya sanatı ve benzeri arkeolojik eserlerin dışında, farklı disiplin alanlarında da yer bulmuştur. Ayrıca bu taşınabilir spektrometreler, tarihi yapıların çevresel etkiler nedeniyle bozulmasını araştırmak içinde kullanılmıştır.¹⁵⁹

¹⁵⁷ William B. White, (2006): "Identification of Cave Minerals by Raman Spectroscopy: New Technology for Non-Destructive Analysis", *International Journal of Speleology*, Cilt: 35, Sayı: 2, s.106.

¹⁵⁸ Debbie Lauwers, Anna Garcia Hutado, Vinka Tanevska, Luc Moens, Danilo Bersani, Peter Vandenabeele, (2006): "Characterisation of A Portable Raman Spectrometer for In Situ Analysis of Art Objects", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Cilt: 118, s.295.

¹⁵⁹ Lauwers vd., 2014: s.295.

Duvar resimleri durumunda, pigmentler ile maddelerin kimyasal bileşimlerinin çalışılması, genel olarak karmaşık ve karakterizasyonu zor bir iştir. Neyse ki son yıllarda gerçekleşen teknolojik ilerlemelerle birlikte, Raman gibi son nesil spektroskopik teknikler ve aynı zamanda Dağınık yansıma Kızılötesi (DRIFT) ile Enerji Dağılımlı X-ışını Floresan (EDXRF) spektroskopilerinin geliştirilmesi bu sorunların aşılmasına yardımcı olmaktadır. Ancak, bu yaklaşımlar genellikle eserlerin korunması ve doğası hakkında yeterli bilgi sağlamış olsa bile, elde edilen verilerin laboratuvar analizleri ile desteklenmesi gerekmektedir. Kesit analizi için numune alma mikro-yıkıcı olmasına rağmen, orijinal eserler ve yenileme çalışmalarında kullanılan hammadde ile ilgili daha fazla bilgi elde edilmesi nedeniyle, çoğu zaman gereklidir. Fakat bu durumda dahi, örnekleme noktalarının seçilmesinde yardımcı olduğu için yerinde analiz yöntemleri oldukça yararlıdır.¹⁶⁰

Bu analitik teknikler ile birlikte, görüntü ve kimyasal haritalama analizleri, kültürel miras malzemelerinin analizi için en önemli araçlardan biri haline gelmiştir. Aslında, görüntü analizi için kullanılan teknikler arasında Raman ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile enerji dağıtıcı X-ray spektrometresi en popüler araçlardır. Bu anlamda, kültürel miras alanında mikro-Raman görüntüleme yaklaşımı ile ilgili bazı çalışmalar, vitraylar üzerindeki kabukların belirlenmesi, demirden yapılmış arkeolojik eserler üzerinde pas oluşumunun belirlenmesi, mikro örnekler üzerindeki boya tabakalarının karakterizasyonu ve karotenoid dağılımlarının çalışılması ile duvar resimlerindeki biyo-patina kalınlıklarının çalışılması gibi konuları içermektedir. Ayrıca, Raman görüntülemesinde veri, tamamlayıcı analitik teknikler kullanılarak elde edilen bilgiler ile kombine edilmiştir.¹⁶¹

Genellikle korozyona uğramış metalik eserlerin numune analizi Saçılmalı Elektron görüntüleme (BSE) yöntemiyle, duvar resimlerindeki kırmızı kurşun pigmentinin ayrışma sürecinin belirlenmesi μ -XRD, EDX haritalama ve BSE görüntüleme yöntemleriyle yapılmaktadır. 19. yüzyıldan itibaren yapılmış olan porselen kartlarındaki pigment dağılımını belirlemek için EDXRF ve eserler üzerindeki koruma çalışmasında, penetrasyon derinliğini tanımlamak için XRD ile

¹⁶⁰ Veneranda vd., 2013: s.228.

¹⁶¹ Veneranda vd., 2013: s.228-229.

birlikte SEM-EDX yöntemleri kullanılmıştır. Buna ek olarak SEM-EDX yüzey morfolojisi ve eserler üzerinde mikro büyüklükteki alanların temel bileşimleri hakkında bilgi verebilmektedir. Dolayısıyla, kompozisyon görüntüleri ve mikro-analitik haritalar sayesinde, numune yüzeyindeki bir boya kesiti boyunca, bir element ya da bileşiğin dağılımı daha kapsamlı şekilde araştırılabilmektedir.¹⁶²

Yukarıda bahsetmiş olduğumuz analitik araçların içinde, Raman tekniği ile birlikte arkeoloji alanında en sık kullanılan temel tekniklerden birisi de X-ışınları Floresan (XRF) tekniğidir. Teknik, yerinde analizler için tasarlanan taşınabilir spektrometrelere sahiptir. Taşınabilir XRF analizörleri, in-situ element analizi için tasarlanmış ve üretilmiştir. Alaşımlar ve cevherlerin hızlı inceleme verimliliğini artırma özelliğine sahiptir. Bu teknikten aynı zamanda, endüstri ve toprak kirliliği gibi diğer analitik çalışmalarda akademik analistler tarafından da faydalanılmıştır.¹⁶³

Taşınabilir XRF cihazları, siyasi sınırlar arasında kolayca taşınabilecek ve uzman olmayan teknisyenler tarafından kullanılabilecek minyatür bir enstrümantasyon spektrometresidir. Çok hassas olan detektörleri ve çoğu durumda radyo aktif olmayan x-ışını kaynaklarından yararlanır. Büyük-küçük miktarlarda ölçümler ve iz element analizleri için genellikle yeterince etkili olan bu taşınabilir analizörler, pil veya AC gücüyle çalıştırmak için yeterince verimlidir. Taşınabilir XRF analizörleri, tahribatsız analitik yetenekleri ile sanat tarihçiler, müze küratörleri ve alan arkeologlar tarafın tercih edilmektedir. Tekniğin bu özellikleri, arkeoloji bilimi içerisindeki yaygınlığını artırmıştır.¹⁶⁴

Taşınabilir XRF spektrometreleri esnek ve tahribatsız oluşu nedeniyle müzeler, sanat galerileri ve diğer yerlerde bulunan kırılgan veya nadir eserlerin yerinde analiz edilmesinde kullanılan başlıca tekniklerden biri olmuştur. Taşınabilir XRF arkeolojik alanlarda; metalürji ile ilişkili tortuların analizi, geçmişteki insan faaliyetlerini belirlemek için topraktaki organik madde içeriğinin belirlenmesi,

¹⁶² Veneranda vd., 2013: s.228-229.

¹⁶³ Travis A. C. Freeland, (2013): *Beyond Sourcing: Portable X-ray Fluorescence and Archaeological Ceramics*, Simon Fraser Universit, Department of Archaeology, Yüksek Lisans Tezi, s.44-45.

¹⁶⁴ Freeland, 2013: s.44-45.

taşların hammadde kaynakları ve ticarete konu olabilecek kalıntıların karakterizasyonu gibi durumlar için kullanılmıştır.¹⁶⁵

Enerji Dağıtıcı X-ışınları spektrometresi için X-ışını enstrümantasyon son birkaç yılda önemli ölçüde ilerlemiştir. Kompakt tasarımlı, oda sıcaklığında ve düşük enerjili X-ışını tüpleri ile çalışan X-ray detektörleri, portatif EDXRF (Enerji Dağılımlı X-ışını Floresansı) ölçümler için bütünleşmiş sistemlerle montajlanma özelliğine sahiptir. Bu teknik, yerinde analiz için numune sayısında pratik olarak hiçbir sınırlama olmaksızın, tahribatsız ve çoklu elemental analiz olanağı sunmaktadır. Ayrıca hızlı bir yöntem olup, benzer nesnelerin geniş koleksiyonlarını kısa bir süre içinde analiz edebilir veya belirli bir eserin pek çok farklı yerinden incelenmesine olanak sağlama özelliğine sahiptir. EDXRF çoğu zaman, arkeolojik malzemelerin bağlı oldukları fiziksel durumları ya da genel durumlarından kaynaklanan sorunlar ile karşı karşıya kalmaktadır. EDXRF spektroskopisinin doğru sonuç veren ölçüm işlemleri, sadece homojen malzemeler üzerinde uygulanabilir. Eski eserler çoğu zaman iyi korunmuş değildirler, uygulama yüzeyi homojen olmayan düzensizlikler ya da korozyon etkileri sergiler. Bu nedenle, mobil EDXRF tekniğinin kullanılması ile sınırlı bir hacimden elde edilen sonuçların bütün bir eseri ne dereceye kadar temsil ettiğine yönelik bir sorun ortaya çıkmaktadır.¹⁶⁶

EDXRF'nin en gelişmiş portatif cihazlardaki analitik bulunum (keşif) aralığı sodyum z-11'den uranyum z-92'ye kadar olan aralığı kapsar. Tekniğin kaynak çalışmalarında belirli elementler için yüksek hassasiyet sergilemesi nedeniyle, sadece eserin ana unsurlar aracılığıyla değil, aynı zamanda iz-elementleri kullanılarak ta yapılabilmektedir.¹⁶⁷

EDXRF yönteminin en önemli dezavantajı, analiz edilmiş elementlerin oksidasyon durumunu belirleme ve içerdiği mineral ya da bileşenlerin bileşik formları hakkında bilgi verme konusundaki zayıflığıdır. Bu nedenle, diğer

¹⁶⁵ Freeland, 2010: s.45-46

¹⁶⁶ A.G. Karydas, X. Brecoulaki, Th. Pantazis, E. Aloupi, V. Argyropoulos, D. Kotzamani, R. Bernard, Ch. Zarkadas, Th. Paradellis, (2005): "Importance of in-situ EDXRF Measurements in the Preservation and Conservation of Material Culture", M. Uda, G. Demortier, I. Nakai (eds), *X-rays for Archaeology*, Springer, Hollanda, s.28.

¹⁶⁷ Karydas vd., 2005: s.28.

tamamlayıcı teknikler ile birlikte kullanılması, sanat eserlerinin korunması ve arkeometrik çalışma alanında gözlenen sorunları için gereklidir. Tarihi resimlerdeki çeşitli pigmentlerin incelenmesi sırasında, EDXRF yönteminin sınırlı analitik rezolasyon derinliği gibi bir sorun ortaya çıkabilir. PIXE ve EDXRF tekniklerinin birlikte kullanılması, bu tür durumlarda sorunun çözümüne yardımcı olmaktadır.¹⁶⁸

¹⁶⁸Karydas vd., 2005: s.28.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR: UĞURLU-ZEYTİNLİK PREHİSTORİK YERLEŞİMİ ÖRNEĞİ

4.1. Çalışma Bölgesi

Türkiye'nin en büyük adası olan Gökçeada, Gelibolu Yarımadası'na 20 km. uzaklıkta olup, Ege Denizi'nin kuzeydoğusu ile Çanakkale Boğazı'nın kuzeybatısında yer almaktadır. 285 km² yüzölçümüne sahip olan Gökçeada'nın büyük eksenini güneybatı-kuzeydoğu doğrultusunda uzanır. Bu doğrultu, Gelibolu Yarımadası'nın uzanışı ile paralellik gösterir. Ada, Anadolu-Gelibolu kıta sahanlığı üzerinde yer alır. Gökçeada, volkanik kayalardan (andezit fay ve tüfleri) yapılı dik yamaçlı tepeler ve flişler içinde yerleşen derin vadilerden oluşan bir topografya gösterir. Gökçeada'nın yüksek kesimleri, ana çizgileri ile orta ve kuzey kesimlerde yer alır. Doruk Tepe, 673 metre ile en yüksek zirveyi oluşturur. Biraz daha kuzeyde Ulukaya Tepe 638 metre yüksekliktedir. Kuzeyden güneye yükselti ve eğim değerleri düzenli olarak azalmaktadır.¹⁶⁹

4.1.1. Çalışma Bölgesinin Jeolojik Özellikleri

Gökçeada'da en eski tortul kayaların Eosen yaşlı birimler olduğu bilinmektedir. Alt birimlerde şeyl, kumtaşı-şeyl, kireçtaşı ve şeylden oluşan istif, Erken-Orta, Orta ve Geç Eosen olarak tarihlendirilmiştir. Bu birimlerin üzerine kumtaşı-şeyl, kumtaşı, ince kömür bantlı çakıltası-kumtaşı katmanları gelir ve bunlar da Erken-Orta, Orta ve Geç Oligosen yaşlı olarak belirlenmiştir. Bunun üzerinde ise Erken-Orta Miyosen yaşlı olduğu düşünülen, alttaki birimleri keserek yüzeye ulaşmış olan andezit, lav, tuf ve aglomeraların oluşturduğu volkanik kayalar gelir. Bunlar ada genelinde oldukça geniş bir alanı kaplamaktadır. Bunu da geç Miyosen yaşlı

¹⁶⁹ Ertuğ Öner, (2000): “Yeni Bademli Höyük Çevresinde Jeoarkeolojik Araştırmalar (Gökçeada-Imroz)”, *15. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara s.19

çamurtaşı ve kumtaşı katmanları uyumsuz olarak izlemektedir. En üstte ise Kuvaterner yaşlı genç çökeller yer alır.¹⁷⁰

Özden ve meslektaşları, Gökçeada'da yüzeylenen jeolojik birimlerin özelliklerini, adanın güney kısmında, batıda Uğurlu Köyü ve Saklı Liman, Kuzeyde Şahinkaya Köyü, güneyde adanın sahil çizgisi, doğuda ise Kapıkaya arasında kalan alanda yaptıkları, 1/25.000 ölçekli jeolojik harita alımı çalışması ile ortaya çıkarmışlardır. Adanın bu kısmında, yaşlı temel birimler olan şist ve fillitler dışında tüm birimlerin yüzlek verdiği anlaşılmıştır.¹⁷¹

Kesgin ve Varol, Gökçeada'da Tersiyer yaşlı birimlerinin gözlenmediğini açıklamışlardır. Erken Eosen'den başlayan istifin, tabanda Gonos fayı ile sınırlanmakla birlikte, tavanda Geç Oligosene kadar kalın bir çökel istifinin yer aldığını belirtmişlerdir.¹⁷² Yapılan bir başka çalışmada, temel birimler adanın kuzey kısmında gözlenmiştir. Fillit ve şist türü metamorfik kayalardan oluşan bu birimlerin, Biga Yarımadası'nın temelini oluşturan jeolojik birimlerle benzerlik gösterdiğine işaret edilmiştir.¹⁷³

Gökçeada'da, üstlere doğru regresif özellikte olan ve ağırlıklı olarak kumtaşı litolojisinden oluşan Karaağaç Formasyonu Erken Eosen'e atfedilmektedir.¹⁷⁴ Bu birim, Tersiyer istifinin başlangıcını oluşturmaktadır ve derin denizelden deltayike kadar bir fasiyese sahiptir.¹⁷⁵ Adanın batı-kuzeybatısında Gizli Liman ve Mutlu Dere

¹⁷⁰ Engin Meriç, Ertuğ Öner, Niyazi Avcı, Atike Nazik, Sevinç Kapan-Yeşilyurt, Yeter Göksu, Şule Kaya-Keleş, Baki Yokeş, Erol Kam, Osman Candan, Feyza Dinçer, (2014): "Gökçeada Kuzeydoğusundaki Saklı Koy'da Paleontolojik Verilere Dayalı Yeni Bir Bulgu: Büyük Dere Koyu", *TPJD Bülteni*, Cilt: 26, Sayı: 1, s.70.

¹⁷¹ Süha Özden, Özkan Ateş, Fırat Şengün, İ. Onur Tunç, Oya Türkdönmez, Deniz Şanlıyüksel, Mustafa Avcıoğlu, Can Ertekin, (2008): "Gökçeada'nın Jeolojik Özellikleri," O. Demircan, S. Yılmaz, T. Takaoğlu, C. Akbulak (eds), *Gökçeada Değerleri Sempozyumu*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları No: 78, Çanakkale, s.48-49

¹⁷² Yaşar Kesgin, Baki Varol, (2003), "Gökçeada ve Bozcaada'nın Tersiyer Jeolojisi", *Maden Tetkik Arama Dergisi*, Sayı: 126, Ankara, s. 51.

¹⁷³ Özden vd., 2008: s.49.

¹⁷⁴ Kesgin, Varol, 2003: s. 49.

¹⁷⁵ Özden vd. 2008: s.49.

arasında çakıltası, kumtaşı, kıltaşı, marn ardalanması ile riyoitik bileşimdeki volkanik kayaların yüzeylendiği görülmektedir.¹⁷⁶

Erken-Orta Eosen yaşlı Fıçitepe Formasyonu, Karaağaç Formasyonun üzerine gelmektedir. Bu formasyon, Dikenli Dere vadisinin doğuya açılan uç kısmında, Soğucak Formasyonu altında ve sınırlı bir alanda yüzlek vermektedir. Karaağaç Formasyonu'nun delta önü kumtaşları üzerine yer yer geçişli olarak geldiği gözlenmiştir. Kaba taneli kumtaşı ve bu birimlerle ardalanmalı olarak çamurtaşı, silttaşı, kömür tabakaları ve şeyllerden oluşmaktadır.¹⁷⁷

Soğucak Formasyonu, Uğurlu Köyü çevresinde yüzelenmektedir.¹⁷⁸ Bol nummulit fosilli kireçtaşları, daha az oranda kumlu ve çakıllı kireçtaşları ile yüzlekler vermektedir. Sığ denizel bir ortamda meydana gelen çökeliyi yansıttığı ifade edilmiştir.¹⁷⁹

Geç Eosen yaşlı Ceylan Formasyonu ise Soğucak Formasyonu üzerine gelmektedir.¹⁸⁰ Gökçeada'nın iç kesimlerinde kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı olarak yüzelenir. Şirinköy, Dereköy, Şahinkaya, Tepeköy, Bademli köyü, Kuzu Limanı ve Gökçeada ilçe merkezi arasında gözlenmektedir. Kıltaşı, kumtaşı, şeyl ardalanmasından oluşmaktadır.¹⁸¹

Oligosen yaşlı Mezardere Formasyonu, Ceylan Formasyonu üzerine gelmekte ve Gökçeada'da geniş yüzlekler vermektedir.¹⁸² Genel olarak kumtaşı ve şeyl ardalanımlı olmakla birlikte, baskın olan litoloji kumtaşıdır. Kumtaşı; sarımsı gri, sert karbonat çimentolu, ince-orta katmanlı ve laminealidir. Şeyl ise mavimsi ve yeşilimsi gri, yüzeyde ufalanır topraksı, karbonatlı, ince lamineal, ince kumtaşı ara

¹⁷⁶ Ramazan Sarı, Ahmet Türkecan, Mustafa Dönmez, Şahset Küçükefe, Ümit Aydın, Öner Özmen, (2015), "Gökçeada'nın (Çanakkale) Jeolojisi", *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, Sayı: 150, s.

¹⁷⁷ Özden vd., 2008: s.49.

¹⁷⁸ Kesgin, Varol, 2003: s.54.

¹⁷⁹ Sarı vd., 2015: s.7.

¹⁸⁰ Özden vd. 2008: s.50.

¹⁸¹ Sarı vd. 2015: s.8.

¹⁸² Özden vd. 2008: s.51.

katkılı olarak belirtilmiştir. Altta Ceylan ve üstte Osmancık Formasyonları ile uyumludur.¹⁸³

Osmancık Formasyonu Orta Oligosen yaşlıdır. Formasyonu oluşturan birimler kumtaşı, çakıltası ve yer yer şeyllerden oluşmaktadır. Adanın kuzeydoğu kısmında Kuzu Limanı'ndaki ideal kesitinde kumtaşı-şeyl ardalanması şeklinde izlenmiştir. Birimin kumtaşlarının dış yüzey rengi sarı, iç yüzey rengi gri-beyazımsı, orta kaba taneli içerisinde kuvars parçaları, feldispat içeren ve bazı kesimlerde çakıltalarına yanal geçişler sunan dayanımı yüksek bir kumtaşından oluşmaktadır. Osmancık Formasyonun hemen üstüne ise, Geç Oligosen yaşlı Armutburnu Formasyonu gelmektedir. Delice Sırtı ve çevresinde ki küçük bir alanda yüzlek verdiği gözlenmiştir. Litolojisi kumtaşı ve çakıltasıdır.¹⁸⁴

Kirazlı Formasyonu ise Aydıncık çevresinde yüzlek vermektedir. Birimin litolojisini kumtaşları oluşturmaktadır. Kumtaşları; açık sarı-sarımsı gri, gevşek tutturulmuş, dağınık, inceorta taneli, çok iyi boylanmalı, kimi zaman çapraz katmanlı ve gözenekliliğin iyi geliştiği belirtilmiştir.¹⁸⁵

Gökçeada volkanik kayalar bakımından da oldukça zengindir ve geniş alanda izlenmektedir. Adadaki bu volkanitler oluşturdıkları yapı şekilleri, ürünleri, bileşimleri ve yaşları bakımından farklılıklar göstermektedirler. Gökçeada'da, Kuzeydoğu-güneybatı yönünde dizilmiş dom-kriptodom şeklinde yerleşmiş andezit ve diyorit porfir türündeki volkanik kayalar belirlenmiştir. Orta Eosen'de başladığı düşünülen sokuluma bağlı olarak sığ derinliklerde yerleşmiş oldukları belirtilmiştir.¹⁸⁶

¹⁸³ Kesgin, Varol, 2003: s.57.

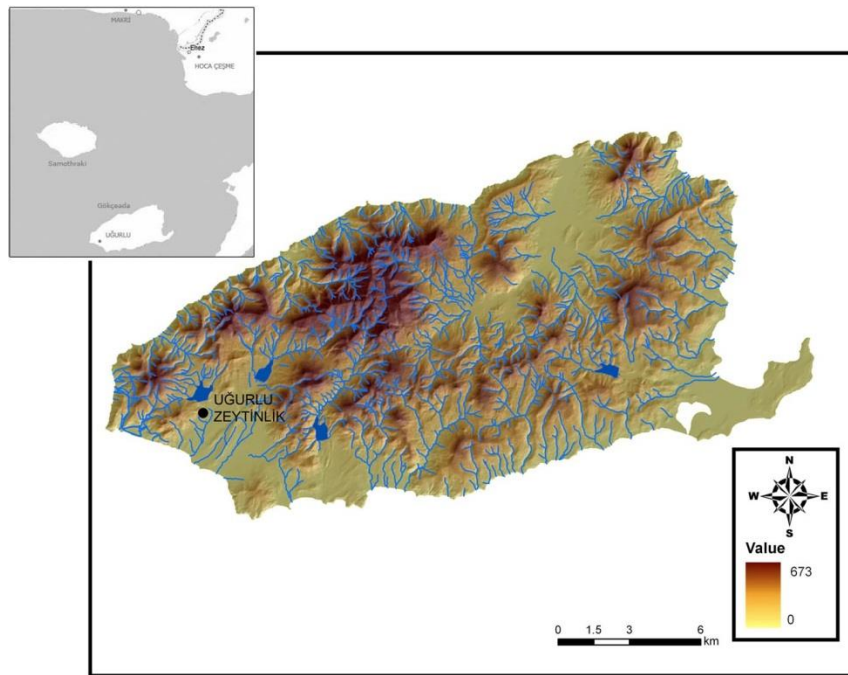
¹⁸⁴ Özden vd. 2008: s.51.

¹⁸⁵ Kesgin, Varol, 2003: s.58.

¹⁸⁶ Sarı vd., 20015: s.

4.1.2. Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesi

Uğurlu yerleşimi, adanın batı kesiminde, Uğurlu Köyü'nün yaklaşık 1 km kuzeyindedir (Harita 1). Adanın bu kısmı, genellikle daha az eğimli ve en iyi tarımsal araziye sahiptir. Yerleşme, İsa Tepesi'nin doğu eteklerinde, hafif bir yamaç üzerinde yer alır ve zeytin ağaçları nedeniyle Zeytinlik olarak adlandırılır. Dere yatağı, yerleşimin doğu kısmındadır ve ayrıca yerleşme yakınında bir tatlı su kaynağı vardır. Dereköy-Uğurlu ana yolu yerleşimi ikiye bölmektedir (Resim 1). Ayrıca, sulama sistemi için açılan uzun bir çukur tarafından ciddi zarar görmüştür.¹⁸⁷



Harita 1: Gökçeada ve Uğurlu Zeytinlik yerleşimi.

Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik yerleşmesi Doğu Ege Adaları'nın bilinen en erken Neolitik Çağ yerleşmesi olma özelliğini taşır. Yerleşmeden elde edilen en erken buluntular MÖ 6500 yıllarına kadar uzanmaktadır. Yerleşme, ilk olarak 1998

¹⁸⁷ Burçin Erdoğan, (2011): "A Preliminary Report From The 2009 and 2010 Field Seasons at Uğurlu on The Island of Gökçeada", *Anatolica*, Cilt: 37, s.46

yılında İstanbul Üniversitesi Prehistorya Anabilim dalı öğretim üyesi Dr. Savaş Harmankaya tarafından yapılan araştırmalar sırasında keşfedilmiştir. 2009 yılından itibaren ise, Bakanlar kurulunun kararı ve Kültür ve Turizm Bakanlığının izinleri ile Trakya Üniversitesi Arkeoloji Bölümü adına Prof. Dr. Burçin Erdoğan başkanlığında kazılmaktadır.¹⁸⁸

Yerleşmede 2009 yılından bu yana devam eden kazılar sırasında, 12 tabaka içeren 5 temel kültür evresinin varlığı tespit edilmiştir. I. evre, yerleşimin doğu kesiminde yüzey buluntuları ile tanımlanan, Erken ve Orta Tunç Çağı malzemesi ile temsil edilmektedir. Kesin olmamakla birlikte, Uğurlu-Zeytinlik yerleşmesinde Erken Tunç Çağı'na ait kısa süreli küçük bir yerleşimin varlığından söz etmek mümkündür.¹⁸⁹

II. evrede, iki tabaka tespit edilmiştir. Bina 1, bu evrenin üst tabakasında çıkartılmıştır. Bu binanın iki mimari evresi olduğu tespit edilmiştir. Binanın kazılması sırasında, Kalkolitik dönem çanak çömlek parçalarının yanı sıra, birkaç parça Erken Tunç Çağı çanak-çömleği ele geçirilmiştir. Bina 1'in Kalkolitik çanak-çömleği, Samos'da Tigani I-III ve Kios'daki Emporio X-VIII'ün yanı sıra, Batı Anadolu'daki Kumtepe IA-Beşiktepe Kültürü ile hemen hemen aynıdır. II. evrenin ikinci tabakası, Bina 1 yapısının duvarları altında yer almaktadır.¹⁹⁰

Yerleşimin doğusunda yan yana konumlanmış iki bina (Bina 6 ve 7) kazılmıştır. “Bina 6” içten içe yaklaşık 2.5x2.5 metre boyutlarındadır. Binanın doğusu kazılmayan alanda kalmıştır. Kuzey duvarı, çift duvar halinde yapılmış, yaklaşık 1 metre kalınlığında duvar elde edilmiştir. Güney duvarı standart olmayan bir şekilde doğuya doğru uzanmaktadır. 30 cm kalınlığında olan duvar diğer duvarlardan farklı bir teknikte yapılmış, çok küçük düzgün taşlarla inşa edilmiştir. Binanın girişi muhtemelen bu kısımdaydı. Binanın içinde, muhtemelen daha sonraki evrede, 4x3 metrelik kapalı bir alan oluşturulmuştur. Bu alanın kuzey batı köşesine doğru 1,80 x 0,80 metre boyutlarında bir platform yer alır. “Bina 7” “Bina 6”ya

¹⁸⁸ Burçin Erdoğan, (2012): “Uğurlu-Zeytinlik: Gökçeada’da Tarih Öncesi Dönemlere Ait Yeni Bir Yerleşme”, *Trakya Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Dergisi*, Cilt: 2, Sayı: 4, s.2.

¹⁸⁹ Erdoğan, B., 2012: s.3.

¹⁹⁰ Erdoğan, B., 2011: s.48 .

bitişik olarak inşa edilmiştir ve yaklaşık aynı boyutlardadır. Binanın kuzey batısında, kuzey duvarına bitişik olarak yapılmış 2.10 x 0.80 m boyutlarında bir platform yer alır. “Bina 7”nin batısında tek sıra taştan oluşturulmuş kapalı bir avlunun olduğu anlaşılmıştır. Avluda 1.00 x 0.80 m boyutlarında dikey olarak yerleştirilmiş taşlardan oluşturulmuş muhtemel bir depolama birimi bulunmuştur.¹⁹¹

Uğurlu-Zeytinlik yerleşmesinin II. Evresinde bulunan bir yapının farklı bir işleve sahip olduğu anlaşılmaktadır. “Bina 4” olarak isimlendirilen bu bina 7x6 m boyutlarındadır. Binanın doğu tarafı tamamen tahrip olmuştur. Binanın güney duvarının ortasında kapı aralığı yer almaktadır. Küçük bir giriş odası ile bina içine girilmektedir. Tam kapı aralığında çok büyük bir boğa boynuzu bulunmuştur. Muhtemelen kapı üstünde zamanında asıldığı yerden düşmüştür. Binanın tabanı kısmen korunabilmiştir. Kireç tabanın bir kısmı kırmızı renkli boya ile boyanmıştır.¹⁹²

III evre, yerleşmede Neolitik-Kalkolitik geçiş ile temsil edilir. Yerleşme, doğuda bir konut alanı ile batıda depolama ve ışık alanı olarak ikiye bölünmüştür. Yaklaşık 10 x 10 m boyutlarında çok odalı büyük bir yapı, yerleşmenin doğu kesiminde kazılmıştır (Resim 2). Bina, sarı renkli kil taban sıvası ve taş duvarlar ile inşa edilmiş, oldukça sofistike bir yapıdır. Yerleşimin batı kısmında ise çok sayıda çukur kazılmıştır. İç duvarlar ve çukur dipleri, kalınlığı 3 ve 5 cm arasında değişen sarı renkli kil ile sıvanmıştır. Çukurlar dairesel şekilde, 1 m çapında ve en derini yaklaşık 1 metredir.¹⁹³ Çukurların, ne amaçla kullanıldıkları kesin olarak bilinmemekle birlikte, silo olarak kullanılmış olmaları muhtemeldir. Çukurların içinden alınan toprak örnekleri üzerinde suda yüzdürme işlemi uygulanmış, ele geçen karbonlaşmış bitki kalıntıları tarıma alınmış olan arpa, buğday ve mercimeğin varlığını işaret etmiştir. Bu çukurların işlevleri sona erdiğinde içlerine çanak çömlek kırıkları, hayvan kemikleri ve çeşitli büyüklükte taşlar atılarak çöp çukuru olarak kullanıldıkları görülmüştür. Çukurlardan bir tanesinin içerisinde bir insan kemiği

¹⁹¹ Burçin Erdoğu ile yüzyüze görüşme, (18.9.2015)

¹⁹² Burçin Erdoğu ile yüzyüze görüşme, (18.9.2015)

¹⁹³ Burçin Erdoğu, (2014): “Gökçeada Uğurlu Archaeological Project: A Preliminary Report from the 2011-2013 Field Seasons”, *Anatolica*, Sayı: XL, s.162.

bulunmuştur, muhtemelen daha sonradan mezar olarak kullanılmış olabileceği düşünülmüştür.¹⁹⁴

Uğurlu-Zeytinlik yerleşmesinin IV. ve V. evreleri Neolitik Çağ'a tarihlendirilmiştir. Bugüne kadar yerleşmede saptanan en kalın dolgu IV. evreye aittir. Bu evrede yerleşimin boyutları yaklaşık 6 hektarlık bir alana yayılmaktadır ve en az 4 tabaka içermektedir. IV. evreye ait kalıntılar yerleşimin batısındaki P5 sondaj açması ile yerleşimin doğu kesimindeki BB20-21, BB/CC-19 ve V18 açmalarından elde edilmiştir.¹⁹⁵ BB20-21 açmasında, V. evrenin geç tabakasına ait yaklaşık 5x4 ölçülerinde, tek odalı ve toprak zeminli bir bina kazılmıştır (Resim 4). Muhtemelen taş temel üzerine kerpiç olan duvarların kalınlığı doğu ve batı taraflarda yaklaşık 1 m., kuzey ve güney taraflarda ise yaklaşık 70 cm kadardır.¹⁹⁶ Analizi yapılmış olan kemikten yapılmış figürin başı (UZH-3) ve malahit boncuk (UZH-1) bu binanın tabanından bulunmuştur.

Yerleşmede cilalı taş baltalar/keskiler ve kemik aletler bol miktarlarda bulunmuştur. Kemik aletler temel olarak bız, keski, spatula ve iğnelerden oluşmaktadır. Kemik kancalar ve bir boynuz çekiç dikkat çekicidir. Tava şeklindeki taş kaplar da ayrıca önemlidir. Taş ve deniz kabuğundan yapılmış boncuklar ile kolyeler de önemli bulgulardır. Neolitik heykelcikler nadir olarak görülmekle birlikte önemli buluntular arasındadır. Bunların arasında akrolitik figürinler, bir mermer figürin başı ve hamile kadın benzeri antropomorfik figürinler kayda değerdir. Uğurlu Neolitiğinde en yaygın buluntu grubu çanak çömleklerdir. V. Evre çanak-çömleğinin büyük bir kısmı, kırmızı astarlı ve perdahlıdır. Siyah açkılı çanak çömlek az miktarlarda bulunmuştur. Çanak-çömleklerin tümü, ince cidarlı ve el yapımıdır. 'S' profilli derin çanaklar, delik ağızlı kaplar ve düz kenarlı sığ kapların yaygın şekilleri vardır. Dipler, ya düz ya da alçak bir kaideye sahiptir. İnsan yüzlü bir kap parçası benzersizdir. Uğurlu çanak-çömleğinin genel paralellikleri, Batı Anadolu yerleşimlerinde bulunmuştur. Bununla birlikte, Uğurlu'nun en eski evresindeki çanak-çömleğin benzer formları, Marmara Bölgesinde Menteşe'nin alt tabakalarında

¹⁹⁴ Erdoğan, B., 2012: s.4.

¹⁹⁵ Erdoğan, B., 2012: s.4.

¹⁹⁶ Erdoğan, B., 2014: s.159.

ve Aktopraklık'ın yanı sıra Türkiye Trakyası'nda Hoca Çeşme IV-III ile tam bir paralellik göstermektedir.¹⁹⁷

4.2. Çalışılan Buluntular ve Belirlenen Hammadde Kaynakları

Üzerinde çalışılan örneklerin çoğunluğunu taş alet topluluğu olarak tanımladığımız grup oluşturmaktadır ve taş alet topluluğu Uğurlu-Zeytinlik yerleşimi buluntu topluluğu içerisinde önemli bir yere sahiptir. İncelemeye alınmış olan taş alet topluluğu balta, keski ve boncuklardan oluşmaktadır. Bu topluluk içerisinde taş baltaların sayısı 11, keskilerin sayısı 10 ve boncukların sayısı ise 10'dur. Taş alet topluluğunun analizi, Stanford Üniversitesi'nden Adam Joseph Nazaroff tarafından taşınabilir XRF cihazı kullanılarak kazı evinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yüzeyde bulunmuş olan bir taş balta (UZH-4) üzerinde konfokal Raman mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir.

Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde görüldüğü gibi, Prehistorik döneme ait yerleşim yerlerinde karşımıza fazlaca çıkmakta olan taş balta ve keski gibi kesici kenarlı taş aletlerin Anadolu'daki en eski örnekleri Hallan Çemi Neolitik yerleşmesinde ele geçirilmiştir. Taş baltaların işlevlerini yerine getirebilmesi için salınımsal bir hareketle dikey olarak kesilmek istenen nesneye vurulması gerektiği belirtilmektedir. Bu eylemin daha etkili bir şekilde yerine getirilmesini sağlayan, kesici yüzeye paralel konumlandırılan ve çoğu zaman ahşaptan yapılmış bir sapı olmalıdır. Ancak bozunma koşulları nedeniyle bu örneklerin ele geçirilebilmesi mümkün olmamaktadır. Taş baltalar işlevsel olarak düşünüldüğünde, genellikle ağaç gibi sert yapılı malzemelerin kesilmesi için kullanılmışlardır. Baltanın ağaç üzerindeki etkin gücü büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Ayrıca kesilerek yıkılan ağacın dallarından ayrılması ve yongalanması da olasılıkla bu taş baltalar sayesinde yapılmaktadır. Baltaların aynı zamanda, yoğun bitki örtüsüne sahip ekolojik

¹⁹⁷ Erdoğan, B., 2014: s.160-159.

sistemler içerisinde, ormanların açılması yolu ile tarım alanı elde edilmesine yönelik bir işlevi olduğunu da düşünmek mümkündür.¹⁹⁸

Keskiler ise kütle ve boyut gibi şekilsel özellikleri ile baltalardan farklıdır. Taş baltalara oranla daha küçük ölçülere sahip olmakla birlikte, çoğu zaman uzunlukları genişliklerinin iki ya da üç katı kadar olabilmektedir. Aynı zamanda vurma durumuna göre de baltalardan farklıdır. Keskiler, baltalarda olduğu gibi kesilecek malzemeye vurarak değil, sabit konumda tutulurken başka bir nesne ile keskinin topuklarına vurulması şeklinde uygulanır. Bu kullanım farkından dolayı keskilerde baltalardan farklı olarak, kısa ve vurmaya en dayanıklı malzeme olan toynaklı hayvanların boynuzları ya da değişik gövde kemikleri sap olarak kullanılmaktadır. Nadiren de olsa iki ağızlı keskilere de rastlanmaktadır.¹⁹⁹

Boncuklar ise, balta ve keskilerden farklı işlevsel özelliklere sahiptir. Çoğunlukla bir taş parçasının yuvarlatılarak işlenmesi ve orta kısımda bir ip deliği oluşturulması şeklinde yapılır. Bunların boyutları birkaç santim kadardır ve süs eşyası olarak kullanıldıkları için çoğunlukla parlak bir görünüme sahiptirler. Vücudun bir takım takı malzemeleri ile süslenmesinin prehistorik zamanlarda oldukça önemli bir uygulama olduğu düşünülmektedir. Boncuklar gibi kişisel süsleme unsurları, sıklıkla sosyal gruplar ve üyelerinin kimliklerini tanımlayan önemli maddi unsurlar olarak görülmektedir. Bu süsleme unsurlarının kendileri için tasarlanmış birey ve grupları ayırt etmek için kullanıldığı gibi, cinsiyet, yaş, sosyal statü gibi durumların ifade edilmesi amacıyla da kullanılmış oldukları düşünülür. Bu nedenle, boncuk gibi süsleme nesneleri sosyal kimliğin gösterilmesi ve inşasının bir aracı olarak kullanılmış olmaktadır. Bununla birlikte genellikle büyü ve doğaüstü anlamlar ifade eden güçlü nesneler kabul edilmektedirler, çünkü bu nesneler psikolojik ve dini etkileri olan maddi bir kültür alanı oluşturmaktadır.²⁰⁰

Nazaroff tarafından XRF tekniği kullanılarak analiz edilen bir diğer buluntu grubu ise mermer örnekleridir. Bu grup içerisindeki buluntuların çoğunluğu

¹⁹⁸ Onur Özbek, (2009). “Aktopraklık Höyük (Bursa) Cilalı Taş Âlet Endüstrisi ve Üretim Teknolojisi Üzerine Bazı Gözlemler” 24. Arkeometri Sonuçları Toplantısı, 26-30 Mayıs 2008, Ankara. s.365-366.

¹⁹⁹ Özbek, 2009: s.367.

²⁰⁰ Roberto Micheli, (2012). “Personal Ornaments, Neolithic Groups and Social Identities: Some Insights into Northern Italy”, Documenta Praehistorica, Cilt: 39, s.227.

Kalkolitik evrelerin çeşitli tabakalarında bulunmuştur. Neolitik Döneme tarihlenen bir mermer buluntu ise yerleşmenin 4. Evresinde bulunmuş bir kaptır (UZH-39). Mermer buluntuların çoğunluğunu kap ve bilezikler oluşturmaktadır. Analizi yapılan 17 adet mermer örneği Tablo 2’de diğer buluntularla birlikte gösterilmiştir.

Mermer, metamorfizma sonucu kalker ve dolomitik kalkerlerin yeniden birleşmesi sonucu oluşan bir kalsiyum karbonat bileşiğidir. Akdeniz coğrafyasında yaygın kaynakları bulunmakla birlikte, beyaz, gri, kırmızımsı gibi farklı renklerde oluşabilmektedir. Neolitik Dönemden itibaren kullanım görmüştür.²⁰¹ Mermerin estetik çekiciliği onun statü nesnesi olarak kullanılmış olabileceğini göstermektedir. Mermerden yapılmış nesnelerin, özel gücün bir sembolü olmakla birlikte, zenginliğin ifade edilmesinde bir araç olarak kullanıldığını söylemek mümkündür.²⁰² Prehistorik Dönemlere ait mermer buluntular kap, figürin ya da takı nesnesi gibi farklı şekillerde karşımıza çıkabilmektedir.

Analizi yapılmış olan buluntulardan birisi de, yerleşmenin doğu kesiminde kazılmış olan BB/20-21 açmasında ortaya çıkartılan ve V. Evrenin geç tabakasına ait olduğu belirlenen binanın taban seviyesine yakın bir konumda bulunmuş boncuktur (UZH-1).²⁰³ Boncuğun yapılmış olduğu maddenin anlaşılması için Raman spektroskopisi yöntemi uygulanmıştır. Yapılan analiz sonucu boncuğun hammaddesinin malahit olduğu anlaşılmıştır. MTA tarafından belirtilmiş olan bölgede (Harita 2) yapmış olduğumuz araştırmalardan elde ettiğimiz ham malahit örneği (UZH-6) üzerinde, kaynağın tespit edilmesi amacıyla EDX yöntemi uygulanmıştır.

Prehistorik dönemlerden itibaren kullanım görmeye başlayan ve olasılıkla insan tarafından ilk olarak kullanıma alınan maden olan malahit, bakır yataklarının oksidasyon alanında oluşan ikincil bir bakır cevheridir. Parlak yeşil, koyu yeşil,

²⁰¹ Lorenzo Lazzarini, (2004). “Archaeometric Aspects of White and Coloured Marbles Used in Antiquity: The State of The Art” The Periodico di Mineralogia, Cilt: 73, Özel Sayı: 3, s.114.

²⁰² Judit Zöldföldi, (2011). “5000 Years Marble History in Troia and the Troad Petroarchaeological Study on the Provenance of White Marbles in West Anatolia” der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen, Doktora Tezi, Tübingen, S.8.

²⁰³ Erdoğan, B., 2014: s.159.

siyahımsı yeşil ve sarımsı yeşil renklerde gözlenmektedir.²⁰⁴ Madencilik faaliyetlerinin Neolitik Dönemde Anadolu’da başladığı ve buradan diğer bölgelere yayılmış olduğu bilimsel çevrelerde genel olarak kabul görmektedir. Anadolu’daki Neolitik Döneme ait yerleşim yerleri maden işleme örneklerinin ilk kanıtlarının ortaya çıkartıldığı yerlerdir. Anadolu’da maden kaynaklarının çeşitliliği ve çokluğu nedeniyle insanların maden işleme faaliyetlerine daha erken dönemlerde başladığı düşünülmektedir. Neolitik Döneme ait ilk malahit buluntu örnekleri Hallan Çemi ve Çayönü yerleşmelerinde ortaya çıkartılmıştır. Hallan Çemi’nin MÖ. 9500-8700’e tarihlenen Neolitik tabakalarında Malahit cevher parçacıkları, Çayönü yerleşiminde ise MÖ. M.Ö 8200-8000’e tarihlenen tabakalarda bakırdan yapılmış çok sayıda boncuk, bız parçaları, küçük iğneler, kürecikler ve çeşitli aletler ele geçirilmiştir.²⁰⁵ Ayrıca, Nevalı Çori, Aşıklı Höyük, Çatalhöyük ve Suberde gibi Neolitik Dönem ait yerleşim yerlerinde doğal bakırdan dövülerek yapılmış küçük aletler ve süs eşyaları, Anadolu’da şimdiye kadar bildiğimiz en eski işlenmiş maden örnekleri arasındadır. MÖ 7. binin sonu ve 6. binin ilk yarısına ait yerleşim yerlerinden Çatalhöyük ve Çayönü’nde ortaya çıkartılmış bakır topaklarının analizi, doğal bakır kullanımının yanında, ısı kullanılarak bakırın cevherinden arıtıldığını göstermiştir.²⁰⁶

Uğurlu-Zeytinlik’te ele geçmiş olan bu malahit boncuk, burada gelişim gösteren Neolitik topluluğun madeni kullanmış olduğunun göstermektedir. Gökçeada sınırları içerisinde son zamanlarda MTA’nın yapmış olduğu çalışmalar, adada malahit kaynağının varlığını ortaya çıkarmıştır. Ancak bulunan örneğinin tek olması ve bunun dışında maden işleme ya da kullanımına dair herhangi bir ipucuna rastlanılamamış olması, burada gelişim gösteren Neolitik topluluğun madencilik faaliyetleri konusundaki bilgilerimizi eksik bırakmaktadır. Bununla birlikte, yerleşimde bulunmuş olan malahit örneği, adada malahit elde edilebilecek bir kaynağın olması ile birlikte düşünüldüğünde, maden işleme ve kullanma bilgisine sahip oldukları konusunda önemli bir ipucu oluşturmaktadır.

²⁰⁴ <http://rruff.info/doclib/hom/malachite.pdf>. (03.12.2015).

²⁰⁵ Ahmet Kartalkanat, (2008). “Anadolu’da Madenciliğin Tarihçesi; Kütahya-Gümüşköy’de 3500 Yıldır Süren Madencilik Çalışmaları” MTA Dergi, Sayı: 137, s.91.

²⁰⁶ Oktay Başak, (2008). “Taş Çağı’ndan Tunç Çağına Anadolu’da Maden Sanatının Gelişimi ve Kullanımı”, Atatürk Üniversitesi Güzel Sanatlar Enstitüsü Dergisi, Sayı: 21, s.19-20.

Analizi yapılan bir başka örnek ise, yukarıda bahsetmiş olduğumuz malahit boncuk ile aynı yerde bulunan ve kemikten yapılmış bir antropomorfik figürin başı üzerinde yer alan kırmızı renkli boya kalıntısıdır. (UZH-3). Figürin başında, burun kabartma şeklinde gösterilmişken, gözler kırmızı boya ile gösterilmiştir. Bu boya kalıntısı taşınabilir XRF cihazı ile analiz edilmiştir.

Prehistorik dönemlerde Yakın Doğu'dan Avrupaya kadar uzanan geniş bir alanda yayılan antropomorfik figürinler, genel olarak tanrı ve tanrıçayı yansıtan nesneler ya da ritüel nesneleri olarak tanımlanmışlardır. Çoğunlukla kadın tasvirlerinden oluşan bu figürinler, genellikle ev içi kontekslerde bulunmuştur. Geleneksel yaklaşıma göre, figürinler Prehistorik din sisteminin bir parçası olarak, Ana Tanrıça kavramı ve doğurganlık ile ilgili olmakla birlikte, anaerki toplum yapısının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bazı araştırmacılar ise, figürinlerin toplumsal ve üretim faaliyetleri ile ilgili olarak kadınların belirli yönleri için bir metafor olmuş olabileceğini kabul etseler de, anaerki toplum yapısını ifade etmediğini belirtmişlerdir. Aynı şekilde, bu kadın figürinlerinin, tanrıçayı temsil etmekten daha çok tarımsal faaliyetlerde kadınların önemli bir rol üstlenmiş olduklarının göstergesi olabileceği fikri de öne sürülmüştür.²⁰⁷ Figürinlerin sembolik anlamları ya da kullanım faaliyetlerine yönelik tartışmalar günümüzde devam etmektedir.

Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminin önemli buluntuları arasında yer alan figürinlerin büyük bir kısmı kilden yapılmıştır. Yerleşimde yaygın olarak bulunan figürinler, geniş kalçalı kadın figürinleri ile gövdeleri düz olarak yapılmış “sokma başlı” figürinlerdir.²⁰⁸ UZH-3 örneği sokma başlı figürinlere ait kemikten yapılmış bir figürin başı örneğidir. Bu figürinlerde gövdeye açılmış bir oyuk bulunmaktadır ve olasılıkla figürin başı bu oyuk içerisine monte edilmektedir. Bu tip figürinlerinin benzer örneklerini Anadolu ve Balkan Neolitikinde de görmek mümkündür.²⁰⁹ Ayrıca yapmış olduğumuz analiz çalışmaları figürin başı üzerinde kullanılmış olan

²⁰⁷ Eşref Abay, (2003). “The Neolithic Figurines from Ulucak Höyük: Reconsideration of the Figurine Issue by Contextual Evidence”, *Neo-Lithics*, 2/03, s.16.

²⁰⁸ Erdoğan, B., 2012, s.8.

²⁰⁹ Lauren E. Talalay, (2004). “Heady Business: Skulls, Heads, and Decapitation in Neolithic Anatolia and Greece”, *Journal of Mediterranean Archaeology*, Cilt: 17, Sayı: 2, s.149.

boya malzemesinin okr olduğunu göstermiştir. Okr boya, Neolitik Dönemde ölü gömme geleneği başta olmak üzere birçok alanda kullanım görmüştür. Kırmızı okr boyanın Neolitik dönem boyunca hem günlük yaşamda hem de ritüel yaşamda sembolik bir değeri olduğu kabul edilmektedir.²¹⁰

Uğurlu yerleşimi mimarisinde, özellikle çukur ve taban yapılarında oldukça sık karşılaştığımız sıva kalıntılarından alınan bir örnekte (UZH-2) XRF ve EDX yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Uğurlu çevresinde yapmış olduğumuz bir araştırma ile Uğurlu Köyü kuzeyinde yer alan İsa Tepe'si eteklerindeki bir alanda kil yatağı bulunmuş ve örnek (UZH-5) alınarak EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını) yöntemi ile analiz edilmiştir.

Sıva uygulaması Neolitik döneme tarihlenen yerleşim yerlerinde karşımıza sıklıkla çıkmakta olan bir mimari unsurdur. Sıvalar kil, alçıtaşı ya da kireç kullanılarak yapılmış olabilmektedir. Kil sıva uygulaması, suyun buharlaşma özelliği sayesinde havayla temas ettiğinde, elde edilen çamurun sertleşmesiyle gerçekleştirilmektedir. Kil sıvalar, iç dekorasyon uygulamaları için yeterince pürüzsüz bir hale getirilebilir, ancak bu sıva uygulaması boyama yapıldığında daha dayanıklı bir yüzey sağlanması amacıyla genellikle yüzey kısımlarında alçı ile birleştirilmektedir. Bu sıva uygulamasında bulunan kurutulmuş kil ya da çamur zaman içerisinde neme maruz kaldığında kolayca yumuşama eğilimindedir. Büzüşme ve kuruma gibi etkilerin hafifletilmesi ve de sıva uygulamasının yapışkanlığının desteklenmesi için bir takım eklemeler yapılabilmektedir.²¹¹ Kil sıva uygulamasının Neolitik ve Kalkolitik dönemler boyunca depolama yapıları, binaların genellikle iç kısımlarında (zemin, duvar vb.) ve taş duvar uygulamasında aralıkların doldurulması gibi birçok alanda görmek mümkündür.

Aşağıdaki tabloda, (Tablo 2) analizi yapılan buluntuların tamamını görmek mümkündür.

²¹⁰ Neyir Kolankaya-Bostancı, "Anadolu'da Erken Prehistorik Dönem Kırmızı Aşı Boyası Kullanımı", Anadolu (Anatolia), Sayı: 38, s. 29-51.

²¹¹ Burcum Hanzade Arkun, (2003). "Neolithic Plasters of the Near East: Catal Hoyuk Building 5, a Case Study", University of Pennsylvania, Historic Preservation and Conservation, Yüksek Lisans Tezi, Philadelphia, PA, s.14-15.

Analiz Kodu	Buluntu Türü	Bulunduğu Yer	Dönem	Analitik Teknik
UZH-1	Malahit Boncuk	BB 20-21 / B31	Neolitik	RS / EDX
UZH-2	Sıva Örneği	P5 – B52	Kalkolitik	XRF / EDX
UZH-3	Figürin Başı	BB 20-21 / B31	Neolitik	XRF
UZH-4	Taş Balta	Yüzey	?	RS
UZH-5	Kil Örneği	Kaynak	Kalkolitik	EDX
UZH-6	Malahit Örneği	Kaynak	Neolitik	EDX
UZH-7	Taş Balta	P 11 – B10	Kalkolitik	XRF
UZH-8	Taş Keski	CC 19-20 / B5	Kalkolitik	XRF
UZH-9	Taş Keski	OP 11 / B9	Kalkolitik	XRF
UZH-10	Taş Balta	Yüzey	?	XRF
UZH-11	Taş Balta	BB 20-21 / B24	Neolitik	XRF
UZH-12	Taş Balta	BB 20-21 / B41	Neolitik	XRF
UZH-13	Taş Boncuk	Yüzey	?	XRF
UZH-14	Taş Boncuk	Yüzey	?	XRF
UZH-15	Taş Boncuk	11 / B5	Kalkolitik	XRF
UZH-16	Taş Boncuk	Yüzey	?	XRF
UZH-17	Taş Boncuk	CC 21 / B12	Kalkolitik	XRF
UZH-18	Taş Boncuk	CC 19 / B29	Kalkolitik	XRF
UZH-19	Taş Boncuk	CC 19 / B29	Kalkolitik	XRF
UZH-20	Taş Boncuk	P5 / B52	Kalkolitik	XRF
UZH-21	Taş Keski	CC 19 / B13	Kalkolitik	XRF
UZH-22	Taş Keski	DD 19-20 / B1	Kalkolitik	XRF
UZH-23	Taş Keski	DD 19-20 / B2	Kalkolitik	XRF
UZH-24	Taş Balta	CC 19-20 / B2	Kalkolitik	XRF
UZH-25	Taş Keski	O5 / B4	Kalkolitik	XRF
UZH-26	Taş Balta	P5 / B120	Neolitik	XRF
UZH-27	Taş Balta	CC 21 / Yüzey	Kalkolitik	XRF
UZH-28	Taş Balta	CC 19-20 / B8	Kalkolitik	XRF
UZH-29	Taş Keski	CC 21 / B6	Kalkolitik	XRF

UZH-30	Taş Balta	CC 19 / B9	Kalkolitik	XRF
UZH-31	Taş Keski	CC 19-20 / B5	Kalkolitik	XRF
UZH-32	Taş Keski	P5 / B113	Neolitik	XRF
UZH-33	Taş Keski	DD 19 / B4	Kalkolitik	XRF
UZH-34	Taş Balta	CC 21 / B25	Kalkolitik	XRF
UZH-35	Taş Balta	BB20-21/ B32	Neolitik	XRF
UZH-36	Taş Boncuk	O5 / B23	Kalkolitik	XRF
UZH-37	Taş Boncuk	Yüzey	?	XRF
UZH-38	Okr Örneği	Kaynak	?	XRF
UZH-39	Mermer Kap	BB20-21 / B17	Neolitik	XRF
UZH-40	Mermer Kap	P5 / B64	Kalkolitik	XRF
UZH-41	Mermer Bilezik	P5 / B23	Kalkolitik	XRF
UZH-42	Mermer Bilezik	CC19-20 / B1	Kalkolitik	XRF
UZH-43	Mermer Kap	P5 / B50	Kalkolitik	XRF
UZH-44	Mermer Kap	P5 / B50	Kalkolitik	XRF
UZH-45	Mermer Kap	P5 / B50	Kalkolitik	XRF
UZH-46	Mermer Parçası	O6 / Yüzey	?	XRF
UZH-47	Mermer Parçası	O6 / Profil	Kalkolitik	XRF
UZH-48	Mermer Kap	P5 / B65	Kalkolitik	XRF
UZH-49	Mermer Obje	P11 / B1	Kalkolitik	XRF
UZH-50	Balta	BB20-21 / B27	?	XRF
UZH-51	Mermer Kap	P10 / B1	Kalkolitik	XRF
UZH-52	Mermer Kap	CC19/ B1	Kalkolitik	XRF
UZH-53	Mermer Parçası	P5 / Profil	Kalkolitik	XRF
UZH-54	Mermer Parçası	P6 / B2	Kalkolitik	XRF
UZH-55	Mermer Bilezik	P6 / B3	Kalkolitik	XRF

Tablo 2: Analizi yapılan örnekler.

Belirlemiş olduğumuz hammadde kaynaklarına bakıldığında, kaynakların ada genelinde dağılım gösterdiği gözlenmiştir. MTA'nın yaptığı çalışmalarda belirlenmiş olan malahit kaynağı, Tepeköy yakınlarındaki Mutludere vadisindedir (Resim 5 ve Resim 6). Burada daha önceki yıllarda MTA tarafından yapılmış olan sondaj çalışmaları sonucunda Dereköy-Tepeköy ve Yıldız Tepe ruhsat sahalarında 2000 ppm (% 0.2) ile 10000 ppm (% 1) aralığında değişen Cu (bakır) tenörlü porfiri tip (düşük tenörlü büyük rezervli) bakır yatağı olduğu belirlenmiştir.²¹² Buradan aldığımız örnek ile yerleşimde bulunan ve hammaddesi malahit olarak belirlenen boncuğun EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını) verileri karşılaştırılmıştır.

Yerleşimden alınan sıva örneğinin karşılaştırılması için yapılan çalışmalar sonucunda, Uğurlu Köyü yakınlarındaki İsa Tepesi'nin doğu yamacında bir kil kaynağı tespit edilmiştir (Resim 8). Analize aldığımız sıva örneği (UZH-2) verileri ile kaynaktan aldığımız örneğin (UZH-5) EDX verileri karşılaştırılmış ve aralarında bir tutarlılık olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca, ada genelinde yapmış olduğumuz araştırmalar sonucu, Eşelek ve Kuzu Limanı arasında kalan sahil bölgesinde aşı boyası kaynağı bulunmuş ve örnek alınarak, XRF tekniği kullanılarak analiz edilmiştir (UZH-38).

Tespit etmiş olduğumuz bu üç hammadde kaynağı dışında, adada çalışan jeologlar aracılığı ile çakmaktaşı ve serpantin kaynakları da tespit edilmiştir. Eşelek ve Kuzu Limanı arasında kalan bölgede çakmaktaşı kaynağı olduğu belirlenmiştir. Serpantin kaynağı için ise, Marmaros Koyu yakınlarında bir alan belirlenmiştir.

Gökçeada genelinde kaynakların belirlenmesine yönelik yapmış olduğumuz alan çalışmalarında tespit edilmiş olan jeolojik kaynaklar yukarıda verilmiştir. Görüldüğü gibi ada genelinde jeolojik olarak mevcut olan malahit, serpantin, çakmaktaşı, kil ve aşı boyası kaynakları tespit edilmiştir. Malahit, aşı boyası ve kil kaynağından alınan örneklerin analitik verileri çalışmamız içerisinde mevcuttur. Bu alan çalışmalarında, Uğurlu-Zeytinlik yerleşimi taş alet topluluğu üzerinden elde edilen analitik veriler ile uyumluluk gösteren bir jeolojik kaynağa ulaşamamıştır.

²¹² Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Keşfedilen Sahalar, http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/metut/index.php?id=kesfedilen_sahalar, (28.09.2015)

Ayrıca Gökçeada sınırları içerisinde gözlenmiş olan herhangi bir memer kaynağı mevcut değildir. Tespit edilen bu jeolojik kaynaklardan alınan örnekler Tablo 2’ gösterilmiştir. Ayrıca Harita 2, bu kaynakların Gökçeada sınırları içerisindeki konumlarını ve dağılımlarını göstermektedir.

4.3. Örneklerin Hazırlanması ve Kullanılan Analitik Yöntemler

EDX analizleri Trakya Üniversitesi TUTAGEM laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için, EVO LS 10 elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bu cihaz, SEM görüntülemesinin yanı sıra, kimyasal veri elde etmek için EDX X-ray analiz spektrometrelerine sahiptir ve çalışmamızın EDX verileri buradan elde edilmiştir. Cihaz 37x-1.000.000x arasında büyütme kapasitesine sahiptir. Elektron kaynağı tungsten ve LaB6 filament olup, Secondary, Backscattered ve X-ray elektron dedektörü ile donatılmıştır.²¹³ Numuneler analiz öncesinde su ile yıkanarak, tamamıyla kuruyana kadar bekletilmiş ve sonrasında analize alınmıştır.

Taş alet topluluğu içerisinde 31 buluntu, kaynaktan alınan okr (UZH-38) örneği ve toplamda 17 örnekten oluşan mermer topluluğu, Bruker Tracer III-V + pXRF cihazı kullanılarak Adam Joseph Nazaroff tarafından analiz edilmiştir. Cihaz, silikon PIN diyot dedektörü, bir soğutmalı peltier ve X-ışınları yayan bir paladyum tüpü ile donatılmıştır. Analizler titanyum, alüminyum ve bakırdan oluşan bir filtre kullanılarak 180 saniye için 40 keV ve 25.0’lık harici güç kaynağı ile çalışan bir cihaz ile yapılmıştır. Örnek yüzeylerinin temizlenmesi dışında herhangi bir hazırlık yöntemi gerekmemiştir. Örnekler, cihaz yüzeyine mümkün olduğu kadar yaklaştırılması ile konumlandırılmış ve düzensiz şekilli örneklerin analiz edilmesi için en düzgün tarafı yerleştirilmiştir. Bu durum, X-ışını saçılması üzerinde yüzey yapısı düzensiz örneklerin etkilerini azaltmak, hesaplama oranını optimize etmek ve büyük miktarda X-ışını miktarının örneğe salınmasına izin verir.²¹⁴

²¹³ Bilgi TUTAGEM Laboratuvarından elde edilmiştir.

²¹⁴ Adam Joseph Nazaroff, (2014). “Evaluating Greenstone Resource-use at Neolithic Uğurlu, Turkey, by Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) Analysis”, *Report prepared for Dr. Burçin Erdoğan*, Department of Anthropology, Stanford University, s.1-2.

Enerji hesaplamaları, Bruker tarafından geliştirilen S1PXRFTM programı kullanılarak işlenmiştir. Çeşitli bazalt örnekleri - kimyasal iz-element analizi daha önceki var olan dalga boyu dağılımlı XRF tekniğinden türetilmiştir. Analiz sırasında üretilen ile beklenen değerlerin karşılaştırılması pXRF cihazını kalibre etmek için kullanılmıştır. Ayrıca, cihazın stabilitesinin sağlanması amacıyla her gün çalıştırılmıştır. İlk kaynak grupları, kaynak gruplarının kümelenmesini gözlemek için çizilen bir korelasyon matrisine dayalı Temel Bileşen Analizi (PCA) uygulaması ile belirlenmiştir. Ek olarak aynı zamanda hiyerarşik kümeleme analizi, bu grupların ayrılmasını değerlendirmek için uygulanmıştır.²¹⁵

V. Evrenin geç tabakasında bulunan kemikten yapılmış figürin başı (UZH-3) üzerindeki boya izlerinin analizi, Marina Milic tarafından taşınabilir bir Olympus Innov-X Delta XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. 40 kV'lık bir değer ile çalışan model, Delta Rhodium (Rh) anot X-Ray tüpü ile donatılmıştır ve Silikon Drift Dedektörü kullanılmaktadır. Innov-X Delta taşınabilir XRF cihazı 10 mm çapında bir tarama penceresine sahiptir ve 8 mm çapında bir X-ışını kaynağı bulunur. Analiz öncesinde, numune üzerinde basit bir temizlik dışında herhangi bir hazırlık aşaması gerekmemiştir. Örnek, taşınabilir XRF tarama ekranına kapsayacak şekilde konumlandırılmıştır. En yüksek X-ışını verisi elde edebilmek için, numunenin en düz ve ideal yüzeyi üzerinde okuma yapılmıştır.²¹⁶

UZH-1 ve UZH-4 örnekleri üzerinde uygulanan Raman spektroskopisi tekniği ise TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü KA09 Lazer spektroskopi laboratuvarında, Konfokal Lazer Raman ve Fotoluminesans Mikrospektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konfokal Raman etkili bu cihaz, fotoluminesans araştırmalarında da kullanılabilecek esnekliğe sahiptir. Geliştirilen bu cihazda yapılacak küçük bir değişiklik, çeşitli maddelerin özellikleri; elektrik alan, ışık etkisi altında ve değişik sıcaklıklarda ölçülebilmektedir. Emsallerinden farklı olarak geliştirilen cihazda, lazer kaynağından çıkan ve incelenen malzemenin üzerine düşen ışığın dalga boyu, lazer değişimiyle kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Cihazın teknik özellikleri; tarama alanı; 100 x 100 x 100 µm, tarama yöntemi; Piezo numune

²¹⁵ Nazaroff, 2014a: s.2

²¹⁶ Bilgi, Marina Miliç'den alınmıştır.

taraması, pozisyon dakikliği; $<0.5 \mu\text{m}$ x-y- ve $<2 \mu\text{m}$ z- istikametinde, optik çözünürlüğü; 373nm @ 633nm lazer dalga boyunda, deteksiyon sistemi spektrograf; Princeton Instruments Spec-10:400B dijital CCD sistem 7386-0001 termoelektrik soğutucu, detektör CCD-Camera; avalanç fotodiyot CCD 1340 x 400 piksel, 20 x 20 μm piksel (26.8 mm x 8.0 mm imaj alanı) şeklindedir. Yöntemde herhangi bir ön hazırlık aşaması gerekmez, ancak numune çapı 20 mikrondan 20 mm'ye kadar, numune kalınlığı ise maksimum 10 mm olmalıdır.²¹⁷

Yerleşimden alınmış bir kil sıva örneği olan UZH-2 numunesi de, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü X-ışını Difaktometre ve Spektrometre laboratuvarlarında, dalga boyu dağılımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanılarak analiz edilmiştir. Philips tarafından geliştirilen PW2404 modeli WDXRF analiz cihazında SuperQ yazılımı kullanılmaktadır.²¹⁸

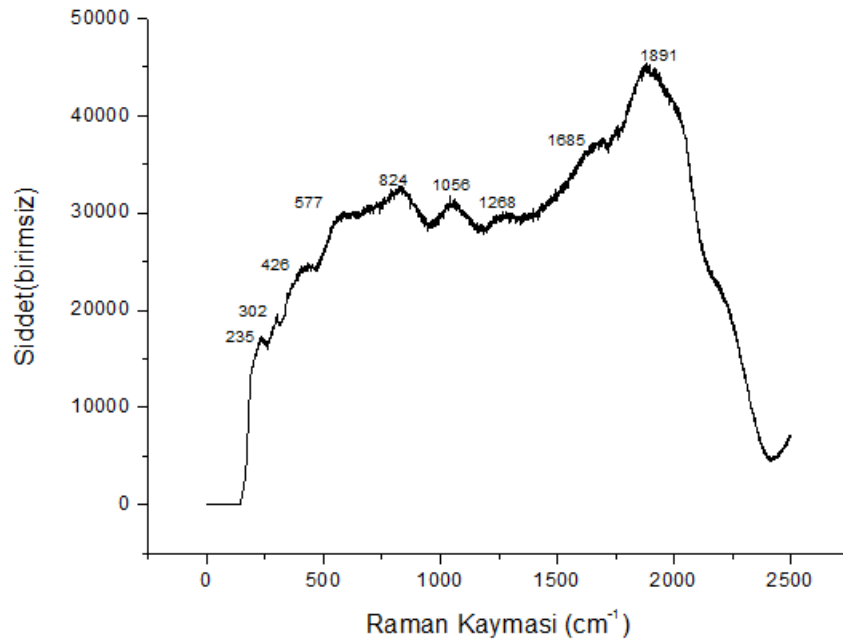
²¹⁷ Bilgi, TÜBİTAK MAM laboratuvarlarından alınmıştır.

²¹⁸ Bilgi, TÜBİTAK MAM laboratuvarlarından alınmıştır.

4.4. Analizler

4.4.1. Raman Spektroskopisi Analizleri

UZH-1, UZH-6 ve UZH-4 Örnekleri

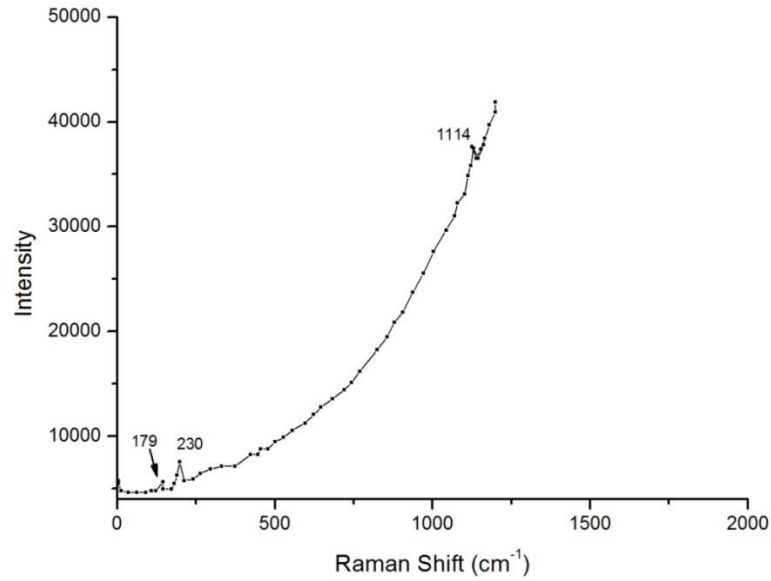


Şekil 9: UZH-1örneği (malahit boncuk) için Raman spektrumu.

Yukarıda (Şekil 9) UZH-1 örneği için, konfokal Raman spektroskopisi tekniği ile yapılan analizin verileri görülmektedir. Şekil 9’da görüldüğü gibi 235, 302, 426, 577, 824, 1056, 1268, 1685 ve 1891 cm^{-1} ’de Raman pikleri oluşmuştur. Daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalarda, malahit spektrumunun en alt kısmındaki bantlar kafes modlarına atfedilebilmektedir. Bu bölgedeki spektrumlar 434 cm^{-1} ’de yoğun bir bant göstermekte olup, diğerleri ise; 215, 269, 354, 536 ve 596 cm^{-1} olarak kaydedilmiştir. CO_3 grubu için şu karakteristik bantlar gözlenir: ν_1 simetrik modları için 1059 ve 1097 cm^{-1} ; ν_2 asimetrik eğilmeye atfedilen 820 cm^{-1} , ν_3 asimetrik gerilme moduna atanan 1368, 1462 ve 1495 cm^{-1} , ve ν_4 simetrik eğilme

modu için 722 ve 755 cm^{-1} .²¹⁹ Frost ve meslektaşları ise yaptıkları araştırmada, malahitin yaklaşık 430 cm^{-1} de yoğun bir karakteristik bant gösterdiğini belirtmişlerdir.²²⁰

Yukarıda malahit için bahsettiğimiz tüm bu pik değerleri yaklaşık değerlerdir. Lokasyon ve numuneye göre küçük farklılıklar görülebilmektedir. UZH-1 örneği 426 cm^{-1} de bir pik oluşturmuştur ve bu yukarıda bahsetmiş olduğumuz iki araştırmanın verileri ile de yakınlık göstermektedir. Ayrıca referans araştırmalarda verilen 1059 cm^{-1} ve 820 cm^{-1} Raman pikleri, UZH-1 örneğinde gözlenen 824 ve 1056 cm^{-1} de ki Raman pikleri ile uyushmaktadır. Tüm bu verilere baktığımızda, UZH-1 örneğinin malahit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) olduğu açıktır.



Şekil 10: UZH-4 örneği için Raman spektrumu.

²¹⁹ Nicolae Buzgar, Andrei Ionut Apopei, (2009). "The Raman Study of Certain Carbonates", Analele Stiintifice Ale Universitatii Al. I. Cuza Iasi Geologie, Cilt-55, Sayı-2, s.108

²²⁰ R.L. Frost, W.N. Martens, L. Rintoul, E. Mahmutagic, J.T. Kloprogge, (2002). "Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K.", Journal of Raman Spectroscopy, Cilt 33, Sayı 4, s.253

Şekil 10, UZH-4 örneğinin Raman analizi verilerini içermektedir. Burada 179, 230 ve 1114 cm^{-1} seviyelerinde pikler gözlenmektedir. Rinaudo ve Gastaldi tarafından yapılan çalışmada, serpantinit gurubu minerallerinde en yüksek pik değeri, Si-O_{nb} gurubunun asimetrik gerilme modlarına (ν_{as}) atfedilen bir pik ile 1105 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. O-H-O grubunun titreşimleri beklenen bir spektrum bölgesinde 231 cm^{-1} de bir pik gözlenmiştir. Bu çalışmada gözlenen bir diğer değerde, 199 cm^{-1} 'de bulunur ve $\text{Mg}(\text{O}, \text{OH})_6$ grubunu ifade eder.²²¹

Bizim elde etmiş olduğumuz ve Sekil 10'de görülen veriler, bahsetmiş olduğumuz bu çalışmadaki veriler ile oldukça yakın benzerlikler göstermektedir ve dolayısıyla da, Raman spektroskopisi analizi verileri UZH-4 örneğinin serpantin olduğunu kanıtlamıştır.

4.4.2. EDX Analizleri

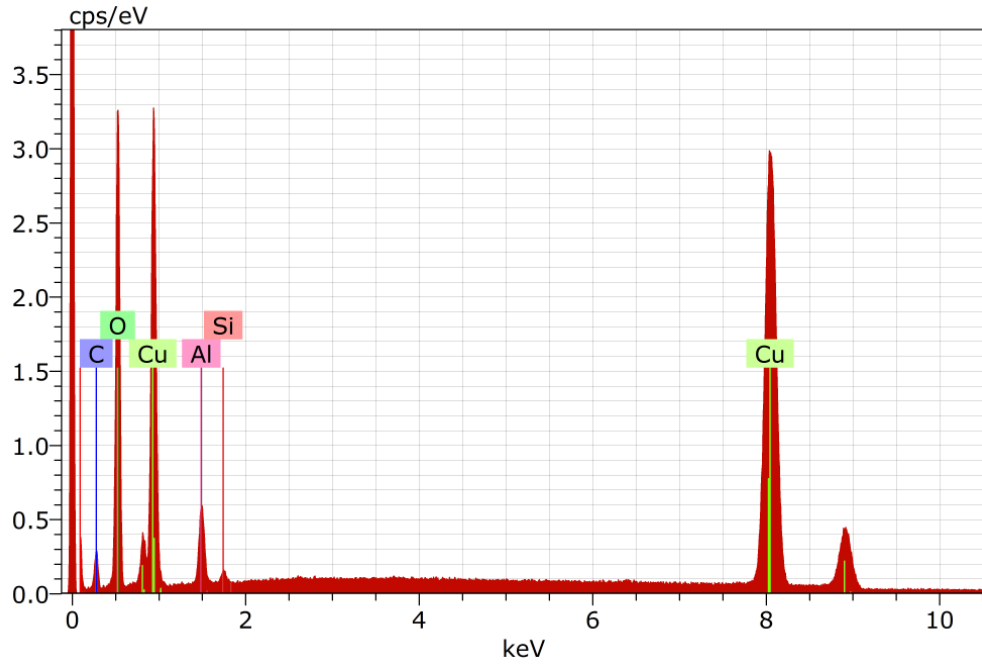
UZH-1 ve UZH-6 Örnekleri

Aşağıdaki tablo ve şekillerde yerleşmede bulunan UZH-1 örneği ve Tepeköy yakınlarında MTA tarafından belirlenen bakır rezervi alanından alınan UZH-6 kaynak örneğinin EDX verileri görülmektedir. Tablo 3 ve Şekil 11'de yerleşmede ele geçen UZH-1 örneğinin verileri görülürken, Tablo 4 ve Şekil 12'de kaynaktan alınan UZH-6 örneğinin verileri görülmektedir. Tablo 4'te ki rakamsal verilere baktığımızda UZH-6 örneğinde Cu (bakır) değerinin wt.% 0.35 olduğu görülmektedir. MTA tarafından hazırlanan raporda, örnek aldığımız alanda bakır rezervi olduğu belirtilmiştir. MTA tarafından yapılan analizde görülen değer ile bizim elde ettiğimiz değerler ile yakındır.²²² Tablo 3'te görülen UZH-1 örneğine ait Cu değeri wt.% 69.76'dır. Ancak kaynaktan alınan örneğin kimyasal verileri ile karşılaştırma yapmak mümkün olamamaktadır. Ancak yine de, ada sınırları içerisinde bakır madeninin olması ve de yüzeyde gözlenebilmesi nedeniyle,

²²¹ Caterina Rinaudo, Daniela Gastaldi, (2003). "Characterization of Chrysotile, Antigorite and Lizardite by FT-Raman Spectroscopy", *The Canadian Mineralogist*, Cilt: 41, s.887-888

²²² Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Keşfedilen Sahalar, http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/metut/index.php?id=kesfedilen_sahalar. (28.09.2015)

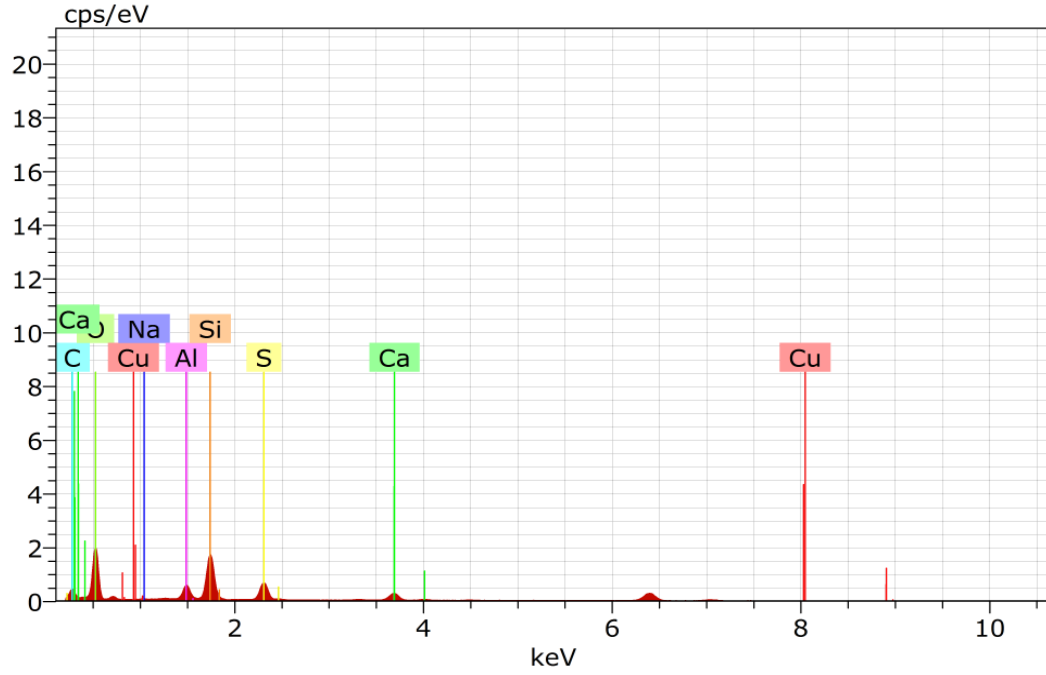
insanların o dönemde bu madeni alarak kullanmış olabileceklerini düşünmek daha yakın bir olasılık olarak düşünülmelidir. Bununla birlikte, bu nesnenin tek ticari ya da farklı ilişki faaliyetleri sonucu adaya başka bir yerden gelmiş olabileceği de unutulmamalıdır.



Şekil 11: UZH-1 örneği EDX analizi verileri.

El.	AN.	Series	Net unn.	C norm. [wt.%]	C Atom. [wt.%]	C Error [at.%]	(1 Sigma) [wt.%]
Cu	29	K-series	173194	58.93	69.76	37.26	1.60
O	8	K-series	53708	16.63	19.68	41.76	1.97
Al	13	K-series	12437	4.29	5.08	6.39	0.24
C	6	K-series	4015	4.17	4.93	13.94	0.70
Si	14	K-series	1882	0.46	0.54	0.65	0.05
Total:				84.47	100.00	100.00	

Tablo 3: UZH-1 örneği için EDX tekniği ile elde edilen kimyasal veriler (w+.%).



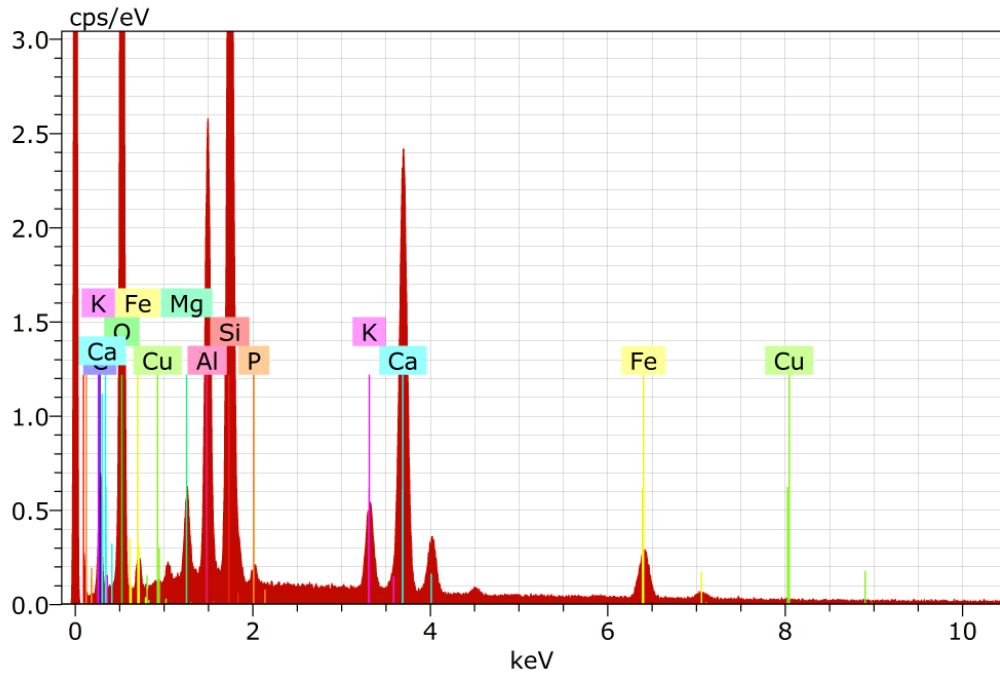
Şekil 12: UZH-6 örneği EDX analizi verileri.

El.	AN.	Series	Net	unn. C norm. [wt.%]	C Atom. [wt.%]	C Error [at.%]	(1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	132013	34.32	53.15	55.58	3.84
C	6	K-series	23858	14.18	21.96	30.59	1.81
Si	14	K-series	149193	7.17	11.10	6.61	0.33
S	16	K-series	63145	3.58	5.55	2.89	0.15
Al	13	K-series	43401	2.49	3.85	2.39	0.14
Ca	20	K-series	32189	2.29	3.54	1.48	0.09
Na	11	K-series	3127	0.32	0.50	0.36	0.05
Cu	29	K-series	1382	0.23	0.35	0.09	0.03
Total:				64.58	100.00	100.00	

Tablo 4: UZH-6 örneği için EDX tekniği ile elde edilen kimyasal değerler (w+.%).

UZH-2 Sıva Örneği ve UZH-5 Kil Kaynak Örneği

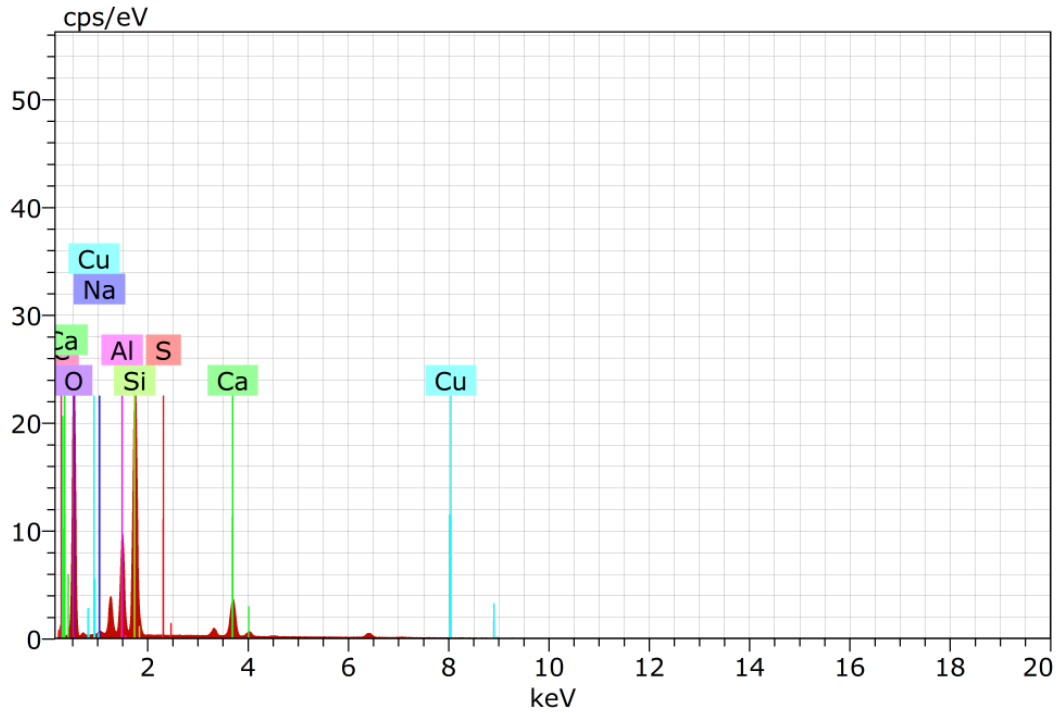
Tablo 5 ve Şekil 13’de gösterilen yerleşimden alınan UZH-2 örneği EDX analizi verileri, Tablo 6 ve Şekil 14’de gösterilen ise kaynaktan alınan UZH-5 örneklerinin EDX analizi verileridir. Analiz, kaynağın belirlenmesine yönelik olarak, karşılaştırma yapmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu incelemenin sonucunda, yerleşmeden alınan sıva örneği ile yerleşmeye çok yakın bir nokta olan (yaklaşık 1.5 km) kil yatağından alınan örneğin verilerinin büyük oranda birbiriyle uyduğu gözlenmiştir. Belirleyici elementler olarak ele alabileceğimiz O, Si, Al ve Ca elementlerinde oluşan değerler birbirlerine yakın rakamsal verileri ortaya çıkarmıştır. UZH-2 örneğinde gözlenen çok az miktardaki Cu değerleri (%0,05), kaynağın kesin olarak belirlenmesi konusunda çok kayda değer olmasa da bir sorun teşkil etmektedir (Tablo 5). Ancak bunun bir kontaminasyon sonucu oluştuğunu düşünmek yerinde olacaktır. Bu verilere dayanarak, kullanılan sıva malzemesi için hammadde kaynağının, büyük olasılıkla burası olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 13: UZH-2 örneği için EDX verileri.

El	AN	Series	Net unn.	C norm. [wt.%]	C Atom. [wt.%]	C Error [at.%]	(1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	68908	68.76	56.25	66.08	7.95
Si	14	K-series	89600	14.14	11.56	7.74	0.63
Ca	20	K-series	55455	13.47	11.02	5.17	0.42
C	6	K-series	5005	10.77	8.81	13.79	1.71
Al	13	K-series	35425	7.20	5.89	4.10	0.37
Fe	26	K-series	7868	3.69	3.02	1.02	0.13
K	19	K-series	10400	2.07	1.69	0.81	0.09
Mg	12	K-series	6905	1.77	1.45	1.12	0.13
P	15	K-series	1585	0.32	0.26	0.16	0.04
Cu	29	K-series	78	0.06	0.05	0.02	0.03
Total:				122.24	100.00	100.00	

Tablo 5: UZH-2 örneği EDX analizi sonucu elde edilen kimyasal değerler (w+.%).



Şekil 14: UZH-5 örneği için EDX analizi verileri.

El.	AN.	Series	Net unn.	C norm. [wt.%]	C Atom. [wt.%]	C Error [at.%]	(1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	210681	66.05	59.16	66.81	7.21
Si	14	K-series	280644	20.53	18.39	11.83	0.89
C	6	K-series	10351	9.96	8.92	13.42	1.41
Al	13	K-series	102470	8.56	7.67	5.13	0.43
Ca	20	K-series	57226	5.99	5.37	2.42	0.20
Na	11	K-series	3646	0.55	0.49	0.39	0.06
S	16	K-series	92	0.01	0.01	0.00	0.03
Total:				111.65	100.00	100.00	

Tablo 6: UZH-5 Örneği için EDX analizi değerleri (wt.%).

4.4.3. XRF Analizleri

UZH-2 Örneği

% Element	% Oksit
Al=6.371	Al ₂ O ₃ = 12.038
Ca=28.845	CaO=40.359
Cr=0.025	Cr ₂ O ₃ = 0.036
Cu=0.007	CuO = 0.008
Fe =5.511	Fe ₂ O ₃ = 7.879
K=1.265	K ₂ O = 1.524
Mg=1.916	MgO=3.178
Mn=0.102	MnO ₂ =0.161
Mo=0.001	MoO ₃ =0.002
Na=0.193	Na ₂ O=0.260
Ni=0.024	NiO=0.031
O=39.487	
P=0.319	P ₂ O ₅ = 0.930
Rb=0.013	Rb=0.013
S=0.028	SO ₃ =0.070
Si=15.382	SiO ₂ =32.907
Sr=0.075	SrO=0.089
Ti=0.403	TiO ₂ =0.673
Y=0.004	Y ₂ O ₃ =0.005
Zn=0.021	ZnO=0.026
Zr=0.009	ZrO ₂ =0.012

Tablo 7: UZH-2 örneği için XRF tekniği ile yapılmış yarıkantitatif element analizi değerleri.

UZH-2 sıva örneği, laboratuvar ortamında dalga boyu kırınımlı XRF (WDXRF) tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Yarıkantitatif olarak gerçekleştirilen bu analizin sonuçları Tablo 7’de gösterilmektedir. Örnek alınan sıva maddesinin kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla yapılan bu analizde, Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 ve SiO_2 baskın miktarda gözlenirken, diğerleri eser miktarda gözlenmektedir.

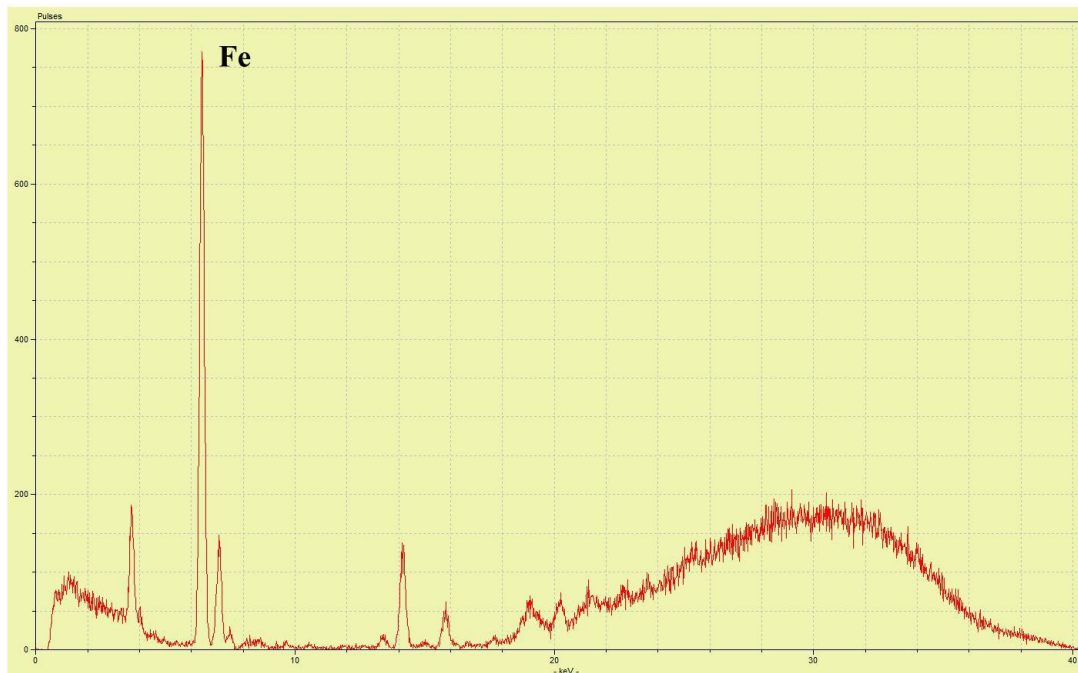
UZH-3 Figürin Başı ve UZH-38 Okr Örneği (Kaynak)

Element	Ppm	+/- ppm
P	2384114	115459
S	324	939
Ti	228	102
Mn	567	21
Fe	2979	72
Ni	38	19
Cu	35	8
Ca	515599	9442
Zn	184	9
Sr	725	16
Zr	17	3
Ba	345	43
Au	26	18
Hg	2	2
Pb	53	5

Tablo 8: UZH-3 örneği için XRF analizi verileri (ppm).

UZH-3 örneği kemikten yapılmış bir figürin başıdır ve yerleşimin Neolitik evresinde bulunmuştur. Figürin başında gözler kırmızı renkli boya ile belirtilmiştir. Tablo 8’de gösterilmiş olan XRF analizi verileri bu figürin başına aittir ve boya

malzemesinin belirlenmesi için yapılmıştır. Bu boya malzemesinin o dönemde kullanım gören cinnabar (zincifre) ya da aşı boyası (hematit) olabileceği üzerinde durulmuştur. Yapılan değerlendirmede, bu boya malzemesinin cinnabar değil hematit olduğu sonucunu varılmıştır. Tablo 8’de Kükürt elementi (S) 324 ppm değerini gösterilmekle birlikte, hata payı ise 939 ppm olarak belirtilmiştir. Bu, numunede sülfat eksikliği olabileceğini göstermektedir. Ayrıca Cıva (Hg) değerlerine baktığımızda, 2 ppm değerini görmekte birlikte, hata payının da 2 ppm olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Cıva içinde aynı şeyi söylemek mümkündür. Tüm bu verilere bakıldığında, UZH-3 örneği üzerindeki boyanın hammaddesinin cinnabar değil, aşı boyası (hematit) olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 15: Kaynaktan alınan UZH-38 okr örneği XRF analizi spektrumları.

UZH-3 örneği üzerinde gözlenen aşı boyası kalıntısının, muhtemel kaynağının belirlenmesi amacıyla, ada genelinde yaptığımız araştırmanın sonucu olarak, adanın kuzeydoğu bölgesinde boya malzemesi olarak kullanılabilecek kırmızı renkli toprak içeren bir alan belirlenmiştir (Harita 2). Şekil 15, bu alandan alınan

örneğin (UZH-38) spektrumunu içermektedir. Şekilde görüldüğü gibi Fe (demir) oldukça baskın bir zirve oluşturmuştur. Ayrıca cıva (Hg) eksikliği olduğu görülmektedir. Bu durum UZH-38 örneğinin, Prehistorik dönemlerde boya malzemesi olarak kullanım görmüş ve renk olarak aşı boyasına benzeyen zincifre olmadığını göstermiştir. Örneğin tam olarak bir hematit (aşı boyası) olduğunu söylemek mümkündür. Böylece adada aşı boyası elde edilebilecek bir kaynağın varlığı kesinlik kazanmıştır. Figürin başı (UZH-3) buluntusu üzerinde kullanılmış olan boyanın, olasılıkla bu kaynaktan alınmış olabileceğini düşünmek mümkündür. Ancak boya izlerinin kemik üzerinde yer alması nedeniyle, iki örnek arasında karşılaştırma yapmak ve kesin bir yargıya varmak mümkün değildir. Buna karşılık adada hematit kaynağının bulunmuş olması, boya malzemesi olarak kullanılan hematitin büyük olasılıkla yerel olduğunu kanıtlar niteliktedir.

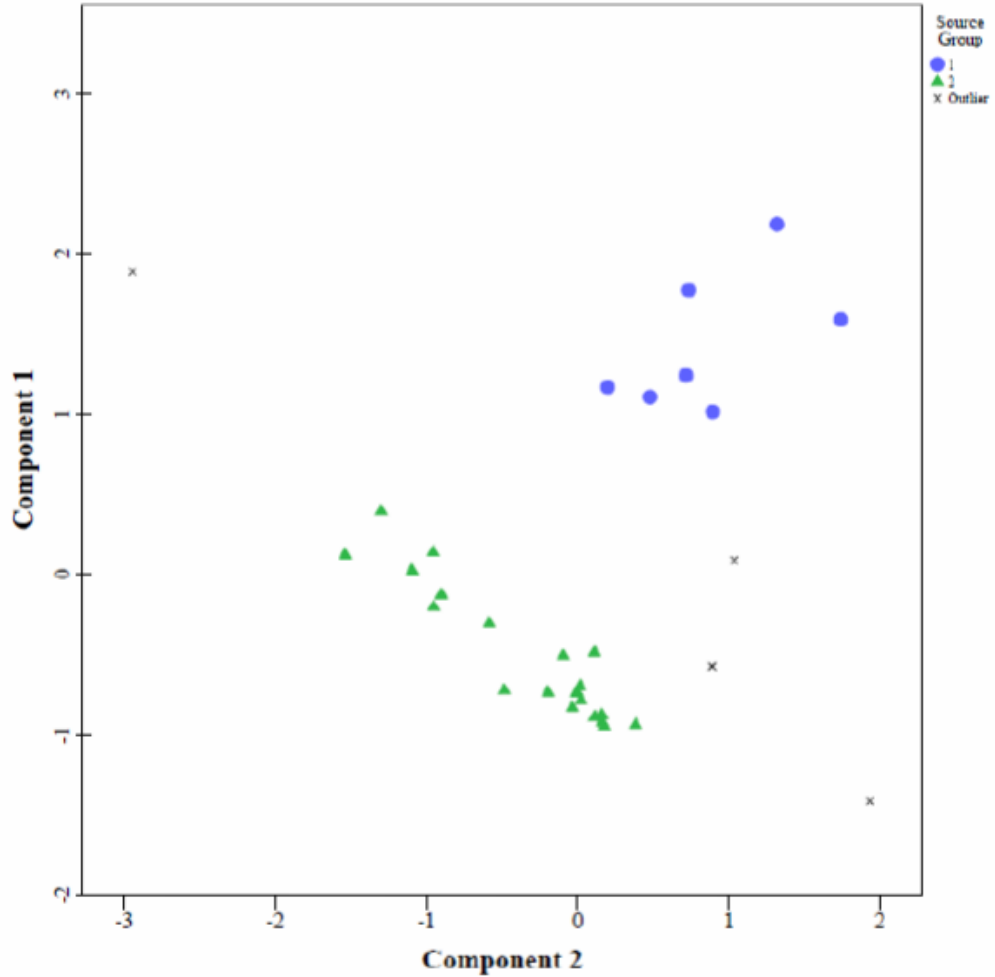
Taş Alet Topluluğu

Taş alet topluluğu 11 balta, 10 keski ve 10 adet boncuk olmak üzere toplam 31 eserden oluşmaktadır. Bu grubun analizi için taşınabilir XRF cihazı kullanılmıştır. PCA kullanımı ile eser topluluğu içerisinde jeokimyasal değişkenliği %56.4 olan iki bileşen belirlemiştir. İlk bileşen varyansın %33 ünü oluşturur ve esas olarak Rb, Y, Zr ve Nb elementlerinin varyasyonu ile kontrol edilir. İkinci bileşen varyasyonun %23 oluşturur ve Fe, Mn elementleri baskındır. PCA kullanımı, iki değişkenli bir grafik ile ifade edildiğinde, iki jeokimyasal grup belirlenmiş ve normal dağılımın dışında kimyasal grup varyasyonu göstergesi olabilecek dört uç değer tanımlanmıştır. Ayrıca, hiyerarşik küme analizi, kareli Öklid mesafesi kullanarak bu grupların ayrılmasını desteklemiştir.²²³

İlk jeokimyasal grubun, Şekil 16'de ikinci bileşenin bazı varyasyonları boyunca gösterilmiştir (x-ekseni), bu varyasyon biraz daha fazla olmasına rağmen birinci bileşen (y-ekseni) boyunca mevcuttur. Alternatif olarak, ikinci jeokimyasal grup, birinci bileşene göre, ikinci bileşen boyunca daha büyük bir varyasyon gösterir.

²²³ Nazaroff, 2014a: s.2.

İlk jeokimyasal grup toplamda 7 eserden oluşur. İkinci jeokimyasal grup ise 20 eser içermektedir.



Şekil 16: Temel bileşen analizi sırasında belirlenen birinci ve ikinci faktörlerin iki değişkenli grafiği. Grafikte 1. Jeokimyasal grup mavi ile belirtilirken, 2. Jeokimyasal grup yeşil piramitler ile belirtilmiştir. Grafikte görülen çarpılar (x) ise herhangi bir jeokimyasal gruba dahil edilemeyen örneklerdir.

Hiyerarşik küme analizi, kareli Öklid mesafesine dayalı yakın komşu bir analiz kullanılarak, elemanların tümünde uygulanmıştır. Bu, jeokimyasal gurupların ayrımının geçerli olup olmadığının değerlendirilmesinde daha fazla yardımcı olmuştur. Elde edilen dendrogram her jeokimyasal grup içerisindeki durumlar

KOD	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
UZH-7	-62.87	505.46	-4036.16	214.32	56.93	15.00	-6.67	123.72	2.54	18.92	-5.47
UZH-8	-109.12	459.52	-4768.79	1304.15	66.39	13.86	-6.36	-16.21	-4.98	-25.92	-6.43
UZH-9	-103.58	1165.42	-2682.37	683.42	66.74	26.97	-7.69	-13.62	-3.57	-24.59	-6.63
UZH-10	192.41	953.91	7675.62	184.80	64.99	31.15	-1.78	16.76	6.01	-8.73	5.63
UZH-11	107.27	742.21	3394.91	105.77	61.25	6.76	-5.41	59.72	7.81	-7.10	-6.07
UZH-12	468.76	1546.46	7955.16	484.14	65.63	7.68	-5.10	-10.6	3.05	13.38	-0.96
UZH-16	-32.60	753.70	-3613.74	539.81	59.57	41.71	-7.67	-22.43	-4.53	35.50	-3.36
UZH-17	-257.98	368.18	-2859.27	2858.60	55.78	-2.65	-8.46	-24.08	-7.16	-26.17	-4.83
UZH-20	198.59	509.19	-479.29	4799.46	59.09	22.84	-7.86	-20.22	-6.12	-26.62	-2.91
UZH-21	-172.83	500.80	-6057.72	108.33	53.08	20.86	-8.04	-20.38	-4.68	-26.15	-5.83
UZH-22	244.38	1132.57	7472.34	300.48	78.75	1.45	-2.36	-4.09	6.39	17.59	-1.90
UZH-26	462.69	1324.58	6775.30	624.41	64.60	5.17	-6.01	-4.99	13.4	41.59	0.38
UZH-27	38.83	1117.16	8576.77	228.94	64.02	-0.31	27.5	112.97	3.72	-8.41	-5.85
UZH-28	405.16	1050.15	4338.16	180.59	59.31	-3.76	7.96	54.31	14.17	26.68	-5.45
UZH-30	-95.75	616.54	-4392.21	360.23	73.12	27.57	-6.89	-10.00	-5.97	-22.30	-2.71
UZH-31	-171.97	366.79	-8486.35	478.23	65.40	19.80	-9.06	-18.17	-6.10	-25.22	-5.14
UZH-33	-149.25	705.05	-5729.25	43.78	63.52	-0.99	-7.54	-21.74	-5.24	-26.34	-5.00
UZH-34	-92.67	547.62	-4583.40	435.46	60.25	-5.60	-8.45	-14.26	-2.97	-23.99	-4.13
UZH-35	-13.32	649.89	-2299.68	406.75	56.66	16.08	-6.08	-11.65	-5.14	-24.78	-5.35
UZH-37	-159.36	286.86	-1762.80	2696.42	60.16	23.82	-8.89	-21.08	-7.33	-25.08	-5.40

Tablo 9: Taş alet topluluğu için, 2. Jeokimyasal kaynak grubu pXRF verileri (ppm).

KOD	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
UZH-14	422.82	465.93	3179.28	163.91	81.90	290.45	129.33	69.08	8.38	177.78	13.62
UZH-18	137.43	307.74	428.66	78.60	77.67	241.75	117.54	56.83	5.57	102.42	6.65
UZH-23	167.88	586.36	-5019.17	248.30	61.12	622.31	140.65	203.72	12.51	235.91	-0.68
UZH-24	-156.96	262.93	-8359.33	445.09	56.69	0.85	96.29	1.50	46.71	459.20	7.11
UZH-25	357.52	606.45	2667.01	251.89	78.39	-3.19	77.59	580.77	11.06	94.16	7.22
UZH-29	68.24	656.36	-2801.56	284.68	58.73	24.55	25.40	666.88	18.43	87.21	10.46
UZH-32	280.29	591.09	-40.20	165.86	61.43	33.45	130.71	802.30	10.67	87.63	2.24

Tablo 10: Taş alet topluluğu için, 1. Jeokimyasal kaynak grubu pXRF verileri (ppm).

KOD	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
UZH-13	-174.41	146.69	-10722.87	512.55	55.96	-2.81	35.52	167.97	4.79	66.42	4.65
UZH-15	-5.94	335.78	-1875.62	40865.21	2096.04	249.02	-2.24	66.26	-6.17	-17.73	-5.77
UZH-19	-121.72	268.81	-11557.40	284.65	57.79	-6.70	-4.82	613.43	-1.40	-13.72	-5.40
UZH-36	2099.49	2596.63	7067.04	403.65	150.53	6.25	-3.41	-7.99	19.6	172.1	7.58

Tablo 11: Taş alet grubu içerisinde herhangi bir jeokimyasal gruba dahil edilemeyen örnekler (ppm).

Yukarıda yer alan Tablo 9, Tablo 10 ve Tablo 11’de ki veriler, taş alet topluluğu üzerinden, taşınabilir XRF yöntemi ile elde edilmiş olan verilerdir. Tablo-9, jeokimyasal verilere göre belirlenen 2. jeokimyasal grubu oluşturmaktadır. Bu grupta balta, keski ve boncuklardan oluşan toplam 20 eser bulunmaktadır. Tablo 10’da ise toplam 7 adet örneğin analiz verileri bulunmaktadır. Bu veriler de 1. jeokimyasal kaynak grubu olarak belirlenmiştir. Tablo 11’de görülen veriler ise aykırı değerler olarak saptanan verilerdir. 4 ögenin yer aldığı bu gruptaki örnekler herhangi bir jeokimyasal kaynak grubuna dahil edilememiştir. Bu üç tablo içerisinde belirtilen kimyasal değerler ppm olarak verilmiştir.

Belirlenen 1. Jeokimyasal grupta yer alan toplam 7 örnek arasında baltaların sayısı 1, keskilerin sayısı 4 ve boncukların sayısı 2’dir. 1. jeokimyasal grup içerisinde Neolitik tabakalardan elde edilmiş tek buluntu bir taş keski olan UZH-32 örneğidir. Diğer örnekler yüzeyden ya da Kalkolitik tabakalardan ele geçirilmiştir.

Belirlenen 2. jeokimyasal kaynak grubu ise toplamda 20 arkeolojik örnekten oluşmaktadır. Bu gruba dahil edilen örnekler arasında taş baltaların sayısı 10, taş keskilerin sayısı 6 ve boncukların sayısı 4’tür. Bu grup içerisinde Neolitik tabakalarda bulunmuş olan UZH-11, UZH-12, UZH-26 ve UZH-35 örnekleri dışındaki tüm örnekler yüzey ya da Kalkolitik tabakalardan ele geçirilmiştir. Bu gruba içerisinde ki Neolitik örnekler taş baltalara aittir.

Tablo 11’de görmüş olduğumuz ve herhangi bir jeokimyasal gruba dahil edemediğimiz örneklerin tamamı boncuklardan oluşmaktadır. Ayrıca, incelemeye

almış olduğumuz taş boncuk örneklerinin tamamı Kalkolitik tabakalar ya da yüzeyden ele geçirilmiştir.

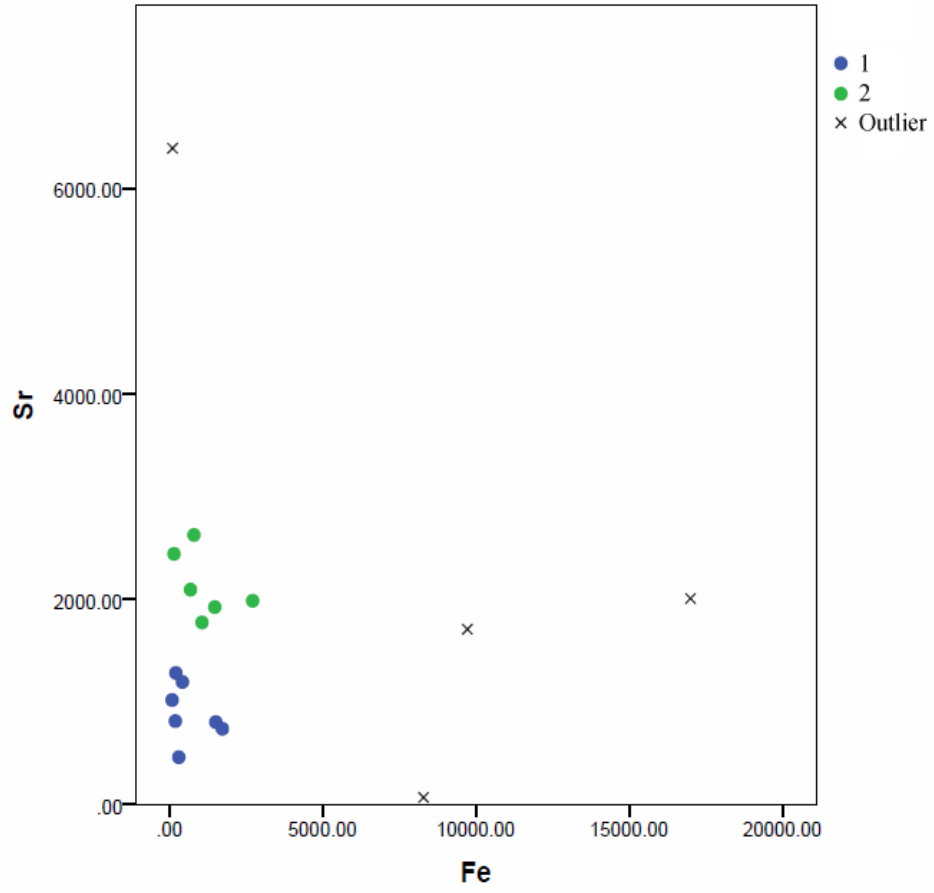
İncelemeye almış olduğumuz örnekler üzerinden hareketle, Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde ele geçirilmiş olan taş aletler için birden fazla jeolojik kaynaktan yararlanılmış olduğunu söylemek mümkündür. Çalışmalar sırasında belirlenen her iki jeolojik kaynağın da, hem Neolitik ve hem de Kalkolitik dönemde kullanılmış olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca boncuk yapımında, balta ve keskilere oranla daha fazla jeolojik kaynağın kullanılmış olduğu ortaya çıkmıştır.

Mermer Eser Topluluğu

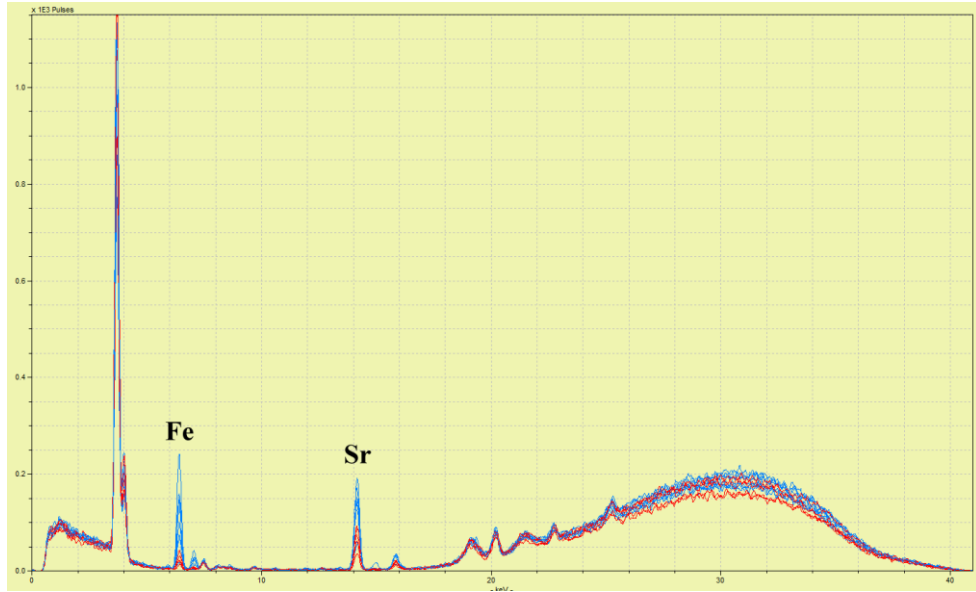
Mermer spektrumlarının birincil değerlendirmesi kırmızı ve mavi renklendirme yoluyla temsil edilen Şekil 19'd ki spektrumlar ile en az iki kaynak grubu tanımlanmışken, bunlar demir ve stronsiyumun kullanımı ile ayırt edilebilmektedir. Stronsiyum genellikle kalsiyum konsantrasyonları için bir proksidir. Bu nedenle, Sr içeriğindeki farklılıklar, mermerin üretildiğindeki ana karbonatların toplam CaCO_3 bileşenini yansıtabilir. UZH-39, UZH-41, UZH-47, UZH-48, UZH-51, UZH52, UZH-55 numaralı örneklerden oluşan birinci grup belirlenen spektrumların analizinden elde edilirken, ikinci grup ise UZH-40, UZH-42, UZH-43, UZH-44, UZH-45 ve UZH-49 numaralı örneklerden oluşmaktadır. UZH-46, UZH-50, UZH-53 ve UZH-54 numaralı örnekler anormal görünmüş ve bu nedenle aykırı değer olarak kabul edilmiştir.

Ham foton hesaplaması, Bruker tasarımlı Artax yazılımı içine yerleştirilmiş bir Bayesian dekonvolüsyon algoritması kullanılarak zirkonyum (Zr), çinko (Zn), itriyum (Y), stronsiyum (Sr), rubidyum (Rb), nikel (Ni), manganez (Mn), demir (Fe) ve kalsiyum (Ca) elementleri elde edilmiştir. Fe ve Sr için konsantrasyonlar, bir önceki grup temsillerinin, üretilen foton sayıları ile benzer olup olmadığının belirlenmesi için daha sonra bir grafiğe geçirilmiştir (Şekil 18).²²⁵

²²⁵ Adam Joseph Nazaroff, (2014). "Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) Analysis Report of Marble and Ochre Materials at Neolithic Uğurlu, Turkey", Report prepared for Dr. Burçin Erdoğan, Department of Anthropology, Stanford University: s.2.



Şekil 18: Atrax ile üretilen Sr ve Fe ham foton foton sayılarının iki değişkenli grafiği.



Şekil 19: 1. ve 2. grup mermer örnekleri için ham foton spektrumları. Kırmızı spektrumların başlangıçta 1. gruba ait oldukları belirlenmiştir, mavi spektrumlar ise ilk aşamada 2. gruba atfedilmiştir. (Şekil-21 ile ilişkili)

KOD	Ca	Fe	Mn	Ni	Rb	Sr	Y	Zn	Zr	Grup
UZH-39	10560	83	51	154	61	1016	6	56	29	1
UZH-40	11112	684	23	207	15	2091	0	55	106	2
UZH-41	10885	188	28	174	14	811	16	33	19	1
UZH-42	12308	145	43	152	31	2440	19	109	95	2
UZH-43	9410	1058	28	171	57	1772	7	123	93	2
UZH-44	10678	795	10	216	14	2624	1	73	0	2
UZH-45	7467	2711	55	236	69	1983	35	66	128	2
UZH-46	11110	97	45	197	6	6390	3	63	148	Outlier
UZH-47	8734	301	5	152	24	459	18	47	44	1
UZH-48	8153	1723	21	177	9	736	0	54	56	1
UZH-49	10856	1475	62	195	24	1921	205	78	86	2
UZH-50	1217	8281	78	473	33	67	26	88	37	Outlier
UZH-51	7354	1507	1	143	31	801	31	81	59	1
UZH-52	11620	205	8	179	16	1280	52	82	69	1
UZH-53	2166	9716	193	185	515	1705	191	153	1692	Outlier
UZH-54	619	16992	112	241	470	2004	239	204	1361	Outlier
UZH-55	11699	420	16	209	36	1192	0	69	40	1

Tablo 12: Memer örnekleri için ham foton sayıları (ppm).

Tablo 12’ de görülen veriler, mermer topluluğu örnekleri üzerinden pXRF cihazı ile elde edilmiş ham foton sayılarıdır. Tabloda görüldüğü gibi iki jeokimyasal kaynak grubu ve herhangi bir jeokimyasal gruba dahil edilemeyen 4 çizgi dışı eleman belirlenmiştir. 1. jeokimyasal grup içerisinde 7, 2. jeokimyasal grupta ise 6 eser bulunmaktadır. Çizgi dışı olarak gösterilen grup, birbirinden farklı değerlere sahip 4 eserden oluşmaktadır.

Bu veriler sonucunda Gökçeada Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde ele geçen mermer örneklerin, ağırlıklı olarak iki jeolojik kaynaktan temin edilmiş olduğu ortaya çıkmaktadır. Ada genelinde yapılan incelemelerde herhangi bir mermer kaynağına rastlanmamıştır. Ele geçen bu mermer örneklerinin ada dışında bir bölgeden getirilmiş olduğu açıktır. Daha detaylı veriler elde edebilmek için, Ege Adaları ve Batı Anadolu çevresinde yer alan mermer yataklarının incelenmesi gerekmektedir.

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

X-ışını floresans ve Raman spektroskopisi teknikleri arkeolojik çalışmalarda giderek daha fazla yer bulmaktadırlar. Çalışmamız içerisinde analitik uygulama örnekleri de göstererek değinmiş olduğumuz bu iki teknik, tarihi değeri olan eserlerin analiz edilebilmesi için tahribatsız spektrometrelere sahip olmakla birlikte, taşınabilir enstrümanlarıyla da yerinde analizler için olanak sağlamaktadır. Raman spektroskopisi ve XRF teknikleri, çalışma içerisinde hem teorik olarak ele alınmış hem de arkeolojik eserler üzerindeki uygulamaları, daha önce yapılmış çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Ayrıca Uğurlu-Zeytinlik Yerleşimindeki kazı çalışmalarından elde edilen örnekler üzerinde uygulamalar yapılarak detaylandırılmıştır.

Bu iki tekniğin arkeolojik malzemeler üzerinde kullanımına yönelik yapmış olduğumuz inceleme, her iki tekniğinde birbirinden farklı analitik özellikleri olmakla birlikte, arkeometrik belirlemelerde başarılı sonuçlar vermiş olduğunu göstermiştir. Bu iki tekniğin belirli arkeolojik malzemeler üzerindeki uygulama özellikleri ve tercih edilme nedenleri konusunda şu şekilde bir karşılaştırma yapmak mümkündür:

- Raman spektroskopisi özellikle boyalar üzerinde XRF tekniğine oranla daha başarılı sonuçlar vermektedir. XRF tekniği boyalar üzerinde farklı analitik teknikler ile birlikte kullanıldığında daha sağlıklı sonuçlar verirken, Raman spektroskopisi tekniği ile yapılan boya çalışmalarında keskin bantlar oluşur ve daha kolay bir tanımlama sağlar.

- Taşların analizinde ise her iki yöntem kullanılmakla birlikte, genellikle XRF tekniği tercih edilmektedir. Bunun nedeni, Raman tekniğinin gelişmiş bir spektral veri tabanına ihtiyaç duymasındır. Ancak son yıllarda referans spektrumların artmasıyla Raman tekniğinin kullanımı da yaygınlaşmaya başlamıştır.

- Seramikler üzerinde iki teknikte kullanılmakla birlikte, özellikle seramiklerin boyalı kısımları için keskin spektrumlar oluşturması nedeniyle Raman tekniği tercih edilmektedir.

- Raman spektroskopisi tekniği metal alaşımlar ve saf metallere karşı duyarsızdır. Ancak metal oksitler ve diğer korozyonlar üzerinde uygulandığında etkilidir. XRF tekniği ise metal nesnelerin kaynak ve üretim teknolojisi hakkında daha fazla bilgi vermektedir.
- Organik ve biyolojik materyallerin analizi için genellikle Raman tekniği kullanılmaktadır. Bunun nedeni, bu malzemeler üzerinde tahribatsız olarak bir uygulama gerçekleştirebilme yeteneği ve keskin bantlar oluşturmastır. Bu tür malzeme analizlerinde oluşan floresans ışıması ise tekniğin bir dezavantajıdır. WDXRF tekniği de bu malzemelerin analizinde kullanılabilir, ancak numune olma gerekliliği nedeniyle fazla tercih edilmez.

Uğurlu-Zeytinlik yerleşmesinde yapmış olduğumuz arkeometrik çalışmalar, buradaki kültürü oluşturan insanların çevresel stratejileri, ekonomik faaliyetleri ve diğer kültürler ile olan ilişkileri bağlamında bize önemli ipuçları vermiştir. Elde etmiş olduğumuz bulgular, Uğurlu-Zeytinlik yerleşimindeki prehistorik topluluğun fiziksel çevre ve sosyal sınırları içerisinde birçok farklı kaynaktan yararlandığı gibi, kendi fiziksel sınırları dışındaki bölgelerde yer alan jeolojik kaynaklardan yararlanmış olduklarını da göstermiştir. İncelemeye almış olduğumuz taş aletler, aşı boyası, serpantin, malahit ve kil gibi arkeolojik örneklerin Gökçeada sınırları içerisinde hammadde kaynaklarının bulunduğu tespit edilmiştir. Ancak ada sınırları içerisinde jeolojik kaynağı bulunmayan mermerin, ticaret gibi bir takım sosyal faaliyetler sonucu adaya getirilmiş olduğunu söylemek mümkündür. Ege Adaları ve Batı Anadolu'nun zengin mermer yataklarına sahip olduğu bilinmektedir. Yerleşmede Neolitik tabakalarda ender olmakla birlikte çoğunlukla Kalkolitik evrelere ait mermer örnekleri ele geçirilmiştir. Bu durumda hem Neolitik Dönemde hem de Kalkolitik Dönem boyunca, Ege adaları ve/veya Anadolu anakarasında bulunan mermer yataklarından yararlanılmış olduğunu söylemek mümkündür.

Ada dışında bulunan bu kaynakları Harita 3'te görmek mümkündür. Troas Bölgesi (Çanakkale) sınırları içerisinde yer alan mermer kaynağı ve Taşoz Adası'nda bulunan mermer kaynakları, mermer örnekleri için kullanılmış olan en yakın muhtemel kaynaklar olarak belirlenmiştir. Her iki kaynak içinde deniz ulaşımı

gereklidir ve Taşoz Adası yaklaşık olarak 100 kilometre, Troas Bölgesindeki kaynaklar ise yaklaşık olarak 60 kilometre mesafede bulunmaktadır. Ayrıca yapılan kazı çalışmalarında çok sayıda “bal rengi çakmaktaşına” rastlanmıştır. Bu çakmaktaşının jeolojik kaynakları Bulgaristan coğrafyası sınırları içerisinde yer almaktadır. Dolayısıyla bu bölgede izlenen Karanovo Kültürü ile etkileşim içinde bulunduğu ve ticari ilişkilerin gelişmiş olduğu sonucuna varmak mümkündür. Uğurluk-Zeytinlik yerleşiminde izlenen önemli buluntu gruplarından birisi de obsidiyenlerdir. Hem Kalkolitik hem de Neolitik Çağ’a tarihlenen tabakalardan ele geçmekte olan obsidiyenlerin Melos Adası, Göllü Dağ ve Nenezi Dağı’nda bulunan kaynaklardan elde edilmiş olduğu daha önceki çalışmalarda tespit edilmiştir. Melos Adası, Uğurlu-Zeytinlik yerleşimine yaklaşık olarak 400 kilometrelik bir mesafede bulunmakla birlikte, denizaşırı uzun bir yolculuk gerektirmektedir. Orta Anadolu’da yer olan Nenezi ve Göllü Dağ kaynakları ise yaklaşık olarak 750-775 kilometrelik bir mesafede yer alırlar. Yerleşimde kullanılmış olduğu tespit edilen nefrit taşı için tespit edilen en yakın kaynak ise 50 kilometre mesafedeki Gelibolu Yarımadası’nda bulunur. Tüm bunlar göz önüne alındığında, Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde yaşayan insanların çok geniş bir ticaret ağına sahip olduklarını görmek mümkündür. Ayrıca, oldukça uzak bölgelerde bulunan hammadde kaynaklarına ulaşmak için gelişmiş bir ulaşım ağına sahip oldukları söylenebilir (hem deniz hem de karayolu ile uzun mesafeler katetmek gerektiği için çeşitli ulaşım araçları ve ticaret yöntemlerinin geliştirilmiş olması gerekmektedir).

Çalışmalarımız sırasında kullanmış olduğumuz Raman spektroskopisi, XRF ve EDX teknikleri ile elde etmiş olduğumuz bulgular, amaçladığımız doğrultuda kesin sonuçlar elde etmemiz için yeterli olmamıştır. İncelemeye alınan 55 örnek arasından sadece bir tanesi için kesin olarak bir jeolojik kaynak belirlenebilmiştir. Belirlenmiş olan bu jeolojik kaynak, yerleşim yerindeki bir çukurdan aldığımız siva örneği ile uyumluluk göstermiş olan kil kaynağıdır. Taş aletler için iki jeokimyasal kaynak grubu ile birbirinden farklı jeokimyasal özellikler gösteren 4 adet taş alet örneği belirlenmiştir. Belirlenen bu iki jeolojik kaynak, taş alet topluluğu içerisinde yer alan balta, keski ve boncuklar için de kullanılmıştır. Ayrıca, farklı jeokimyasal özellikler gösteren 4 örneğin tamamı boncuk örneklerine ait olmakla birlikte,

incelemeye alınan keski ve baltaların tamamının 1. ve 2. jeokimyasal kaynak grubundan elde edilmiş olduğu anlaşılmıştır. Ancak ada genelinde yaptığımız incelemelerde bu taş aletlerin elde edilmiş olabileceği herhangi bir kaynağa ulaşamamıştır. Adanın jeolojik yapısı düşünüldüğünde, belirlenmiş olan bu jeolojik kaynaklardan en az birisinin ada sınırları içerisinde olduğunu düşünmek yerinde olacaktır. Ayrıca adada araştırmalar yapan jeologlar aracılığıyla, adanın batı tarafında yer alan ve Marmaros Koyu olarak anılan bölgede bir serpantin kaynağının olduğu bilgisine ulaşılmış, fakat herhangi bir örnek alınamamıştır. Bununla birlikte yerleşimde aşı boyası, malahit, serpantin, mermer ve sıva yapımında kilin kesin olarak kullanılmış olduğu çalışmalarımız sonucu anlaşılmıştır. MTA tarafından yapılan çalışmalarda, Tepeköy yakınlarındaki Mutludere vadisinde malahit kaynağının olduğu tespit edilmiştir. Ancak yapmış olduğumuz analitik inceleme sonucunda, yerleşimde bulunmuş olan örnek ile kaynaktan aldığımız örneğin verileri tutarsızlık göstermiştir. Analitik veriler arasında oluşan bu tutarsızlığın, yerleşimde bulunan malahit örneği üzerinde bir takım metalürjik işlemlerin uygulanmış olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Bu tür bir işlemin anlaşılabilmesi için birçok arkeometrik tekniğin birlikte kullanıldığı daha kapsamlı bir arkeometrik inceleme gerekmektedir.

Tespit etmiş olduğumuz hammadde kaynaklarının Gökçeada üzerindeki dağılımı, geniş bir alanda gözlenmiştir (Harita 2). Yerleşim yerine en yakın hammadde kaynağı, yaklaşık olarak 1 kilometre mesafedeki kil kaynağıdır. Oldukça yakın bir mesafede bulunan bu kaynaktan almış olduğumuz örnek Kalkolitik Döneme tarihlenen bir çukurdan alınan örnek ile karşılaştırılmış ve aralarında tutarlılık görülmüştür. Ancak, bu kaynağın Neolitik Dönemde de kullanım görmüş olduğu düşünülebilir. Malahit kaynağı 20, serpantin kaynağı ise 15 kilometre mesafede bulunmaktadır. Bu iki kaynağın bir günlük yürüme mesafesinde olduğu söylenebilir. Ada sınırları içerisinde en uzak mesafede bulunan kaynaklar ise çakmaktaşı ve aşı boyası kaynaklarıdır. Adanın doğu ucunda yer alan bu iki kaynak ile yerleşim yeri arasında 22-23 kilometrelik bir mesafe bulunmaktadır ve bir günü aşan bir yolculuk sonucunda ulaşılabileceğini söylemek mümkündür. Görüldüğü gibi Uğurlu-Zeytinlik yerleşimde kullanılan kaynaklar, coğrafi bağlamda ada genelinde

izlenmektedir. Dolayısıyla, Uğurlu-Zeytinlik yerleşiminde yaşamış olan prehistorik insanların kullanmış oldukları coğrafi alanın, adanın tamamını (yaklaşık olarak 23 km. yarıçaplı) kapsadığını düşünmek yerinde olacaktır.

Çalışmamız kapsamında elde ettiğimiz sonuçlar, yukarıda özetlendiği üzere bir takım eksiklikleri olmakla birlikte önemli bilgiler sağlamıştır. Analiz çalışmalarında kullanmış olduğumuz Raman spektroskopisi ve X-Işınları floresans teknikleri inceleme yapmak için kimyasal ve spektral verilerden oluşan bir veri tabanına ihtiyaç duymaktadır. Ancak Gökçeada genelinde jeolojik kaynaklara dair daha önceki dönemlerde yapılmış ve ulaşılabilir herhangi bir analitik çalışma verisi bulunmamaktadır. Referans olarak kullanabileceğimiz veri tabanları, sadece ana hatları itibarıyla yerleşim katmanlarından elde etmiş olduğumuz arkeolojik örneklerin tanımlanmasında yardımcı olabilmektedir. Bu durum, yapmış olduğumuz çalışmayı oldukça güç kılmakla birlikte, ada genelinde kapsamlı bir yüzey araştırması ve doğru veriye ulaşabilmek adına çok sayıda örneğin analiz edilmesini gerekli kılmıştır. Bunların yanı sıra, XRF ve Raman spektroskopisi teknikleri ile yapılan çalışmaların XRD, ICP-MS, SEM-EDX, PIXE vb. analitik teknikler ile desteklenmesi gerekmektedir. Ancak çalışmamızda, arkeometrik incelemelerde sıklıkla kullanılmakta olan Raman spektroskopisi ile XRF tekniklerinin kaynak tespiti konusundaki analitik yetenekleri ve sınırlamalarının belirlenmesi üzerinde durulmuştur. Bu nedenle de bahsetmiş olduğumuz destekleyici teknikler arasından sadece EDX tekniğini sınırlı ölçüde kullanılmıştır.

Uğurlu-Zeytinlikte yerleşiminde izlenen kültürün ekonomik faaliyetleri, sosyal ilişkiler ve teknolojik yetkinliğinin daha detaylı bir şekilde incelenebilmesi için yapılması gereken en önemli faaliyetlerden birisi, kuşkusuz çok daha geniş kapsamlı bir arkeometrik inceleme olmalıdır. Bunun için yapılması gerekenlerin başında ada genelinde daha kapsamlı bir alan çalışması gelmektedir. Ayrıca, arkeolojik kaynak belirleme çalışmalarında kullanılmakta olan birçok analitik tekniğin birlikte kullanılması daha verimli bir sonucun alınması için yararlı olacaktır. Bununla birlikte, çalışmamızda belirlemiş olduğumuz üzere mermer gibi bazı arkeolojik malzemelerin ada sınırları içerisinde jeolojik kaynakları bulunmamaktadır. Bu detaylar dikkate alındığında yapılacak bir kaynak belirleme çalışmasının coğrafi

sınırları içerisinde Anadolu, Trakya ve Ege Adalarının da dahil edilmesi, bu konuda daha verimli bir sonuç alınmasını sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

Abay, E., (2003). “The Neolithic Figurines from Ulucak Höyük: Reconsideration of the Figurine Issue by Contextual Evidence”, *Neo-Lithics*, 2/03, s. 16-22.

Almirall, J., Naes, B., Cahoon, E., Trejos, T., (2012). “Elemental Analysis of Glass by SEM-EDS, μ XRF, LIBS and LAICP-MS”, *Final Technical Report*, Florida International University, Department of Chemistry and Biochemistry and International Forensic Research Institute, <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/grants/240592.pdf>. (16.10.20159)

Ambers, J., Freestone, I.C., (2005). “Introduction”, H. G.M. Edwards, J. M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.3-16.

Arkun, B. H., (2003). “Neolithic Plasters of the Near East: Catal Hoyuk Building 5, a Case Study”, University of Pennsylvania, Historic Preservation and Conservation, Yüksek Lisans Tezi, Philadelphia, PA.

Başak, O., (2008). “Taş Çağı’ndan Tunç Çağına Anadolu’da Maden Sanatının Gelişimi ve Kullanımı”, Atatürk Üniversitesi Güzel Sanatlar Enstitüsü Dergisi, Sayı: 21, s.15-35.

Bedford, C., (2013). *Characterising Chumash Rock Art Pigments Using Portable XRF Technology*, University of Central Lancashire, Forensic and Investigative Sciences, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Preston.

Bersani, D., Lottici, P. P., Casoli, A., (2005). “Case Study: Micro-Raman and GC-MS of Frescoes”, H. G. M. Edwards, J. M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.130-141.

Bohlen, A. V., (2004). "Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry -A Versatile Tool For Ultra – Micro Analysis of Objects of Cultural Heritage", *e-PRESERVATION Science*, Cilt: 1, s.23-34.

Buzgar, N., Apopei, A. I., (2009). "The Raman Study of Certain Carbonates", *Analele Stiintifice Ale Universitatii Al. I. Cuza Iași Geologie*, Cilt-55, Sayı-2, s. 97-112.

Bütün, H., (2007). *Fe_xZn_{1-x} İnce Filmlerinde K β /K α Şiddet Oranının Ölçülmesi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

Carter, E. A., Kelloway, S. J., Kononenko, N., Torrence, R., (2012). "Raman Spectroscopic Studies of Obsidian", H. Edwards, P. Vandenabeele (eds), *Analytical Archaeometry: Selected Topics*, The Royal Society of Chemistry, s.323-350.)

Carter, T., (2009). Elemental Characterization of Neolithic Artefacts Using Portable X-Ray Fluorescence. Çatalhöyük Research Project: Çatalhöyük 2009 Archive Report, pp. 126–128.

http://www.catalhoyuk.com/downloads/Archive_Report_2009.pdf. (16.10.2015).

Carter, T., Dubernet, S., King, R., Le Bourdonnec, F., Milić, M., Poupeau, G., Shackley, M. S., (2008). "Eastern Anatolian obsidians at Çatalhöyük and the Reconfiguration of Regional Interaction in the Early Ceramic Neolithic", *Antiquity*, Cilt: 82, Sayı: 318, s. 900-909.

Carter, T., Grant, S., Kartal, M., Coşkun, A., Özkaya, V., (2013). "Networks and Neolithisation: Sourcing Obsidian from Körtik Tepe (SE Anatolia)", *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 40, Sayı: 1, s.556-569.

Colomban, P., (2005). "Case Study: Glasses, Glazes and Ceramics – Recognition of Ancient Technology from The Raman Spectra", H. G. M. Edwards, J. M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.192-206.

Demir, H., (2007). *Urfa-Teleilat Kazısından Ele Geçen Demir ve Neolitik Çağlara Ait Arkeolojik Çanak-Çömlek Buluntularının XRF Tekniği İle İncelenmesi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Doru, T., (2007). *Kahramanmaraş-Minnetpınarı, Erzincan-Akmezar, Çilhoroz, Erzurum-Güllüdere, Tasmazor, Ardahan-Sazpegler Kazılarında Ele Geçen Ortaçağ'a Ait Seramiklerin XRF İle Araştırılması*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Dözen, C., (2006). *M Tabakası X Işınları Üretim Tesir Kesitlerinin Hesaplanması*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi.

Durmuş, U., (2009). *Yarıiletken Kristallerinin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Edirne.

Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., de Faria, D.L.A., Monteiro, A.M.F., Afonso, M.C., De Blasis, P., Eggers, S., (2001). "Raman Spectroscopic Study of 3000-Year-Old Human Skeletal Remains from a Sambaqui, Santa Catarina", *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt: 32, Sayı: 1, s.17-22.

Edwards, H.G.M.,(2005). "Overview: Biological Materials and Degradation", H. G. M. Edwards, J. M. Chalmes (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.231-279.

Erdoğan, B., (2011). "A Preliminary Report From The 2009 and 2010 Field Seasons at Uğurlu on The Island of Gökçeada", *Anatolica*, Cilt: 37, s.46-65.

Erdoğan, B., (2012). "Uğurlu-Zeytinlik: Gökçeada'da Tarih Öncesi Dönemlere Ait Yeni Bir Yer Yerleşme", *Trakya Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Dergisi*, Cilt: 2, Sayı: 4, s. 1-16.

Erdoğu, B., (2014). “Gökçeada Uğurlu Archaeological Project: A Preliminary Report from the 2011-2013 Field Seasons”, *Anatolica*, Cilt: 40, s.157-178.

Erdoğu, B., A. Ulubey. (2013). “Application of Raman Spectroscopy to the Investigation of Two Polished Stone Axes in the Edirne Region of Turkish Thrace”, Ş. Dönmez (ed.), *Sümer Atasoy Armağanı*, Hel Yayıncılık İstanbul, s.151-156.

Erdoğu, B., Ulubey, A., (2011). “Colour Symbolism in The Prehistoric Architecture of Central Anatolia And Raman Spectroscopic Investigation of Red Ochre in Chalcolithic Çatalhöyük”, *Oxford Journal of Archaeology*, Cilt: 30, Sayı: 1, s.1-11.

Ergün, N., (2006). *Adana-Yüceören, Urfa-Teleilat ve Sivas-Ziyaretsuyu Kazılarında Ele Geçen Helenistik Döneme Ait Arkeolojik Buluntuların XRF Tekniği İle Değerlendirilmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Esin, U., (1985). “Arkeolojide Kullanılan Arkeometrik Araştırmalara Genel Bir Bakış”, *I. Arkeometri Sonuçları Toplantısı*, Ankara, s.1-7.

Fernández, J. G., (2009). *Optical Characterization and Analysis of Archaeological Glass Artefacts*, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Òptica i Optometria, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Barselona.

Fitzgerald, S., (2008). “Non-Destructive Micro-Analysis of Historical Artefacts Using Micro-XRF”, *Archeometriai Műhely*, Cilt: 3, s. 75–80.

Freeland, T.A.C., (2013). *Beyond Sourcing: Portable X-ray Fluorescence and Archaeological Ceramics*, Simon Fraser Universit, Department of Archaeology, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Britanya Kolombiyası.

Frost, R.L., Martens, W. N., Rintoul, L., Mahmutagic, E., Klopogge, J. T., (2002). “Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K.”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt 33, Sayı 4, s. 252-259.

Fusco, M., Speakman, R.J., (2010). “ The Application of X-Ray Fluorescence (XRF) Spectrometry in the Characterization of Glass Degradation in Beaded African Art”, *The Bead Forum*, Sayı: 56, s.1-12.

Gauthier, G., Burke, A.L., Leclerc, M., (2012). “Assessing XRF for The Geochemical Characterization of Radiolarian Chert Artifacts from Northeastern North, America”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 39, Sayı: 7, s. 2436-2451.

Gomes, H., Rosina, P., Holakooei, P., Solomon, T., Vaccaro, C., (2013). “Identification of Pigments Used in Rock Art Paintings in Gode Roriso-Ethiopia Using Micro-Raman Spectroscopy”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 40, Sayı: 11 s. 4073–4082.

Gündüz, T., (2002). *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Hradil, D., Hradilová, J., Švarcová, S., Kotulanová, E., (2008). “Handheld XRF for the Preliminary Screening of Early Romanesque Frescoes in Slovakia”, 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008, <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/090Hradil.pdf>. (02.10.2015).

Huh, Y.S., Chung, A.J., Erickson, D., (2009). “Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Its Application to Molecular and Cellular Analysis”, *Microfluid Nanofluid*, Cilt: 6, Sayı: 3, s. 285–297.

Janssens, K., Vittiglio, G., Deraedt, I., Aerts, A., Vekemans, B., Vincze, L., Wei, F., Deryck, I., Schalm, O., Adams, F., Rindby, A., Knöchel, A., Simionovici, Snigirev, A., (2000). “Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry”, *X-Ray Spectrometry*, Cilt 29, Sayı 1, s:73-91.

Jenkins, R., (2000). “X-ray Techniques: Overview”, R. A. Meyers (ed), *Encyclopedia of Analytical Chemistry-Applications, Theory and Instrumentation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, s. 13269–13288.

Kahraman, K.M., (2007). *Bakterilerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Bölümü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Kartalkanat, A., (2008). “Anadolu’da Madencilik Tarihçesi; Kütahya-Gümüşköy’de 3500 Yıldır Süren Madencilik Çalışmaları” MTA Dergi, Sayı: 137, s. 91-97.

Karydas, A. G., Brecolaki, X., Pantazis, Th., Aloupi, E., Argyropoulos, V., Kotzamani, D., Bernard, R., Zarkadas, Ch., Paradellis, Th., (2005). “Importance of in-situ EDXRF Measurements in the Preservation and Conservation of Material Culture”, M. Uda, G. Demortier, I. Nakai (eds), *X-rays for Archaeology*, Springer, s.17-53.

Kesgin, Y., Varol, B., (2003). “Gökçeada ve Bozcaada’nın Tersiyer Jeolojisi”, *Maden Tetkik Arama Dergisi*, Sayı: 126, s. 49-67.

Kiefert, L., Chalain, J.P., Haberli, S., (2005). “Case Study: Diamonds, Gemstones, and Pearls: From the Past to the Present”, H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.379-402.

Kolankaya-Bostancı, N., “Anadolu’da Erken Prehistorik Dönem Kırmızı Aşı Boyası Kullanımı”, *Anadolu (Anatolia)*, Sayı: 38, s.29-51.

Lauwers, D., Hutado, A. G., Tanevska, V., Moens, L., Bersani, D., Vandenabeele, P., (2013). “Characterisation of A Portable Raman Spectrometer for In Situ Analysis of Art Objects”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Cilt: 118, s.294-301.

Lazzarini, L., (2004). “Archaeometric Aspects of White and Coloured Marbles Used in Antiquity: The State of The Art” *The Periodico di Mineralogia*, Cilt: 73, Özel Sayı: 3, s. 113-125.

Lyon, L.A., Keating, C.D., Fox, A.P., Baker, B.E., He, L., Nicewarner, S. R., Mulvaney, S.P., Natan, M.J., (1998). “Raman Spectroscopy”, *Analytical Chemistry*, Cilt: 70, Sayı: 12, 1998, s.341-361.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Keşfedilen Sahalar, http://www.mta.gov.tr/v2.0/dairebaskanliklari/metut/index.php?id=kesfedilen_sahalar. (03.10.2015)

Mantler, M., Schreiner, M., (2000). “X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology”, *X-Ray Spectrometry*, Cilt 29, Sayı 1, s.3-17.

Mazzocchin, G.A., Rudello, D., Bragato, C., Agnoli, F., (2004). “A short note on Egyptian blue”, *Journal of Cultural Heritage*, Cilt 5, Sayı-1, s. 129–133.

Meriç, E., Öner, E., Avşar, N., Nazik, A., Kapan-Yeşilyurt, S., Göksu, Y., Kaya-Keleş, Ş., Yokeş, B., Kam, E., Candan, O., Dinçer, F., (2014). “Gökçeada Kuzeydoğusundaki Saklı Koy’da Paleontolojik Verilere Dayalı Yeni Bir Bulgu: Büyük Dere Koyu”, *TPJD Bülteni*, Cilt: 26, Sayı: 1, s.67-97.

Micheli, R., (2012). “Personal Ornaments, Neolithic Groups and Social Identities: Some Insights into Northern Italy”, *Documenta Praehistorica*, Cilt: 39, s.227-255.

Milic, M. (2014). “PXRF Characterisation of Obsidian From Central Anatolia, The Aegean and Central Europe”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 41, s. 285-296.

Millhauser, J.K., Rodríguez-Alegria, E., Glascock, M.D., (2011) “Testing The Accuracy of Portable X-ray Fluorescence to Study Aztec and Colonial Obsidian Supply at Xaltocan, Mexico”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 38, Sayı: 11, s.3141-3152.

Minčeva-Šukarova, B., Grupče, O., Tanevska, V., Robeva-Čukovska, L., Mamučevska-Miljković, S., (2007). “Micro-Raman Spectroscopic Studies of Byzantine Cultural Heritage in Republic of Macedonia”, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Cilt-26, Sayı-2, s. 103–110.

Monnier, G. F., Hauck, T. C., Feinberg, J. M., Luo, B., Le Tensorer, J. M., al Sakhel, H., (2013). “A Multi-Analytical Methodology of Lithic Residue Analysis

Applied to Paleolithic Tools from Hummal, Syria”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 40, Sayı: 10, s.3722-3739.)

Nazaroff, A. J., Baysal, A., Çiftçi, Y., (2013). “The Importance of Chert in Central Anatolia: Lessons from the Neolithic Assemblage at Çatalhöyük, Turkey”, *Geoarchaeology: An International Journal*, Cilt: 28, Sayı: 4, s.340–362.

Nazaroff, A.J., (2014). “Evaluating Greenstone Resource-use at Neolithic Uğurlu, Turkey, by Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) Analysis”, *Report prepared for Dr. Burçin Erdoğan*, Department of Anthropology, Stanford University.

Nazaroff, A.J., (2014). “Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) Analysis Report of Marble and Ochre Materials at Neolithic Uğurlu, Turkey”, *Report prepared for Dr. Burçin Erdoğan*, Department of Anthropology, Stanford University.

Nuevo, M. J., Sánchez, A. M., Oliveira, C., de Oliveira, J., (2011), “In Situ Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments from the ‘Abrigo dos Gaivões’ and ‘Igreja dos Mouros’ Caves (Portugal)”, *X-Ray Spectrometry*, Cilt: 41, Sayı: 1, s.1-5.

Öner, E., (2000). “Yeni Bademli Höyük Çevresinde Jeoarkeolojik Araştırmalar (Gökçeada-İmroz)”, 15. Arkeometri Sonuçları Toplantısı, Ankara, s:19-32.

Özbek, O., (2009). “Aktopraklık Höyük (Bursa) Cilâlı Taş Âlet Endüstrisi ve Üretim Teknolojisi Üzerine Bazı Gözlemler” 24. Arkeometri Sonuçları Toplantısı, 26-30 Mayıs 2008, Ankara. s.363-378.

Özden, S., Ateş, Ö., Şengün, F., Tunç, İ.O., Türkdönmez, O., Şanlıyüksel, D., Avcioğlu, M., Ertekin, C., (2008). “Gökçeada’nın Jeolojik Özellikleri,” O. Demircan, S. Yılmaz, T. Takaoğlu, C. Akbulak (eds), *Gökçeada Değerleri Sempozyumu*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları No: 78, Çanakkale, s. 47 – 57.

Pekdemir, M. E., (2011). *Manyetik Nanopartiküller Kullanılarak Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektrometrisi ile İmmunoassay Sisteminin Geliştirilmesi*,

Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Tokat.

Quiñones, F.R.E., Appoloni, C. R., Aragão, P.H., dos Santos, A.O., da Silva, L.M., Barbieri, P.F., do Nascimento Filho, V. F., Coimbra, M. M., (2001). “EDXRF Study of Tupi-Guarani Archaeological Ceramics”, *Radiation Physics and Chemistry*, Cilt: 61, Sayı: 3, s.711-712.

Ramli, Z., Rahman, N. H. S. N. A., Jusoh, A., Sauman, Y., (2011). “X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescent Analyses of Prehistoric Pottery Shards from Ulu Kelantan”, *American Journal of Applied Sciences*, Cilt: 8, Sayı: 12, s. 1337-1342.

Ramos, P.M., (2006). *Raman and X-Ray Fluorescence Spectroscopy Data Fusion for Identification of Pigments in Works of Art*, Universitat Rovira i Virgili, Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Doktora Tezi, Tarragona.

Ravisankara, R., Chandrasekaranb, A., Kirubac, S., Raghud, Y., Prasade, M.V.R., Satpathy, K.K., Maheswaranf, C., (2011). “Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis of Some Ancient Potteries of Tamilnadu”, *Archives of Applied Science Research*, Cilt: 3, Sayı: 1, s.289-295.

Reed, S.J.B., (2005). *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, New York.

Rinaudo, C., Gastaldi, D., (2003). “Characterization of Chrysotile, Antigorite and Lizardite by FT-Raman Spectroscopy”, *The Canadian Mineralogist*, Cilt: 41, s. 883-890.

Sarı, R., Türkecan, A., Dönmez, M., Küçükefe, Ş., Aydın, Ü., Özmen, Ö., (2015). “Gökçeada’nın (Çanakkale) Jeolojisi”, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, Sayı: 150, Ankara, s. 1-17.

Shackley, M.S., (2011). “An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology”, M. S. Shackley (ed), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer Science+Business Media, New York, s.7-44.

Smith, D. C., Bouchard, M., Lorblanchet, M., (1999). “An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S. W. France”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt: 30, Sayı: 4, s.347–354.

Smith, G.D., Clark, R.J.H., (2004). “Raman Microscopy in Archaeological Science”, *Journal of Archaeological Science*, Cilt: 31, Sayı: 8, s. 1137–1160.

Smith, W.E., Dent, G., (2005). *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Stock, G., Domcke, W., (1990) “Theory of Resonance Raman Scattering and Fluorescence from Strongly Vibronically Coupled Excited States of Polyatomic Molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, Cilt: 93, Sayı: 8, s. 5496-5509.

Stuart, B. H., (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Sur, U. K., (2010). “Surface-enhanced Raman spectroscopy: Recent advancement of Raman spectroscopy”, *Resonance*, Cilt-15, Sayı-2, s. 154-164.

Şahin, Y., Kurucu, Y., (2005): *Atom Fiziği*, Pegem Akademi Yayıncılık, Ankara, S. 317.

Talalay, L. E., (2004). “Heady Business: Skulls, Heads, and Decapitation in Neolithic Anatolia and Greece”, *Journal of Mediterranean Archaeology*, Cilt: 17, Sayı: 2, s. 139-163.

Tuzluca, F.N., (2007). *Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

Vandenabeele, P., Edwards, H.G.M., (2005). “Overview: Raman Spectroscopy of Artefacts”, H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.169-178.

Vandenabeele, P., Moens, L., (2005). “Overview: Raman Spectroscopy of Pigments and Dyes”, H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers (eds), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Londra, s.71-83.

Veneranda, M., Irazola, M., Pitarch, A., Olivares, M., Iturregi, A., Castro, K., Madariaga, J.M., (2014). “In-Situ and Laboratory Raman Analysis in the Field of Cultural Heritage: The Case of A Mural Painting”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt: 45, Sayı: 3, s. 228–237.

White, W.B., (2006). “Identification of Cave Minerals by Raman Spectroscopy: New Technology for Non-Destructive Analysis”, *International Journal of Speleology*, Cilt: 35, Sayı: 2, s.103-107.

Wisconsin NORAN Instruments Middleton, Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis – An Introduction, <http://cime.epfl.ch/webdav/site/cime2/shared/Files/Teaching/EDX/Introduction%20to%20EDS.pdf>, (16.10.2015)

Yıldırım, B., (2010). *Tuz Gölü Doğu ve Batısındaki Gabroların Konfokal Raman Spektroskopisi İle İncelenmesi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi.

Yıldız, A., Genç, Ö., (1993). *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Zimmermann, T., Banerjee, A., Huth, J., (2003). “Frühe Steinwerkzeuge Aus Anatolien Archäologische und Mineralogische Untersuchungen”. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 33: 57-74.

Zöldöldi, J., (2011). “5000 Years Marble History in Troia and the Troad Petroarchaeological Study on the Provenance of White Marbles in West Anatolia” der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen, Doktora Tezi, Tübingen.

<http://rruff.info/doclib/hom/malachite.pdf> (03.12.2015).

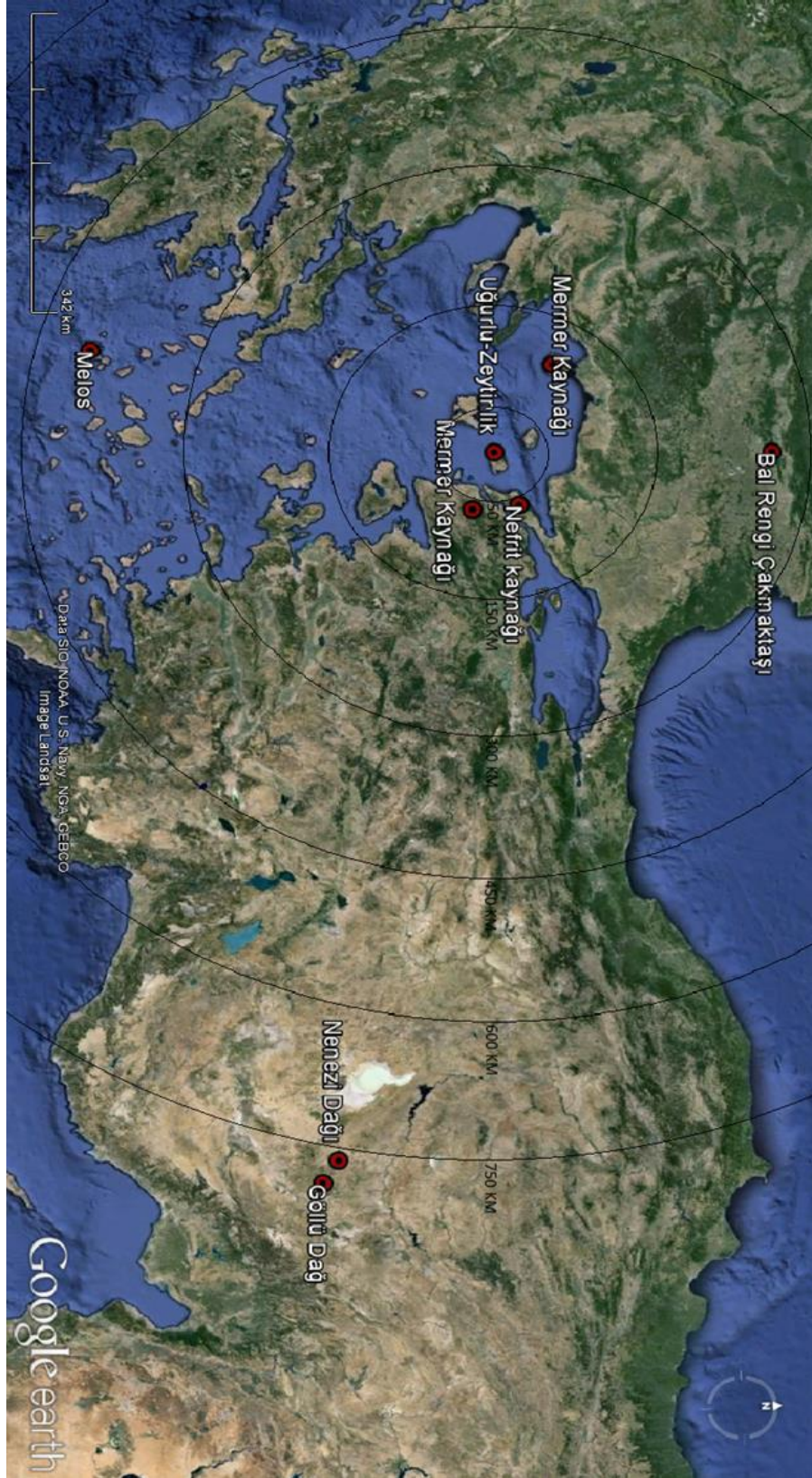
TÜTAGEM Laboratuvarı.

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarları

HARİTALAR



Harita 2: Hammadde kaynaklarının Gökçeada üzerindeki dağılımı ve yerleşim ile kaynaklar arasındaki uzaklık gösterilmiştir.



Harita 3: Gökçeada sınırları dışında bulunan hammadde kaynakları ve yerleşim ile kaynaklar arasındaki mesafe gösterilmiştir.

RESİMLER



Resim 1: Uğurlu-Zeytinlik Yerleşmesinin genel görünümü.



Resim 2: Yerleşmenin doğu kısmında kazılan alanlar ve III. evreye tarihlendirilen çok odalı yapı



Resim 3: Yerleşmenin batı kısmında kazılan alanlar.



Resim 4: Yerleşmenin doğu kısmında ortaya çıkartılan ve V. evrenin geç tabakasına tarihlenen bina.



Resim 5: Malahit kaynağının bulunduğu Mutludere Vadisi.



Resim 6: Mutludere Vadisi'nde yüzeyde gözlenen malahit oluşumları.



Resim 7: Tespit edilen okr kaynağından bir görüntü.



Resim 8: Uğurlu Köyü yakınlarında tespit edilen kil kaynağı.



Resim 9: a-b: UZH-3 Örneği



Resim 10: UZH-7 örneği.



Resim 11: UZH-11 örneği.



Resim 12: UZH-17 örneği.



Resim 13: UZH-22 örneği.



Resim 14: UZH-23 örneği.



Resim 15: UZH-25 örneği.



Resim 16: UZH-26 örneği.



Resim 17: UZH-28 örneği.



Resim 18: UZH-29 örneği.



Resim 19: UZH-30 örneği.



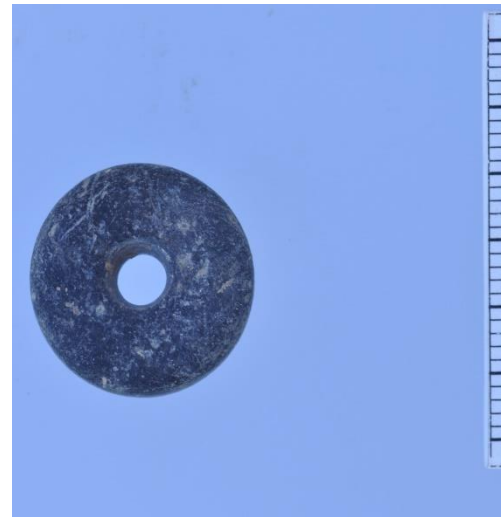
Resim 20: UZH-31 örneği.



Resim 21: UZH-33 örneği.



Resim 22: UZH-35 örneği.



Resim 23: UZH-36 örneği.



Resim 24: UZH-39 örneği.



Resim 25: UZH-41 örneği



Resim 26: UZH-43,44 ve 45 örnekleri.



Resim 27: UZH-47 örneği



Resim 28: UZH-48 örneği.



Resim 29: UZH-49 örneği.



Resim 30: UZH-50 örneği



Resim 31: UZH-52 örneği.



Resim 32: UZH-53 örneği.



Resim 33: UZH-54 örneği



Resim 34: UZH-55 örneği