DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEDİZ DELTASI (İZMİR) TORTULLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE TARİHLENDİRİLMESİ

Hülya AYDIN

Temmuz, 2015
İZMİR

GEDİZ DELTASI (İZMİR) TORTULLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE TARİHLENDİRİLMESİ

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

Hülya AYDIN

Temmuz, 2015
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HÜLYA AYDIN, tarafından **PROF. DR. BİROL ENGİN** yönetiminde hazırlanan **"GEDİZ DELTASI (İZMİR) TORTULLARININ EKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİNİ İLE TARİHLENDİRİLMESİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Birol ENGİN

Yönetici

Yrd. Doç. Dr. İsmail İşintek

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Nuray Horasan

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sürecinde, deneyimleriyle ve önerileriyle beni yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Birol ENGİN' e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince sabır ve hoşgörüsü ile her zaman destek olan, çalışma arkadaşım ve hocam Araş. Gör. Ufuk PAKSU' ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince tez çalışmalarında her zaman manevi olarak destek olan çalışma arkadaşım Hülya AYDIN' a teşekkür ederim.

Tez kapsamında incelenen örneklerin temin edilmesinde ve tez çalışması süresince desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İsmail İŞİNTEK ve çalışma kapsamında temin edilen örnekler ile ilgili bilgileriyle bana yol gösteren Ekin G. BENLİ' ye teşekkür ederim.

Tez kapsamında ICP-MS ölçümleri konusunda yardımcı olan Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU ve çalışma içersinde kullanılan ROSY bilgisayar programı konusunda yardımcı olan Doç. Dr. Canan AYDAŞ' a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan arkadaşım Merve İZMİRLİ' ye teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana destek olan, hayatımın her anında beni motive eden hep yanımda olacağını bildiğim kardeşim Sema AYDIN' a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca bana rehberlik eden, hayatımın her anında maddi manevi desteklerini esirgemeyen babam Tahsin AYDIN, annem Hamide AYDIN ve kardeşlerim Gül ve Simge AYDIN' a teşekkürlerimi borç bilirim.

Hülya AYDIN

GEDİZ DELTASI (İZMİR) TORTULLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİNİ İLE TARİHLENDİRİLMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, Gediz Deltası istifinden sondaj kazıları ile toplanan bivalvia (Mitilus sp.) gastropod, ekinodermata kırıntısı, ostrakod olarak adlandırılan denizel kökenli kabukları (kavkıları) tarihlendirmek için Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanıldı. Yapılan çalışmalarda kullanılan kabuk örnekleri, (8-9), (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinliklerden alınmıştır.

Kabuk örnekleri içindeki serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyallerinin karakteristiklerini ve ısıl ömürlerini belirlemek için 400Gy ışınlanmış ve doğal (ışınlanmamış) toz kabuk örnekleri ile izokronal (eş ısıl) ve kinetik (eş süreli ısıtma) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra her örnek için artan gama ışınım dozuna bağlı olarak ESR sinyal şiddetleri ölçülüp doz-cevap eğrileri oluşturulmuştur.

Dört farklı derinlikten alınan kabuk örnekleri içindeki serbest radikallerden kaynaklanan ESR sinyallerinin, gama ışınım dozu artıkça ESR sinyal şiddetinin artması ve hesaplanan ısıl ömür değerleri, incelenen örneklerin ESR tekniği ile tarihlendirme çalışmalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Eklemeli gama ışınlaması ile elde edilen ESR sinyallerinin (8-9) m derinlikten toplanan örnekler için doz-cevap eğrisinin doygunluğa erişen tek üstel fonksiyona, (10-11), (24-25), (25-26) m derinlikten alınan kabuk örneklerinin doz-cevap eğrilerinin lineer matematiksel fonksiyona en iyi şekilde uyduğu belirlendi. Bu eğrilerin geriye extrapolasyonu ile jeolojik doz değerleri hesaplandı.

Kabuk ve sediment örneklerindeki 238U, 232Th ve 40K miktarları indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) analiz yöntemi ile ölçüldü.

Çalışmanın son bölümünde belirlenen jeolojik doz ve 238U, 232Th ve 40K miktarları ROSY programında kullanılarak dört farklı derinlikten alınan örneklerin jeolojik oluşum yaşları hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektron Spin Rezonans (ESR), gama ışınlama, tarihlendirme.

DATING OF GEDİZ DELTA DEPOSITS BY ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) TECHNIQUES

ABSTRACT

In this work, Elektron Spin Rezonans (ESR) technique was used to date called bivalves, gastropods, ostrokod and echinic shells that are collected from around the Gediz Delta. Shell samples used in this study, are taken from (8-9), (10-11), (24-25) and (25-26) m.

To examine and determine thermal life and charactersitics of free radicals created by ESR signals of 400Gy irradiated and natural (non-irradiated) the shell samples were annealed isochronally and kinetic. Then, for each sample the ESR signal intensity were measured and dose-response curves were constructed depending on increasing dose of gamma radiation.

The thermal stability and dose response of the ESR signals were found to be suitable for an age determination using a signal. The ESR signal growth curve on additional γ-irradiation for samples collected from (8-9) meter depths has been best fitted by of one exponential saturation function. Collected from (10-11), (24-25) and (25-26) m depths has been best fitted by lineer function. Geological dose values were determined by extrapolation of these curves.

To determine concentrations of radioactiveelements 238U, 232Th and 40K in the shells and surrounding sediments were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) analysis. In the final part of the study, geological formation age of the sample was calculated by using determined geological dose and 238U, 232Th and 40K data on ROSY software.

Keywords: Electron Spin Resonance (ESR), γ-irradiation, dating,

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT vi
ŞEKİLLER LİSTESİ x
TABLOLAR LİSTESİ xiii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ 1

BÖLÜM İKİ - ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ 4

2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) 4
2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi 9
2.3 Spektroskopik Yarılma Çarpanı, g 10
2.4 ESR Sinyal Şiddeti 11

BÖLÜM ÜÇ - ARKEOLOJİ VE JEOLOJİDE TARİHLENDİRME YÖNTEMLERİ 12

3.1. Radyoaktif Yöntemler 12
3.1.1 Uranyum-Toryum Yöntemi ile Tarihlendirme 12
3.1.2 Potasyum - Argon Yöntemi ile Tarihlendirme 13
3.1.3 Radyokarbon (^{14}C) Yöntemi ile Tarihlendirme 13
3.2 Doğal Işınımın Biriktirdiği İzlerden Yararlanılan Tarihlendirme Yöntemleri. 14
3.2.1 Fizyon İzi Yöntemi 14
3.2.2 Termolüminesans (TL)Yöntemi ile Tarihlendirme 15
3.2.3 Elektron Spin Rezonans (ESR) Yöntemi İle Tarihlendirme 16

BÖLÜM DÖRT - GEDİZ DELTASI BÖLGESEL JEOLOJİ 20

4.1 Gediz Deltasının Çevresinin Kaya birimleri ve Stratigrafisi..... 20
4.2 Bornova Karmaşığı (Bornova Filiş Zonu)..... 20
4.3 Neojen Tortul Kayaları..... 21
4.4 Neojen Volkanik Kayaları..... 21
4.5 Gediz Deltası Alüvyonları ve Tortulları..... 21

BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL YÖNTEM 26

5.1 Çalışılan Kabuk Örnekleri..... 26
5.2 Örneklerin Hazırlanması 31
5.3 Kalsit Kristali 31
5.4 Kullanılan ESR Spektrometresi..... 32
5.5 Örneklerin Işınlanması 35
5.6 Doz Hızı Hesaplanması..... 36
5.7 İndüktif– Eşleşmiş – Plazma– Kütle– Spektrometri (ICP-MS) 37
5.8 İç Doz Hızı Hesaplanması..... 39
5.9 Dış Doz Hızı Hesaplanması..... 40
5.10 Kozmik Doz Hızı Hesaplanması 40
5.11 Örnekler İçin Nem Tayini 41

BÖLÜM ALTI - DENEYSEL BULGULAR 43

6.1 Doğal (Işınlanmamış) ve Işınlanmış Kabuk Örneklerin ESR Spektrumları 43
6.2 Güç Çalışması ve Sinyal Doyumu..... 51
6.3 Serbest Radikallerin Isıl Kararlılığının Bulunması 53
6.3.1 İzokronal (Eş Süreli) Isıtma Çalışmaları 54
6.3.2 Kinetik (Eş ısıl Isıtma) Çalışmaları 58
6.3.3 Serbest Radikallerin Isıl Ömrünün Hesaplanması..... 60
6.4 Doz – Cevap Eğrileri ve Jeolojik Doz Hesabı..... 63
6.5 ROSY Programı ve ESR Yaşının Hesaplanması 68

BÖLÜM YEDİ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 72

KAYNAKLAR.....75

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Çiftlenimsiz elektronların, magnetik alan varlığında enerji düzeylerinin yarılması a) Spinlerin, magnetik alan yokluğunda gelişigüzel dağılması b) Magnetik alan altında spinlerin yönelmesi c) Elektron spinin, mikrodalga enerjisi soğrulması ile ters yöne çevrilmesi 7

Şekil 2.2 Çiftlenimsiz bir elektronun magnetik alan içerisindeki a) Enerji düzeyleri b) Soğurma eğrisi c) Soğurma eğrisinin birinci türev spektrumu..... 8

Şekil 3.1 Radyokarbon (^{14}C) tarihlendirme yöntemi 14

Şekil 3.2 Tuzaklanmış elektronların tuzaktan kurtulması (McKeever, 1985) 16

Şekil 3.3 Doz ekleme yöntemiyle elde edilen doz-cevap eğrisi..... 19

Şekil 4.1 Kabuk örneklerinin toplandığı bölgenin genel görünümü Örneklerin alındıkları sondaj noktası haritada "YSK C" kodu ile işaretlenmiştir.... 23

Şekil 4.2 Gediz Deltası istifinin YSK-C sondajına ait litostratigrafik tip kesiti biyoklast içeriği ve ESR örnek yerleri. ESR ölçümlerinde kullanılan örnek lokasyonları ☆ işareti ile gösterilmiştir 24

Şekil 4.3 Çalışma alanının genelleştirilmiş litostratigrafik dikme kesiti MTA1/1500000 ölçekli jeoloji haritası 25

Şekil 5.1 (8-9) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Gastropod c) Ostrokodlu kabuk örnekleri..... 27

Şekil 5.2 (10-11) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Ekinid-Ostrokod c) Gastropod kabuk örnekleri 28

Şekil 5.3 (24-25) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Gatropod c) Ekinid kabuk örnekleri..... 29

Şekil 5.4 (25-26) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Ekinid c) Gatropod kabuk örnekleri 30

Şekil 5.5 a) Kalsit kristali b) Kalsitin kristal modeli..... 32

Şekil 5.6 X-bantda ESR spektrumunun blok diyagramı 34

Şekil 5.7 Deneysel çalışmaların yapıldığı Bruker e-scan ESR spektromesi..... 35

Şekil 6.1 (8-9) m derinlikten alınan doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örneklerinin 200 mT magnetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığında ESR spektrumu. 43
Şekil 6.2 (8-9) m derinlikten sondajlama ile alınan ve 500 Gy ışınlanmış kabuk örneğinin 200 mT magnetik alan tarama aralığında oda sıcaklığında ESR spektrumu. 44
Şekil 6.3 (8-9) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12 mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları 47
Şekil 6.4 (10-11) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12 mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları. 48
Şekil 6.5 (24-25) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12 mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları. 49
Şekil 6.6 (25-26) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları. 50
Şekil 6.7 (8-9) m derinlikten alınan doğal kabuk örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişimi. 53
Şekil 6.8 (8-9) m derinlikten alınan 500 Gy ışınlanmış kabuk örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişimi. 53
Şekil 6.9 Doğal kabuk örneğinin artan sıcaklığa bağlı ESR sinyallerindeki değişim. 55
Şekil 6.10 400 Gy ışınlanmış kabuk örneğinin artan sıcaklığa bağlı ESR sinyallerindeki değişim. 56
Şekil 6.11 Doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ve tarihlendirme işleminde kullanılan ESR sinyal şiddetinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimi. Isıtma süresi 15dk. 57

Şekil 6.12 400Gy ışınlanmış kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ve tarihlendirme işleminde kullanılan ESR sinyal şiddetinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimi. Isıtma süresi 15dk. 57
Şekil 6.13 Doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örneğinin dört farklı sıcaklıkta spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyaline ait şiddet değerlerinin sabit sıcaklıkta ısıtma zamanına bağlı değişimleri..... 59
Şekil 6.14 400 Gy ışınlanmış kabuk örneğinin dört farklı sıcaklıkta spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyaline ait şiddet değerlerinin sabit sıcaklıkta ısıtma zamanına bağlı değişimleri 60
Şekil 6.15 Doğal kabuk örneği için spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyali için ln(k)-1/T grafiği..... 62
Şekil 6.16 400Gy ışınlanmış kabuk örneği için spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyali için ln(k)-1/T grafiği 62
Şekil 6.17 (8-9) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz–cevap eğrisi 65
Şekil 6.18 (10-11) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz – cevap eğrisi..... 66
Şekil 6.19 (24-25) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz – cevap eğrisi..... 66
Şekil 6.20 (25-26) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz–cevap eğrisi..... 67

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1 Kabuk örnekleri için ESR spektrometresinin çalışma parametreleri..... 35
Tablo 5.2 (8-9)m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen 238U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları..... 38
Tablo 5.3 (9-10)m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen 238U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları..... 38
Tablo 5.4 (24-25)m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen 238U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları..... 39
Tablo 5.5 (25-26)m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları..... 39
Tablo 5.6 Gediz Deltasından farklı derinliklerden alınan kabuk örnekleri için güncel nem miktarları 41
Tablo 5.7 Gediz Deltasından farklı derinliklerden alınan sediment örnekleri için güncel nem miktarları..... 42
Tablo 6.1 400 Gy ışınlanmış kabuk örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyalini oluşturan serbest radikaller için hesaplanan E aktivasyon enerjisi, s frekans faktörü ve τ ısıl ömür değerleri..... 63
Tablo 6.2 Gediz Deltası çevresinden sondajlama yöntemi ile farklı derinliklerden toplanan kabuk örneklerinin jeolojik doz değerleri..... 67
Tablo 6.3 (8-9)m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY programı ile bulunan ESR yaşları 69
Tablo 6.4 (10-11)m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY bilgisayar programı ile bulunan ESR yaşları 70
Tablo 6.5 (24-25)m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY programı ile bulunan ESR yaşları..... 70
Tablo 6.6 (25-26)m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY programı ile bulunan ESR yaşları..... 71

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

Spektroskopi, atom ve moleküllerinin yapısının belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntem, deneysel olarak frekans ölçümüne dayanmaktadır. Elektromanyetik radyasyon, atom veya molekül ile etkileştiğinde atom veya molekülün enerji düzeyleri değişir. Oluşan enerji düzey arasındaki fark, atom ya da molekülün soğurduğu elektromanyetik dalganın frekansı ile orantılıdır.

Genel olarak spektroskopiyi sahip olduğu enerji türüne göre, Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi, Raman spektroskopisi, UV spektroskopisi, Kütle spektroskopisi ve Magnetik Rezonans spektroskopisi gibi başlıklar altında inceleyebiliriz. Magnetik Rezonans spektroskopisi, magnetik momentin magnetik alan içindeki davranışlarını inceleyen tekniktir. Nükleer Magnetik Rezonans ve Elektron Spin Rezonans şeklinde sınıflandırılabilir.

Bu tez çalışmasının konusu olan Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopi tekniği Stern-Gerlach deneyinin bir uzantısı şeklinde incelenebilmektedir. Stern-Gerlach 1922 yılında magnetik alan varlığında bir elektronun magnetik momentinin yönelimini gözlemlemişlerdir. Daha sonra Uhlenbeck ve Goudsmit spin açısal momentumu ile elektronun magnetik momenti kavramlarını ilişkilendirdiler (Weil, 1994). 1930' larda Rabi ve arkadaşları Stern-Gerlach düzeneğinde zamanla değişen magnetik alan kullanıldığı takdirde, atomların açısal momentumlarının, bir kuantum durumundan diğerine değiştirilebileceğini gösterdiler, bu durum magnetik rezonansın temelini oluşturmuştur. Rus fizikçi K. Zavoisky ESR spektroskopisi ile ilgili ilk çalışmayı 1944 yılında gerçekleştirmiştir (Zavoisky, 1945).

ESR tekniği, çiftlenimsiz elektronu bulunan sistemleri inceleyen bir spektroskopi dalıdır. Arkeolojik ve jeolojik maddelerde bulunabilen Uranyum (^{238}U), Toryum (^{232}Th) ve Potasyum (^{40}K)'un radyoaktif bozunması ile ortaya çıkan ışınlar, tuzaklanmış elektron ve holler oluşturabildiği için bu tür minerallerde ESR spektroskopisi yöntemiyle incelenebilmektedir. Gözlenen ESR spektrumlarının

şiddeti, tuzaklanmış elektron ya da hol sayısına; tuzaklanmış elektron ya da hol sayısıda radyoaktif elementlerin bozunmasına bağlı olduğu için bu maddelerde, ESR yöntemiyle yaş tayini yapılabilmektedir.

ESR tekniği ile ilgili ilk tarihlendirme çalışmasını, Duchesne ve ark. (1961) kömür örnekleri üzerinde denemişlerdir. Bu çalışma, kömür içindeki paramagnetik merkezlerin kimyasal tepkimeler sonucu oluşmasından dolayı başarılı olamamıştır.

Akiyoshi mağarası (Japonya)' dan sarkıt örnekleri için Ikeya tarafından yapılan çalışma ESR ile tarihlendirme yönteminin ilk başarılı çalışmasıdır (Ikeya, 1975). Daha sonra Ikeya ve Ohmura tarafından sedimentlerdeki kabukların ESR yöntemi ile tarihlemesi yapılmıştır (Ikeya ve Ohmura, 1983). Sonraki yıllarda, ESR tarihlendirme yöntemi ile mağara tortuları incelenmiştir (Ikeya, 1978; 1985).

Farklı bölgelerden alınan kemik örnekleri ile ilk ESR tarihlendirme çalışması Ikeya tarafından yapılmıştır (Ikeya, 1982). Ayrıca, Ikeya (1983), ESR yöntemiyle jeotermal mineraller ve volkanik malzemelerin tarihlendirilmesi üzerine de çalışmıştır. Öte yandan sıvı azot (77 °K) sıcaklığında yapılan ölçümlerle kuvars minerallerinde yaş tayini çalışmaları, Shimokawa ve ark. tarafından geliştirilmiştir (Shimokawa, Imai ve Mariyoma, 1988).

Bu çalışmalara ek olarak, diş minesi (Grün ve Invartani, 1985), kemik (Ikeya ve Miki, 1986), jips (Ikeya, 1985) ve kuvars' larında (Ikeya, Miki ve Tanaka, 1982) ESR tekniği ile tarihlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. ESR tekniği ile tarihlendirme çalışmaları ülkemizdeki farklı bölgelerden alınmış doğal kalsit yapısındaki örneklerde de gerçekleştirilmiştir (Engin, Yeşilyurt, Taner, Demirtaş ve Eken, 2006; Engin, Aydaş, Özkul, Zeyrek, Büyüm ve Gül, 2010; Küçükuysal, Engin, Türkmenoğlu ve Aydaş, 2011).

Bu çalışmada, Türkiye' de İzmir ili sınırları içerisindeki Gediz Deltası istifinden (8-9), (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinliklerinden sondaj yöntemi ile çıkarılan denizel kökenli (kalsit yapısındaki) kabuk (kavkı) örneklerinin, Elektron Spin

Rezonans (ESR) tekniği ile jeolojik oluşum yaşlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında yapılan bu çalışma, Gediz Deltası istifinden alınan kabuk örneklerinin ESR tekniği kullanılarak jeolojik oluşum yaşlarının belirlenmesi için yapılan ilk çalışmadır.

Tezin 2. bölümünde ESR spektroskopisi hakkında kısa bilgiler verildi. 3. bölüm, Arkeoloji ve jeolojide tarihlendirme yöntemlerine ayrıldı. 4. bölümde Gediz Deltasının bölgesel jeolojisinden bahsedilmiştir. 5. bölüm, kullanılan ESR spektrometresi, örneklerin hazırlanması, deneysel yöntemler ve ESR ölçümlerine ayrıldı. Elde edilen deneysel bulgulardan 6. bölümde bahsedilmiş, sonuçlar ve değerlendirmeler ise tezin 7. bölümünde toplanmıştır.

BÖLÜM İKİ
ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR)

Analitik yöntemler, klasik (yaş analizi) ve enstrümantal yöntemler olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Her iki yöntem, modern cihazlar ve bu cihazların disiplinler arası kullanımına dayalı yöntemlerdir. Bu tez kapsamında genellikle spektroskopik temelli analiz yöntemleri incelenmiştir. En genel ifade ile elektromagnetik dalga-madde etkileşimi olarak tanımlanabilen spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan (absorplanan) veya yayılan elektromagnetik ışımanın ölçülmesi şeklinde de tanımlanabilir. Spektroskopik yöntemler, Kırmızı altı (IR), Raman spektroskopisi, Ultraviyole Görünür Alan, Kütle spektroskopisi, X ışınları spektroskopisi, Magnetik rezonans spektroskoskopisi başlıkları altında incelenebilir. Magnetik rezonans spektroskopisi yöntemleri, magnetik alan içerisine konulmuş bir atomun çekirdek ve elektronların belirli frekanslarda ki elektromagnetik dalga absorbsiyonu ile rezonansına dayanır. Çekirdeklerin, magnetik alanda radyo dalgalarını soğurarak rezonans olmasına dayanan spektroskopi yöntemi, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR), elektronların magnetik alanda mikrodalga ışımasını soğurarak rezonans olmasına ise Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi denir.

Magnetik alanda bir mıknatısın hareketi, dünyanın gravitasyonel alanındaki dönme hareketi ile aynı olup, presesyon hareketi olarak adlandırılır. Bu veriler ilk defa Larmor tarafından ortaya atılmış, bu hareketin frekansına Larmor Presesyon frekansı denmiştir (Atherton, 1973). Magnetik momentlerin magnetik alan içerisindeki, Larmor Presesyon hareketinin frekansı doğal frekanstır. Tüm sistemlerin doğal bir frekansı vardır. Mikrodalga, radyo frekans fotonun enerjisi Larmor dönü frekansı ile uyum içinde olacak şekilde bir frekansa sahip ise bu duruma rezonans adı verilir.

NMR spektroskopisinin temeli, çekirdeğin magnetik özelliğine, ESR spektroskopisinin temeli ise, elektronun magnetik özelliğine dayanmaktadır. ESR, çiftlenimsiz elektrona sahip sistemlere uygulanabilen bir yöntemdir.

Paramagnetik maddeler, magnetik momentleri sıfırdan farklı, aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu yapı taşlarının meydana getirdiği maddeler olarak tanımlanabilir. Paramagnetik maddelerin, magnetik momentleri arasındaki etkileşim çok zayıftır. Magnetik alan içerisinde bulunmadıkları sürece magnetik momentleri rastgele yönelmişlerdir ve hepsi aynı enerjiye sahiptirler. Eğer madde dış magnetik alan içerisine konulursa gelişigüzel yönelmiş olan magnetik momentler, dış magnetik alan yönünde veya zıt yönde yönelirler.

ESR spektroskopisiyle genellikle, ışınlama sonucunda içinde serbest radikal oluşan kimyasal bileşikler ile Mn, Cu, Fe ve benzeri III. grup geçiş elementleri içeren paramagnetik maddeler, kimyasal tepkimeler sonucunda içinde serbest radikal oluşan bileşikler ve kristal örgü kusurları içine tuzaklanmış çiftlenimsiz elektron içeren kayaç ya da mineraller incelenir.

Magnetik alanlar hareketli yüklerden kaynaklanır. Elektron yüklü olması nedeniyle çekirdek çevresinde hareketi sırasında çevresinde bir magnetik alan ve magnetik moment oluşturur (Apaydın, 1996). Elektron spini ve bundan kaynaklı bir magnetik moment varlığı, 1925 yılında Hollandalı fizikçiler Uhlenbeck ve Goudsmith tarafından ileri sürülmüştür (Weil, 1994). $\vec{S}$ spin açısal momentum vektörüne sahip bir serbest elektronun, magnetik momenti spin açısal momentum ile orantılı olup, denklem (2.1)' deki gibi ifade edilir. μ_B, Bohr magnetonu, g; Lande g-faktörü veya spektroskopik yarılma çarpanıdır.

$$\vec{\mu} = -g\,\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{S} \qquad (2.1)$$

Pozitif z ekseni doğrultusunda spin kuantum sayısı s=1/2 olan serbest bir elektron, dış bir magnetik alan (H) içerisine konulduğu zaman denklem (2.2)' de

$$E = -\vec{\mu}\,.\vec{H} = -\mu_z.H_z \tag{2.2}$$

ifade edilen bir etkileşme enerjisi oluşur.

$$\mu_z = -g\,\mu_B S_z \tag{2.3}$$

Magnetik momentin (2.3) denklemindeki değeri eşitlik (2.2)' de yerine yazılırsa,

$$E = g\,\mu_B H_z S_Z \tag{2.4}$$

ifadesi elde edilir. Elektronun iki farklı spin kuantum sayısı (S_Z=±1/2) olduğundan magnetik alanda iki farklı enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyeleri, spin kuantum sayıların (2.4) eşitliğinde yerlerine yazılmasıyla hesaplanır.

$$E_\alpha = \frac{g\,\mu_B H_z}{2} \tag{2.5}$$

$$E_\beta = -\frac{g\,\mu_B H_z}{2} \tag{2.6}$$

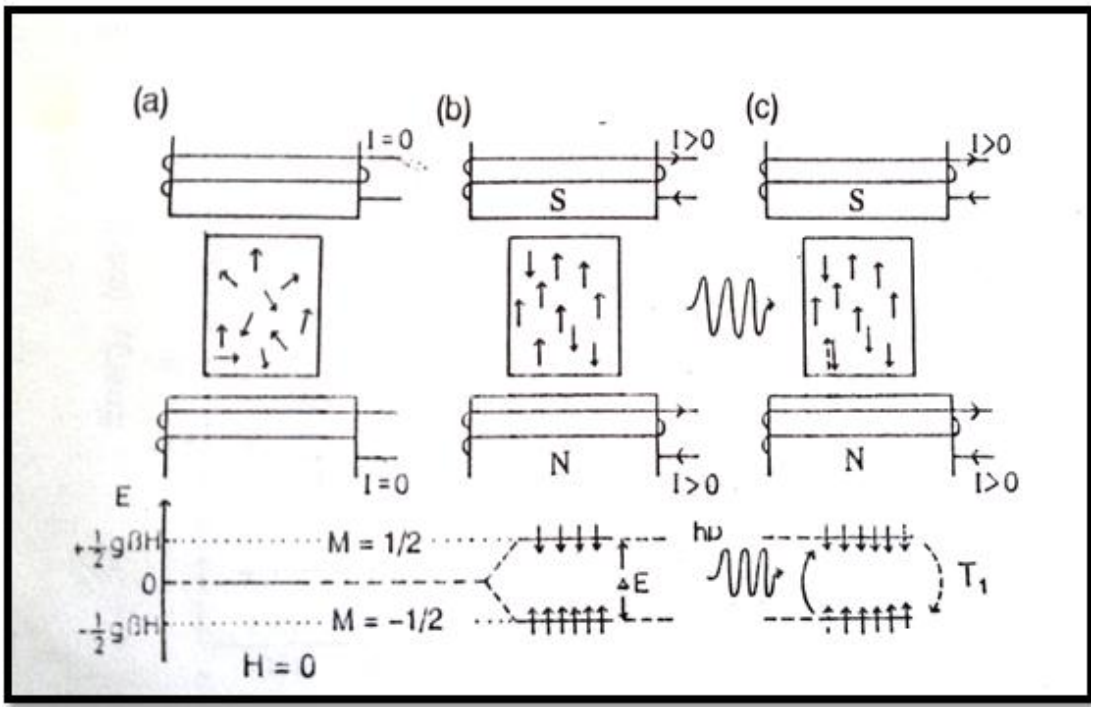
Spini S=±1/2 olan elektron üzerine dış magnetik alan uygulandığında Şekil 2.1' deki gibi çakışık (dejenere) olan enerji seviyeleri, iki farklı enerji düzeylerine ayrılır ve buna Zeeman olayı denir (Ikeya, 1993). Bu enerji düzeyleri arasında ki fark,

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\,\mu_B H_z \tag{2.7}$$

ifadesi ile gösterilir. Elde edilen bu eşitlik, elektronun magnetik alanda bulunduğu enerji seviyeleri arasındaki farkı göstermektedir. Eşitlikte görüldüğü gibi bu enerji farkı doğrudan magnetik alan şiddetine bağlıdır. Eşitlikteki ΔE enerji farkına eşit bir mikrodalga fotonu sistem üzerine gönderilirse, sistem net bir enerji soğurur. Mikrodalga fotonundan soğurulan bu enerji bağıntısı,

$$hv = E_\alpha - E_\beta = g\,\mu_B H_z \qquad (2.8)$$

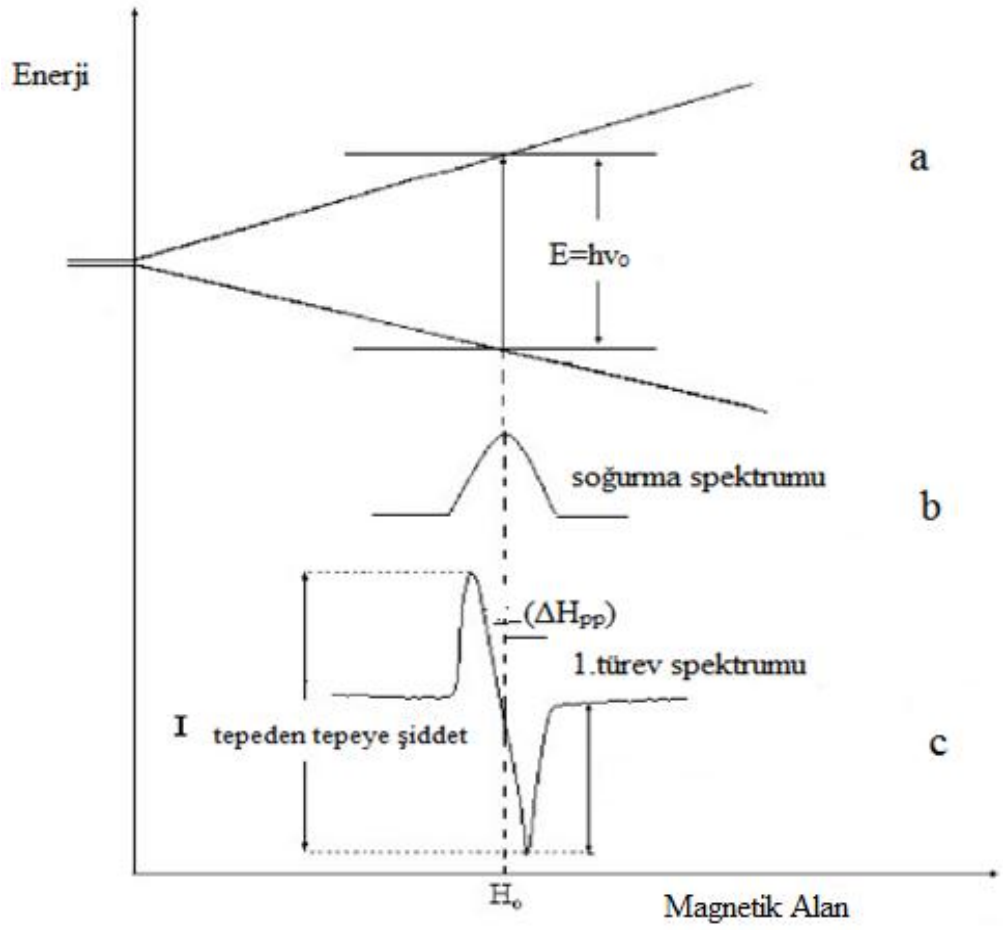
formülü ile belirlenen koşula ″rezonans koşulu″ denir. Bu eşitlikte h, Planck sabiti v'de gönderilen mikrodalga fotonun frekansıdır. (2.8)' deki eşitliğe göre rezonans koşulunun sağlanması durumunda net bir enerji soğurması gerçekleşir ve böylece ESR spektrumu gözlenir (Atherton, 1973; Apaydın, 1996).



Şekil 2.1 Çiftlenimsiz elektronların, magnetik alan varlığında enerji düzeylerinin yarılması a) Spinlerin, magnetik alan yokluğunda gelişigüzel dağılması b) Magnetik alan altında spinlerin yönelmesi c) Elektron spinin, mikrodalga enerjisi soğrulması ile ters yöne çevrilmesi (Ikeya, 1993).

(2.8) eşitliği incelendiği zaman, iki değişken parametre olduğu görünmektedir. Bu parametrelerden biri magnetik alan şiddeti H diğeri ise v frekansıdır. Rezonans koşulunun gerçekleştirilebilmesi için, birinci yöntem, magnetik alan (H) değişmez tutulup, elektromagnetik dalga frekansı (v) sürekli değiştirilir. İkinci bir yöntem ise, frekansı sabit tutulup, H magnetik alanı değeri sürekli değiştirilir (Balcı, 2004). Frekansın sürekli olarak değiştirilmesi teknik olarak zor olduğundan, ESR spektrumlarında genel olarak, magnetik alanın değiştirildiği, frekansın sabit olduğu soğurma eğrisi ya da hassasiyet ve çözünürlüğü artırmak amacıyla, birinci türev

eğrisi şeklinde de çizdirilmektedir. Şekil 2.2' de görülen H_o incelenen örneğin rezonans alan değeri, ΔH_{pp} tepeden tepeye çizgi genişliği, I ise ESR sinyal şiddetini göstermektedir. Birinci türev spektrumlarının altında kalan alan örnekteki çiftlenimsiz elektron sayısının ölçüsüdür. İncelenen malzemede birinci türev ESR spektrumunda çizgi genişliği (ΔH_{pp}) sabit kalıyor ise, ESR spektrum çizgisinin tepeden tepeye yüksekliği (I) ESR sinyal şiddeti olarak alınabilir.



Şekil 2.2 Çiftlenimsiz bir elektronun magnetik alan içerisindeki a) Enerji düzeyleri b) Soğurma eğrisi c) Soğurma eğrisinin birinci türev spektrumu (Anbar, 2006).

2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Spektroskopik aletlerle yapılan deneysel çalışmalar, spektral çizgilerin birbirine çok yakın birkaç çizgiden meydana geldiğini göstermiştir. Bunun nedenlerinden biride aşırı ince yapı yarılmalarıdır. Elektron Spin Rezonansına neden olan çiftlenimsiz elektron, kristal örgü içerisinde bir çekirdeğe eşlik eder. Eğer, çiftlenimsiz elektronun eşlik ettiği çekirdeğin spin sayısı, sıfırdan farklı ise çekirdek bir magnetik momente sahiptir ve bu magnetik moment yerel bir magnetik alan (H_y) oluşturur. Bu durumda çiftlenimsiz elektronun magnetik momenti, hem dış magnetik alan hem de çekirdeğin oluşturduğu magnetik alan ile bir etkileşme içerisindedir. Oluşan bu etkileşmeye aşırı ince yapı etkileşmesi, sonucunda enerji düzeylerinde gözlenen yarılmalara ise aşırı ince yapı yarılmaları denir. Aşırı ince yapının incelenmesi ile elde edilen sonuçlar, atomun nükleer özellikleri ve atomun içinde meydana gelen etkileşmeler hakkında bilgi verir.

Magnetik sistemlerde aşırı ince yapı etkileşmeleri, izotropik ve izotropik olmayan aşırı ince yapı etkileşmeleri olarak iki temel grupta incelenir (Apaydın, 1996). Çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan ve çekirdek-elektron konum vektörü ile dış magnetik alan arasındaki açıya bağlı olan etkileşme, izotropik olmayan aşırı ince yapı etkileşmesi adını alır. İzotropik aşırı ince yapı etkileşmesi (Fermi Değme Etkileşmesi) ise, elektronun çekirdekte bulunma olasılığının bir ölçüsüdür (Wertz ve Bolton, 1972).

Sistemde elektron ile etkileşebilecek çekirdek mevcut ise, sistemi niteleyen Hamiltonyen' e Zeeman enerji teriminin yanı sıra aşırı ince yapı etkileşme terimide eklenir ve ESR çizgi sayısında artış gözlenir. Bu durumda toplam enerji Hamiltoniyen' i

$$\hat{H} = g\mu_B \, H \, S_z + Ah \, I_z S_z \qquad (2.9)$$

eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikte A, aşırı ince yapı sabiti olup, rezonans çizgileri arasındaki uzaklığın ölçüsüdür. S_z elektronun spin operatörü, I_z ise, çekirdeğin spin operatörüdür (Merdan, 2005). Hamiltoniyen' inin öz enerjisi ise,

$$\widehat{H} = g\mu_B\, H\, m_s + Ah\, m_I m_s \qquad (2.10)$$

ifadesi ile verilir. Bu bağıntıda, m_s ve m_I sırasıyla, elektronun spin kuantum sayısı ve çekirdek spin kuantum sayılarını göstermektedir.

Tez çalışmasında ışınlama işlemi ile kalsitik kabuk örneklerinde oluşan CO^- ve CO_2^- türündeki serbest radikaller, yaklaşık %99 bolluk oranına sahip ^{12}C atomları içermektedirler. ^{12}C atomlarının çekirdek spinleri sıfır olduğundan çiftlenimsiz elektronların bu çekirdekler ile etkileşip aşırı ince yapı çizgileri oluşturmaları mümkün değildir. Elde edilen deneysel bulgular da bu sonucu doğrulamaktadır.

2.3 Spektroskopik Yarılma Çarpanı, g

ESR spektrumu ile ilgili karakteristik bir nicelik olan g-faktörü diğer bir ifadeyle spektroskopik yarılma çarpanı, elektronun spin hareketinin mıknatıs özelliğine katkı derecesini göstermektedir. Ayrıca incelenen örneğin enerji seviyeleri, komşu atomların yeri, magnetik ve yapısal özellikleri hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Serbest bir elektron, g=2,0023 spektroskopik yarılma çarpanı değerine sahiptir. ESR spektrumlarında incelenen serbest radikallerin kimyasal çevreleri farklı ise, g değerleri de farklılık gösterir.

H_s standardın, $H_ö$ incelenen örneğe ait rezonans magnetik alan değerleri ise $g_ö$, incelenen örneğin spektroskopik yarılma çarpanı, g_s ise örnek ile aynı koşullarda spektrumu alınan standart maddenin spektroskopik yarılma çarpanı değerleri olmak üzere,

$$g_ö = g_s H_s / H_ö \qquad (2.11)$$

(2.11) bağıntısından deneysel olarak incelenen örneğe ait spektroskopik yarılma çarpanı değeri bulunabilir. Bu çalışmada, spektroskopik yarılma çarpanı değeri gs=1,9798 olan Bruker firmasına ait standart örnek kullanılmıştır.

2.4 ESR Sinyal Şiddeti

ESR spektrometrelerinde, serbest radikallerin oluşturduğu sinyallerin şiddeti incelenen örnek içerisindeki serbest radikal yoğunluğu hakkında bilgi verir. Yapılan deneysel çalışmalarda ESR sinyalleri, soğurma spektrumunun birinci türevi şeklinde olup, çizgi genişliği soğurulan gama dozuna veya sıcaklığa karşı değişmez kalıyor ise birinci türev eğrisinin tepeden tepeye yüksekliği serbest radikal sayısının bir ölçüsü olarak kabul edilir (Poole, 1967). Bu çalışmada, incelenen kalsit kabuklarının birinci türev ESR spektrumlarındaki tepeden tepeye sinyal genişliklerinde çalışılan doz ve sıcaklık bölgelerinde dikkate değer bir değişme gözlenmediğinden, sinyallerin tepeden tepeye çizgi yükseklikleri (I) sinyalin şiddeti olarak alınmıştır.

ESR sinyalinin şiddeti, mikrodalga gücünün karekökü ile orantılı olarak doyuma ulaşana kadar artar. Ancak mikrodalga gücünün çok yüksek değerlerinde sinyal şiddeti doyuma (satürasyona) ulaşabilir (Apaydın, 1996; Büyüm, 2007). Yapılan ESR çalışmalarında sinyal şiddeti, çizgi genişliği ile ilgili hassas ölçümler yapmak isteniyorsa sinyallerdeki doyum bölgesi ESR çalışmalarında tercih edilmeyen çalışma bölgesidir. ESR çalışmalarında doyumdan uzak mikrodalga güç değerlerinde çalışılması gerekmektedir. Bu çalışmada da doyum bölgesinden uzakta kalmak amacı ile mikrodalga güç değeri olarak 1mW seçilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ
ARKEOLOJİ VE JEOLOJİDE TARİHLENDİRME YÖNTEMLERİ

Jeolojik olayların ve oluşumların anlaşılıp yorumlanabilmesi, arkeolojik araştırmaların değerlendirebilmesi için gelişen teknoloji ile fen bilimlerinin çeşitli dallarından yararlanmaya başlanmıştır. Böylece, jeolojik oluşumların, arkeolojik buluntuların daha kolay ve güvenilir şekilde tarihlendirilmesi yapılabilmektedir. Göreli (rölatif) tarihlendirme ve mutlak tarihlendirme sınıfları altında arkeolojik tarihlendirme yöntemleri incelenebilir. Mutlak tarihlendirme yöntemleri, ölçülebilir parametrelere dayalı geliştirilen tarihlendirme yöntemleridir (Anbar, 2006). Mutlak tarihlendirme yöntemlerine radyoaktif tarihlendirme yöntemleri örnek verilebilir.

Tarihlendirme yöntemlerini, radyoaktif yöntemler, doğal ışınımın biriktirdiği izlerden yararlanılarak geliştirilen yöntemler ve kimyasal tepkimelerden yararlanılarak geliştirilen tarihlendirme yöntemleri olmak üzere üç temel bölümde incelemek mümkündür.

Radyoaktif bozunmaya uğrayarak γ ışını veya α, β, yüksek enerjili parçacıklar salan kararsız elementlere radyoaktif element adı verilir (Krane, 1987). Bozunma işleminin, belirgin rastgele özelliğine rağmen radyoaktif elementler, tarihlendirme çalışmalarında geçen zamanın belirlenmesi için güvenli bir parametredir (Ulusoy, 1995).

3.1 Radyoaktif Yöntemler

3.1.1 Uranyum-Toryum Yöntemi ile Tarihlendirme

Uranyum ve Toryum radyoaktif elementlerin başında gelmektedirler. Uranyum, yarı ömrü $4{,}49 \times 10^9$ olan ^{238}U ve yarı ömrü $2{,}48 \times 10^5$ olan ^{235}U izotoplarından oluşur. Toryum (^{230}Th) ise $7{,}5 \times 10^4$ yarı ömre sahiptir. ^{238}U ^{234}Th izotopuna, ^{234}U ise bir dizi bozunumla ^{206}Pb izotopuna bozunur.

Başlangıçta var olmayan ^{230}Th radyoaktif bozunmayla birikmeye başlar ve daha sonra ^{230}Th da bozunmaya devam eder ve zamanla radyoaktif dengeye ulaşır. Böylece $^{234}U/\ ^{238}U$ ve $^{230}Th/\ ^{234}U$ oranları örneğin jeolojik yaşının fonksiyonu şeklinde belirlenip jeolojik yaşı bulunur (Wintle, 1978).

3.1.2 Potasyum - Argon Yöntemi ile Tarihlendirme

1960' lı yıllarda geliştirilen, genellikle kayaçların yaşlarının belirlenmesi için kullanılan Potasyum-Argon tarihlendirme yöntemi kayaçlarda bulunan ^{40}Ar miktarının saptanmasına dayanan bir yöntemdir. Geniş kullanım alanına sahip potasyum (^{40}K) minerali volkanik kayaçlarda ve bazı tortul kayaçlarında bulunur (Aitken, 1990).

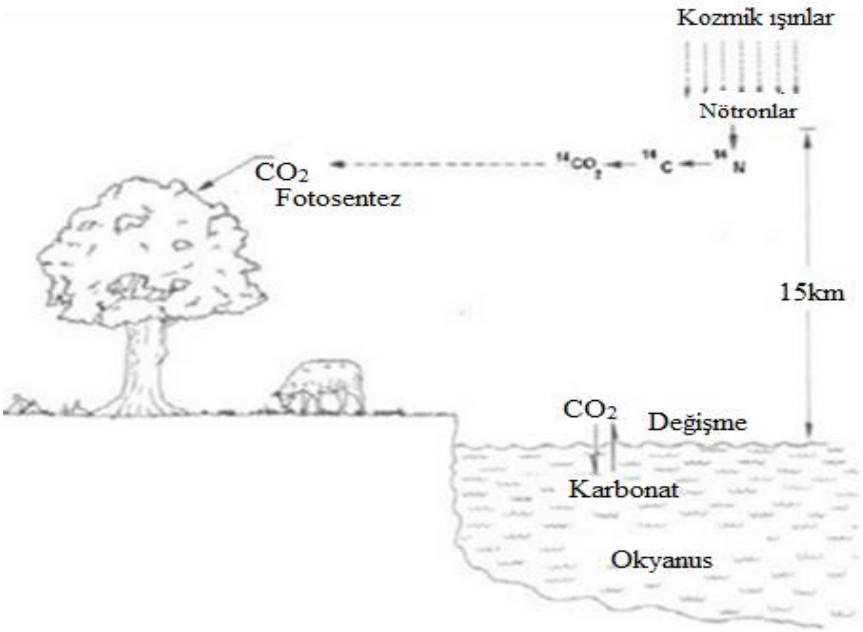
Yarılanma ömrü $1{,}25x10^9$ olan radyoaktif ^{40}K izotopu bozunarak yaklaşık (% 90) ^{40}Ca ve (% 10) ^{40}Ar' a bozunur (Aitken 1985). ^{40}K izotopunun uzun yarı ömründen dolayı ^{40}Ar izotopunun sistemde birikmesi yavaştır. Bu yüzden, bu yöntemin genç örneklere uygulanması zordur, daha çok eski volkanik kayaçların tarihlendirilmesin de kullanılır.

3.1.3 Radyokarbon (^{14}C) Yöntemi ile Tarihlendirme

W. F. Libby paleontolojik devirlerden kalan kalıntıların yaşlarının tayininde yeni bir yöntem olarak radyokarbon (^{14}C) yöntemi kullanılabileceğini kanıtlamış ve bu buluşla 1960 yılında Nobel Ödülünü almıştır (Ikeya, 1999; Ulusoy, 1995).

Kozmik ışın nötronları ile atmosferin üst kısmında bulunan nitrojen atomları arasındaki kimyasal etkileşim sonucu oluşan ürün radyokarbon (^{14}C) adını alır. Oluşan ^{14}C atomları atmosferdeki oksijen elementiyle tepkimeye girerek, karbondioksit gazını oluşturur ve oluşan CO_2 atmosferdeki diğer gazlarla karışır ve hızla atmosferin her tarafına dağılır. Karbondioksiti bitkiler doğal olarak soğurur ve fotosentez yoluyla bitki liflerine iletir. Hayvanlar ve insanlar bunlarla beslenerek ^{14}C almış olurlar. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi zamanla bir denge oluşur, canlılardaki ve atmosferdeki ^{14}C miktarı eşitlenir.

Canlılar öldükten sonra ise yeni ^{14}C alımı durur ve öldükleri esnada vücutlarında bulunan ^{14}C yoğunluğu ve radyoaktivitesi zamanla azalır. Bu durumda eski zamandan kalan organizmanın günümüzde içerdiği ^{14}C yoğunluğu ya da radyoaktivitesi ölçülerek yaşı hesaplanabilir. Canlı organizmada karbon atomları diş ve kemik yapısına geçer, böylece fosilleşmiş kalıntılarda da ^{14}C yöntemi ile yaş bulunabilir.



Şekil 3.1 Radyokarbon (^{14}C) tarihlendirme yöntemi (Aitken, 1990).

3.2 Doğal Işınımın Biriktirdiği İzlerden Yararlanılan Tarihlendirme Yöntemleri

3.2.1 Fizyon İzi Yöntemi

Kütle numarası büyük olan çekirdeklerin serbest kalan büyük bir enerjiyle doğal olarak bölünmesi olayına fizyon adı verilir. Fizyon izi yöntemi ile tarihlendirme ise, ^{238}U izotopunun fizyon ile bölünmesine dayanır ve bu olayda yüksek bir enerji açığa çıkar. Bölünme sonucunda fizyon parçaları ile komşu atomlar arasında gerçekleşen çarpışmalar, bulundukları kristal yapıda izler bırakır. Tünel biçiminde olan bu izlerin uzunluğu 10-20 µm genişlikleri ise 6-10nm civarındadır. HF, NaOH gibi kimyasallar ile bu izler belirginleştirilip, optik mikroskoplarla gözlenebilmektedirler.

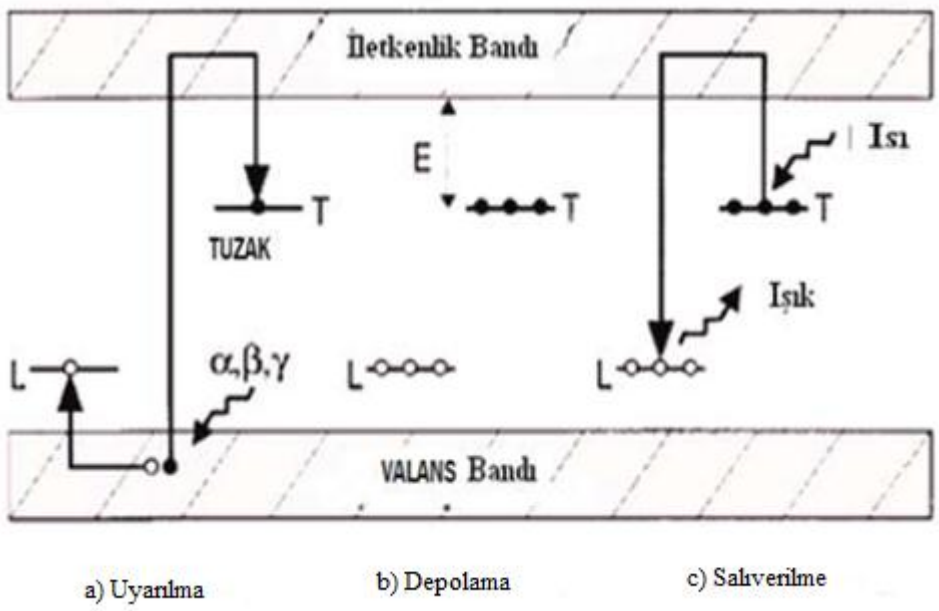
Bu yöntem malzemenin fizyon sonucu oluşan izlerin karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Diğer bir deyişle, geçmişten günümüze kadar doğal yolla birikmiş iz yoğunluğu ile örnek içindeki nükleer reaktör ile ^{238}U' in dolaylı yöntemle oluşan iz yoğunluğunun oranı örneğin son ısıl işlemden bu yana geçen zaman ile orantılıdır. Fizyon izleri ısıl işlemlerde ortadan kalkmaktadır. Bu işlem, tarihleme saatini çalıştırmaya başlatmaktır (Aitken, 1990).

3.2.2 Termolüminesans (TL) Yöntemi ile Tarihlendirme

Atom ve moleküller bir maddenin enerji soğrulmasıyla uyarılır ve karasız hale geçerler. Aldıkları enerjiyi dışarı vererek kararlı hale geçmek isterler ve taban enerji seviyesine dönerken fazla enerjinin bir kısmını ışık şeklinde dışarıya verirler. Bu olay Lüminesans olarak adlandırılır. Radyasyon soğurmasından sonra 10^{-8} s daha az bir sürede ışığın yayıldığı yerdeki Lüminesans olayı floresans, 10^{-8} s daha uzun sürede ışığın yayılmasına ise fosforesans adı verilir (Curie, 1960; McKeever, 1985).

Işınlamalar sırasında soğurduğu enerjiyi, malzeme ısıtıldığında ışık olarak yayımlanmasına, ısıtma ile ışıma anlamına gelen Termolüminesans (TL) adı verilir. Tarihlendirme yapılacak örnek içerisinde ve çevresinde ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K gibi uzun yarı ömürlü radyoaktif elementler vardır. Bunların yaydığı α, β, parçacıkları γ ışınları örnek içerisindeki elektronları serbest hale getirir. Elektronların bir kısmı kristal yapı içerisinde çeşitli nedenlerle oluşan ve tuzak adı verilen yerlere yakalanırlar (Aitken, 1985). Kristali ısıtmak elektronları tuzaktan kurtarmanın bir yoludur. Tuzaktan kurtulan elektronlar, ışık yayarak eski enerji düzeylerine geri dönerler ve Şekil 3.2' de görüldüğü gibi TL ışıması oluşur.

Elektronlar, tuzaklardan kurtulma sıcaklıklarına yaklaştıkça ışıma şiddeti artar ve bir maksimum değer aldıktan sonra azalmaya başlar, bu azalma bir sonraki tuzak grubunun boşalmaya başladığı sıcaklığa kadar devam eder, daha sonra ışıma şiddeti yeniden artmaya başlar. Işık şiddetinin sıcaklığının veya zamanın fonksiyonu olarak çizilmesiyle elde edilen eğrilere TL ışıma eğrileri adı verilir.



Şekil 3.2 Tuzaklanmış elektronların tuzaktan kurtulması (McKeever, 1985)

Tuzaklanmış elektron sayısı oluşan TL ışıma piklerinin şiddeti ile orantılıdır. TL yöntemi ile incelenecek örneğin, oluşumundan günümüze kadar radyoaktif bozunma sebebiyle çevresinden aldığı radyasyon dozu hesaplanabilir. İncelenecek örneğin yaşını hesaplayabilmek için, bu dozun zamana çevrilmesi yeterlidir. TL ve ESR yöntemlerinin her ikisi de tuzaklanmış (çiftlenimsiz) elektronları inceleme yönünden benzerlik gösterirler (Grün, 1991). TL tarihlendirme yönteminde yaş tayini, örneğin son ısıtılmasından bu güne kadar geçen sürede soğurduğu toplam doğal dozun, bir yılda alınan doz değerine oranlanmasıyla bulunur.

3.2.3 Elektron Spin Rezonans (ESR) Yöntemi ile Tarihlendirme

Jeolojik kayaç ve minerallerin yapısında ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K gibi yarı ömrü uzun olan radyoaktif elementler vardır. Jeolojik zamanlar boyunca, kayaç ve minerallerdeki bu radyoaktif elementler, radyoaktif bozunmaya uğrar ve yüksek enerjili α, β parçacıkları ya da γ ışınları salarlar. Kayaç ya da mineral içinde salınan bu ışınımlar kristal örgü yapısında bulunan atomların elektronlarını serbest hale getirirler. Serbest elektronların bazılarının örgü içindeki kusur merkezleri tarafından tuzaklanmaları sonucunda incelenen örnek içinde ESR spektroskopisine duyarlı merkezler oluşur. Jeolojik ve arkeolojik maddelerde bu tür merkezlerin varlıklarının

gözlenmesi, ESR tekniğinin bu alanlara uygulanmasına olanak sağlamıştır. Gözlenen ESR sinyallerinin şiddeti, tuzaklanmış olan elektron sayısına, tuzaklanmış elektron sayısı da jeolojik ya da arkeolojik örnek içindeki radyoaktif elementlerin bozunması sonucu oluşan ışınımın dozu ile doğrudan ilişkilidir. ESR yöntemiyle bu ilişkiyi ortaya çıkarmak demek, göz önüne alınan arkeolojik maddenin ya da jeolojik mineralin oluşumundan bu yana, radyoaktif bozunmadan ötürü oluşan radyasyon dozu hakkında bilgi edinmek demektir. Bu dozun bundan sonra anlatılacak yöntemlerle zamana çevrilmesi, o örneğin yaşını belirler (Ikeya, 1993; Engin, 1996).

Jeolojik ya da arkeolojik örnek, her türlü doğa olayından (sel, deprem, volkanik patlama, fırtına vb.) dış mekanik etkilerden, ya da güneş ışığından etkilenebilmektedir. Böylece, bu doğa olayları nedeni ile tuzaklanmış elektronlar serbest kalarak tuzakların boşalmasına neden olabilirler. Bu durum, jeolojik örneğin daha önceden biriktirmiş olduğu ESR sinyalini sıfırlayabilmektedir. Diğer bir deyişle laboratuar ortamında alınan ESR sinyali, gömülü örneğin son ışık gördüğü zamanın ölçüsüdür (Güneş, 2009). Isınma, asidik su ile yıkama, tavlanma, kristallenme ESR yönteminde sıfırlayıcı olaylardır (Ulusoy, 1995).

ESR yönteminde, jeolojik veya arkeolojik örneklerin içinde ve dışındaki uzun yarı ömürlü ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K gibi radyonüklitlerin salımladığı α, β parçacıkları ile γ ışınlarından alınan toplam radyasyon dozunun bir yılda soğurulan doza oranlanmasıyla,

$$\text{Yaş (yıl)} = \frac{\text{Jeolojik Doz(Gy)}}{\text{Yıllık Doz } (\frac{\text{Gy}}{\text{yıl}})} \tag{3.1}$$

jeolojik veya arkeolojik örneklerin ESR yaşı bulunur. Bu ifade (3.1) eşitliği ile verilmiştir (Ikeya, 1993). Bu eşitlikteki yıllık doz hızı iki farklı yöntemle hesaplanabilir. İlk yöntem, incelenen örneğin ve çevresindeki sedimentlerin içerisindeki ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarlarının belirlenmesiyle doz hızının hesaplanmasıdır. İkinci yöntem ise, incelenen örneğin alındığı bölgeye bir yıl

boyunca gömülen TL dozimetriler ile yıllık gama dozunun ölçülmesidir (Engin, 2006).

Jeolojik doz, jeolojik örneklerin oluşumlarından (kristalleşmelerinden) günümüze kadar geçen süre içinde aldığı toplam çevresel radyasyon doz değeridir. ESR ile tarihlendirme yönteminde, jeolojik doz değerinin hesaplanması için sıklıkla doz ekleme metodu kullanılır. (Ikeya, 1993). Tez kapsamında incelenen denizel kökenli kabuk örneklerinde, doz ekleme tekniği kullanılarak jeolojik doz değeri hesaplanmıştır.

Doz ekleme metodunda, tarihlendirme için seçilen ESR sinyaline ait şiddetin radyasyon dozuna bağlı değişimi incelenmektedir. İlk olarak, toz halindeki doğal örnekler laboratuar ortamında doz hızı bilinen bir radyasyon kaynağı ile yapay olarak ışınlanmaktadır (Zeller ve ark., 1967). Laboratuar ortamında ışınlanan örneklerin, artan doz değerlerine karşı ESR sinyallerine ait şiddet değerleri de artacaktır. Bazı durumlarda, ESR sinyal şiddeti ile yapay ışınlama dozu arasında doğrusal bir ilişkiyi gösteren,

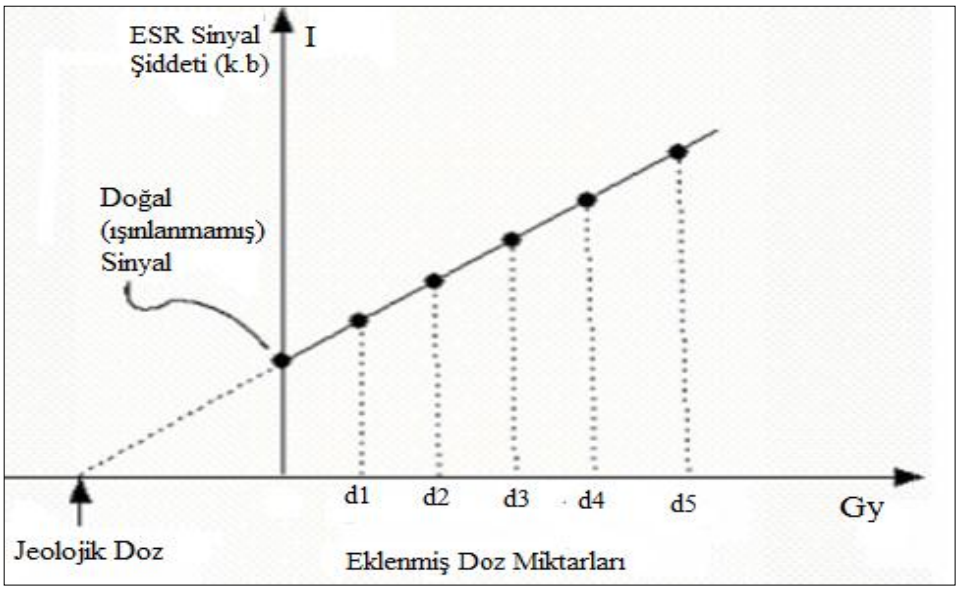
$$I(D) = I_0\ (1 + \frac{D}{JD}) \tag{3.2}$$

bağıntısı yazılabilir. Bu denklemde, I_0 incelenen örneğin doğal (laboratuar ortamında ışınlanmamış) ESR sinyalinin şiddetini, I(D) ışınlamadan sonra belli bir D doz değerinde ışınlanmış örneğin sinyal şiddetini ve D yapay ışınımın dozunu gösterir. Bazı hallerde, doz arttıkça sinyal şiddeti yapay ışınım dozu D ile üstel olarak artar, belli bir doz değerinden itibaren sinyal şiddeti ile jeolojik doz arasında doğrusal bir ilişki yok ise, doz arttıkça sinyal şiddeti, üstel olarak artar, belli bir doz değerinde,

$$I(D) = I_d(1 - \mathrm{e}^{-(\frac{\mathrm{D+JD}}{\mathrm{Dd}})}) \tag{3.3}$$

ifadesine göre doyuma (satürasyona) ulaşır. Bu denklemde I_d doyum durumundaki ESR sinyal şiddetini JD, jeolojik doz değeri Dd, yapay ışınım dozu I ise ESR sinyal şiddeti değerleridir. ESR sinyal şiddetinin radyasyon dozu ile değişimlerini

karakterize eden daha başka matematiksel fonksiyonlar da söz konusu olabilir (Engin ve ark., 2010).



Şekil 3.3 Doz ekleme yöntemiyle elde edilen doz-cevap eğrisi (Ikeya, 1993).

Şekil 3.3' deki gibi yapay ışınlama dozuna bağlı ESR sinyal şiddetinin değişimini veren grafikler doz–cevap eğrileri ya da büyüme eğrileri olarak adlandırılırlar. Doz-cevap eğrilerin geriye (-x eksenine) extrapolasyonu ile doz ekseni kestiği noktadan, incelenen örneğin toplam jeolojik doz değeri belirlenir.

BÖLÜM DÖRT
GEDİZ DELTASI BÖLGESEL JEOLOJİ

4.1 Gediz Deltasının Çevresinin Kaya Birimleri ve Stratigrafisi

İzmir' in geniş bir alanını kapsayan Gediz Deltası çevresinde yaşlıdan gence sırasıyla Geç Kretase–Paleosen yaşlı Bornova Karmaşığı (Bornova Filiş Zonu), Neojen yaşlı tortul kayalar, Neojen yaşlı volkanik kayalar ve Gediz Deltasının çökellerini oluşturan Holosen yaşlı alüvyonlar yer alır (Erdoğan, 1990; Okay ve Siyako, 1993). Bu çalışmanın konusunu oluşturan örnekler Şekil 4.1' de gösterilen Gediz Deltası Holosen alüvyonlarından derlenmiştir. İncelenen kabuk örnekleri Şekil 4.1' de görülen YSK-C kodu ile işaretlenmiş bölgeden, sondaj ile (8-9), (10-11), (24-25), (25-26) m derinliklerinden alınmıştır.

4.2 Bornova Karmaşığı (Bornova Filiş Zonu)

Bornova Karmaşığı Geç Kretase-Paleosen yaşlı bir Kumtaşı-şeyl matriks ve bu matriks içinde yüzer konumlu çok sayıda mega-blok ve bloklardan oluşur. Kumtaşı-şeyl matriks yeşilimsi gri, gri veya siyahımsı gri renkli, orta iyi pekleşmiş, orta-iyi dayanımlı bol çatlaklı ince (3-10 cm), orta kalın (10-30 cm), nadiren kalın katmanlı (30 –100 cm) litik kumtaşları (çok çeşitli kaya kırıntılarından oluşan) ve laminalı çamur şeyl veya kil şeyllerden oluşur. Kumtaşı-şeyl matriks derin denizel bir ortamda çökelmiştir (Erdoğan, 1990).

Kumtaşı-şeyl matriks içinde yüzer konumlu mega-blok (km ile ölçülebilen boylarda kaya kütlesi) en çok kireçtaşları, dolomitler, çörtler, serpantinit, diyabaz ve bazaltlardan oluşur. Kireçtaşı ve dolomit blokları (karbonat kaya blokları) genellikle gri, kahverengi, bej ve kırmızı renkli kalın, orta ve ince katmanlı, iyi pekleşmiş, dayanımlı ve bol çatlaklı kayalardır (Seghedi, 2015). Çörtler kırmızı ve yeşil renkli mikro kristalin kuvarstan (SiO_2) oluşan derin okyanuslarda çökmüş kayalardır. Serpantinitler yeşil renkli, ortaç pekleşmiş, ortaç dayanımlı altere olmuş ultra bazik

magmatik kayalardır. Bazalt ve diyabazlar ise kahverengimsi yeşil renkli, iyi pekleşmiş orta, iyi dayanımlı, bol çatlaklı bazik (SiO_2'ce fakir) volkanik kayalardır.

4.3 Neojen Tortul Kayaları

Neojen tortul kayaları bölgede Bornova Karmaşığı kayalarının üzerinde stratigrafik uyumsuz olarak bulunurlar. Genel olarak beyazımsı sarı, grimsi sarı ve sarı renkli az, orta pekleşmiş, orta dayanımlı belirgin katmanlı seyrek çatlaklı, çakıl taşı, çamur taşı, çakıllı kumlu çamur taşı, silt taşı, kireçli kil taşı, kil taşı, killi kireçtaşı, marn ve kireçtaşlarından yapılıdır. Çakıl taşları genellikle istifin alt bölümlerinde, çamur ve kil taşları istifin orta bölümlerinde, kireçtaşları ise istifin üst bölümlerinde yer alır. İstifin alt bölümlerinde bulunan çakıl taşlarının bileşenleri genellikle Bornova Karmaşığı' nın, kumtaşı-şely matriksinden, bazik volkanik kaya ve mesozoyik kireçtaşı bloklarından türemiştir. Neojen tortul kayaları tümüyle tatlı su veya acı su gölsel ortamında çökelmiştir.

4.4 Neojen Volkanik Kayaları

Neojen volkanik kayaları, pembemsi kırmızı, morumsu kırmızı, grimsi sarı renkli orta, iyi pekleşmiş, orta iyi dayanımlı bol çatlaklı veya lav akma bantlı, genel olarak andezitik, bazaltik ve riyolitik lavlar, tüf, kül ve piroklastiklerden oluşmaktadır (Akay ve Erdoğan, 2004; Seghedi, 2015). Gediz Deltası' nın batı, kuzeybatı bölümleri daha çok, riyolitik, bazaltik daha az andezitik volkaniklerden oluşurken, deltanın kuzey ve doğu bölümleri andezit baskın volkaniklerce kaplıdır. Neojen volkanik kayaları neojen tortul kayaları ile yanal ve düşey yönde girik özellikler gösterir ve genel olarak karasal ortamda daha az olarak gölsel ortamda akmış veya çökelmişlerdir.

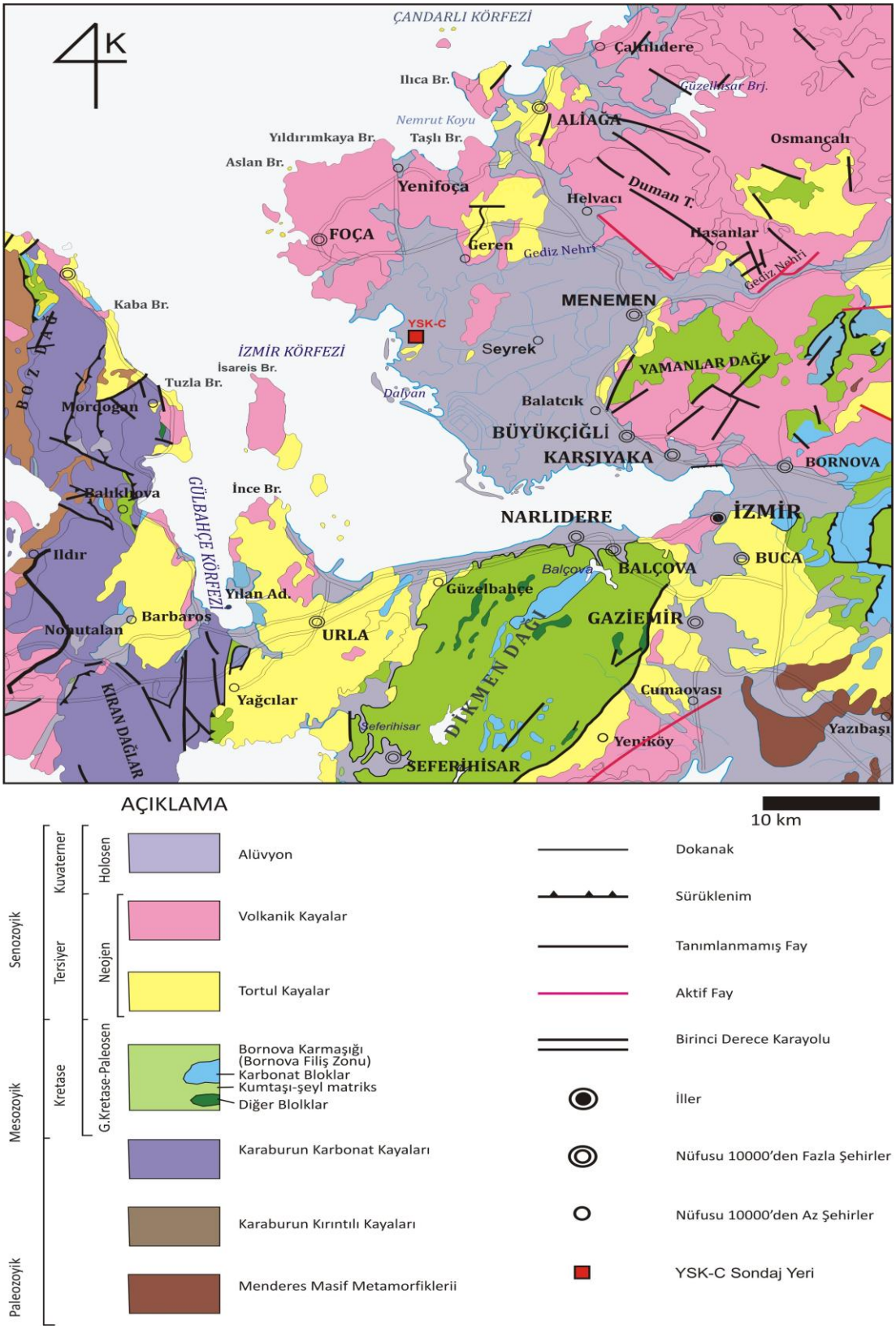
4.5 Gediz Deltası Alüvyonları ve Tortulları

Gediz Deltası tortul dolgusu denizel ve karasal çökellerin tekrarlanmasından oluşmaktadır. Delta alanı Geç Pleyistosen' den (126000–11700 yıl) Orta, geç

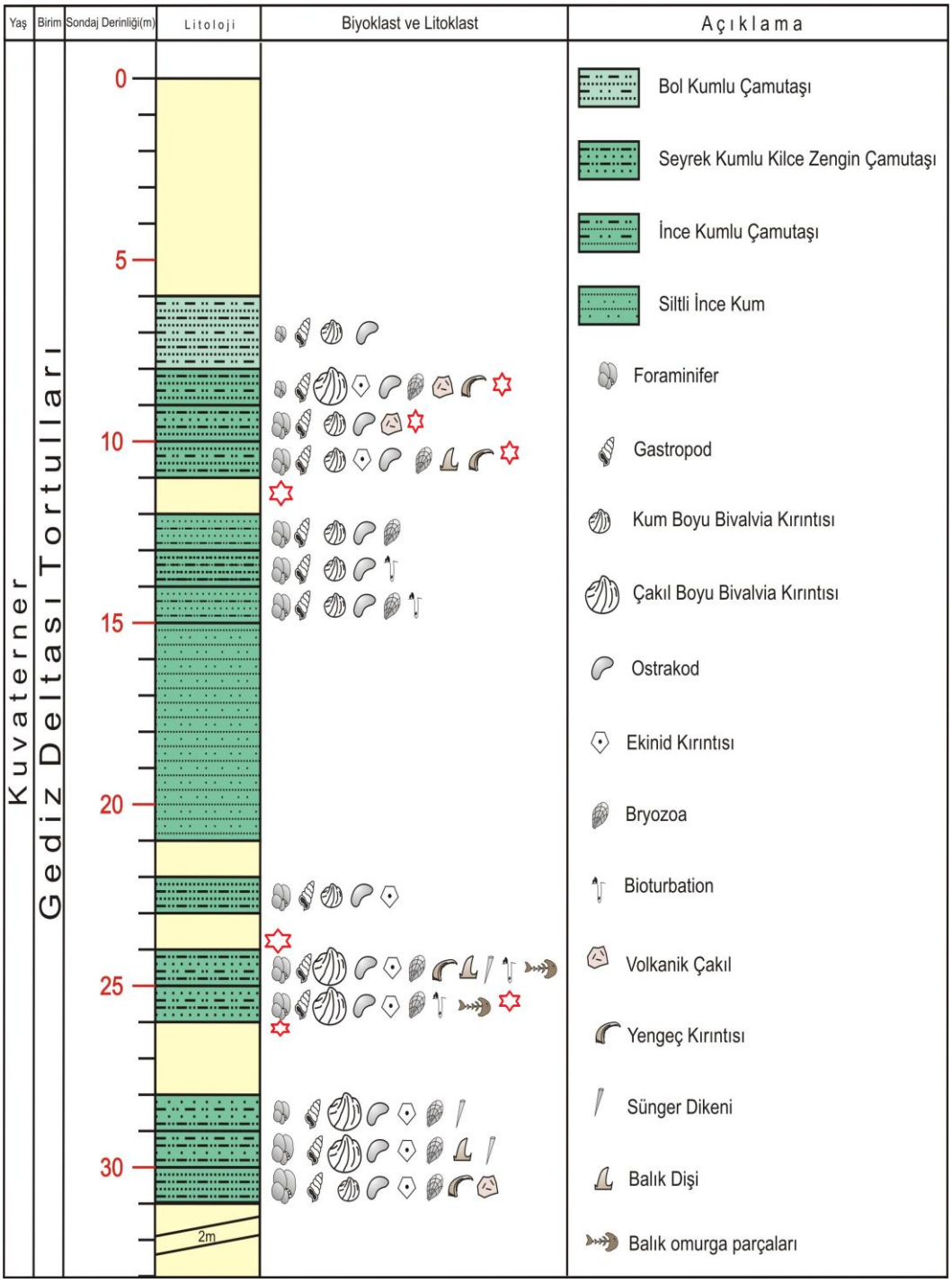
Holosen'e (7000 – 3000 yıl) kadar son buzul döneminin sona ermesinden sonraki, denizel trangresyonun (denizin karaları basması) etkisiyle denizel tortullarla doldurulmuştur (Aksu ve Piper, 1984; Hakyemez ve ark., 2013). Orta veya geç Holosen döneminde ise Gediz Nehrinin İzmir Körfezi' ne akmaya başlamasıyla regresif (karanın denizi basmasıyla ilgili) karasal delta çökelleriyle doldurulmuş ve halen doldurulmaya devam etmektedir (Aksu ve Piper, 1984; Hakyemez ve ark., 2013).

Denizel delta katmanları genellikle beyazımsı sarı veya sarı renkli, kötü pekleşmiş, dayanımsız, çamur taşları ve kil taşlarından oluşmaktadır. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi bu katmanlar bol miktarda denizel bivalvia (*Mitilus* sp.) gastropod, ekinodermata kırıntısı, ostrakod ve foraminiferler içermektedir. Karasal katman ve düzeyler ise, çakıl taşı çakıllı kumlu çamur taşı ve yeniden işlenmiş piroklastik kırıntılılar, tüfler ve volkanoklastik katmanlardan oluşmaktadır. Bu çalışmanın konusunu oluşturan örnekler, Şekil 4.2' de verildiği gibi deltanın üstte 7-8 m' lik bir karasal bölümden sonra 23 m' lik denizel bölümünden derlenmiştir.

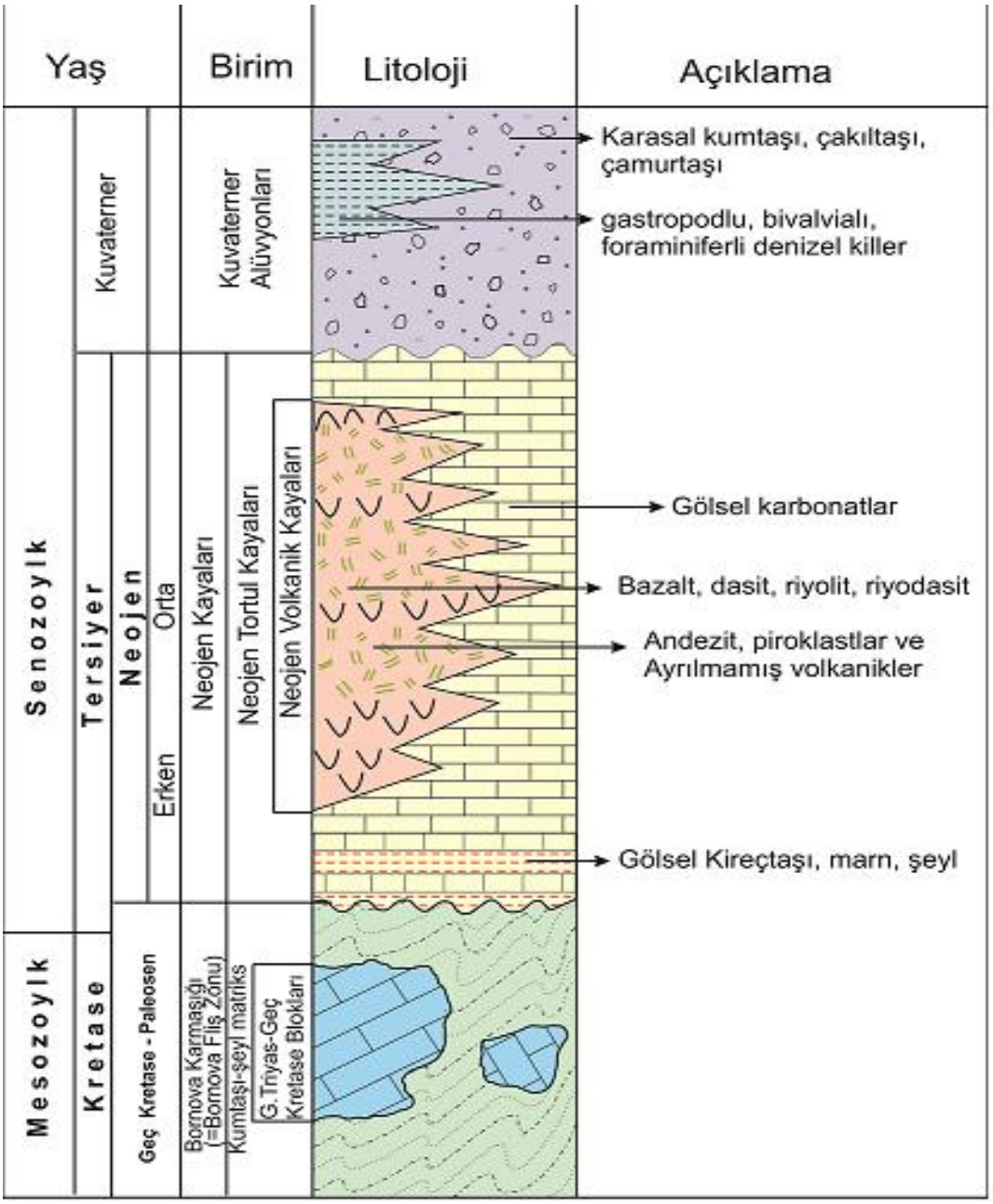
Çalışma alanındaki kayaların birbirlerine göre alt üst ilişkisini gösteren Şekil 4.3 jeolojide genelleştirilmiş litostratigrafik dikme kesit olarak adlandırılır. Bu bize jeolojik harita ile birlikte bit alandaki kaya birimlerinin varlığını ve birbirlerine göre konumlarını anlatmaktadır.



Şekil 4.1 Kabuk örneklerinin toplandığı bölgenin genel görünümü (Uzel ve ark., 2008) Örneklerin alındıkları sondaj noktası haritada "**YSK C**" kodu ile işaretlenmiştir.



Şekil 4.2 Gediz Deltası istifinin YSK-C sondajına ait litostratigrafik tip kesiti biyoklast içeriği ve ESR örnek yerleri. ESR ölçümlerinde kullanılan örnek lokasyonları ☆ işareti ile gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Çalışma alanının genelleştirilmiş litostratigrafik dikme kesiti MTA1/1500000 ölçekli jeoloji haritası (Hakyemez ve ark., 2013).

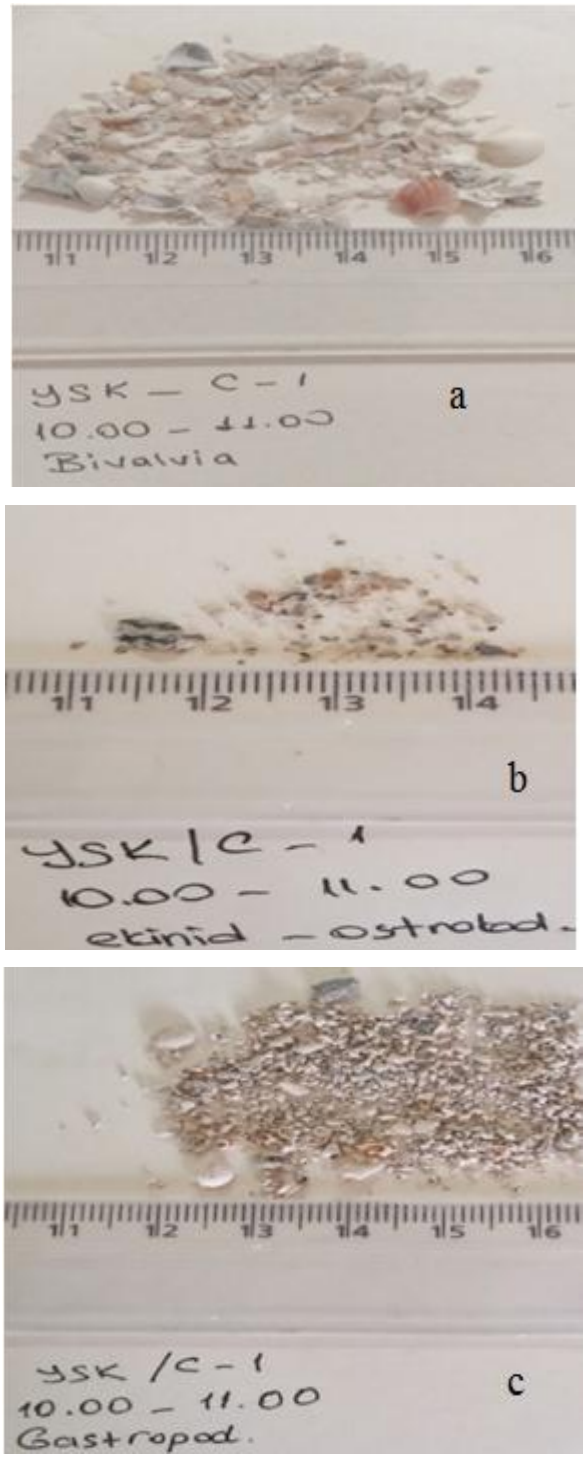
BÖLÜM BEŞ
DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde, Türkiye' de İzmir ili sınırları içerisindeki Gediz Deltası istifinden sondaj çalışması ile farklı derinliklerden elde edilen bivalvia (*Mitilus sp*.), gastropod, ekinodermata kırıntısı ve ostrakod olarak adlandırılan denizel kökenli kalsitik kabuk (kavkı) örnekleri tanıtılıp, bu örneklerin hazırlanması, ışınlanması, ölçüm yöntemleri ve kullanılan ESR spektrometresinin özellikleri üzerinde durulmuştur.

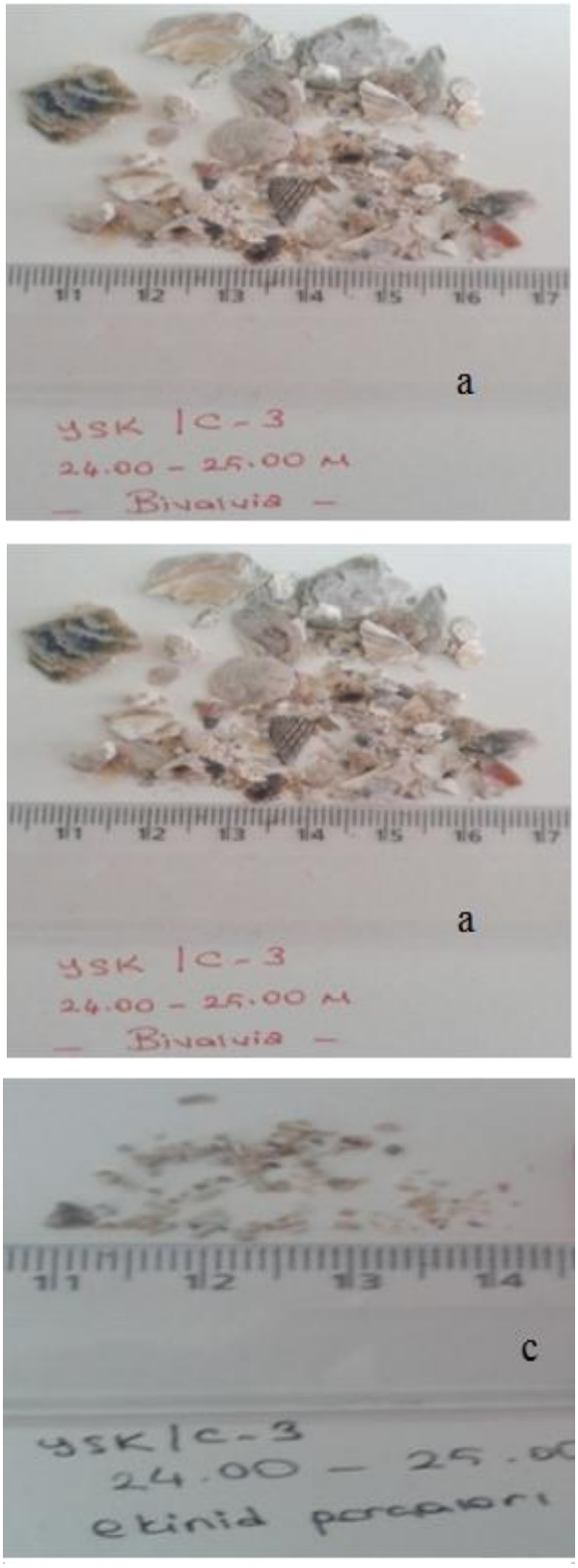
5.1 Çalışılan Kabuk Örnekleri

Çalışmaya konu olan denizel kökenli kabuklar, Dokuz Eylül Üniversitesi Deprem Araştırma ve Uygulama Merkezinin (DAUM) 2008-2011 yılları arasında gerçekleştirdiği ve 2013 yılında raporlaştırdığı "İzmir metropolü ile Aliağa ve Menemen ilçelerinde güvenli yapı tasarımı için zeminin sismik davranışlarının modellenmesi" konulu araştırma projesinde yapılan çok sayıda zemin etüdü sondajlarından YSK-C kodlu sondajdan alınmıştır. Ayrıca söz konusu sondaj, DEU Jeoloji Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans tezleri kapsamında deniz kabukları özellikle foraminifer içeriği açısından incelenmiştir. Çalışma materyali olarak incelenen kabuk örnekleri, sırasıyla (8-9), (10-11), (24-25) ve (25-26) m sondaj derinliklerinden alınmıştır. Dört farklı derinlikten toplanan kabuk örnekleri sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4' de ayrı ayrı gösterilmiştir.

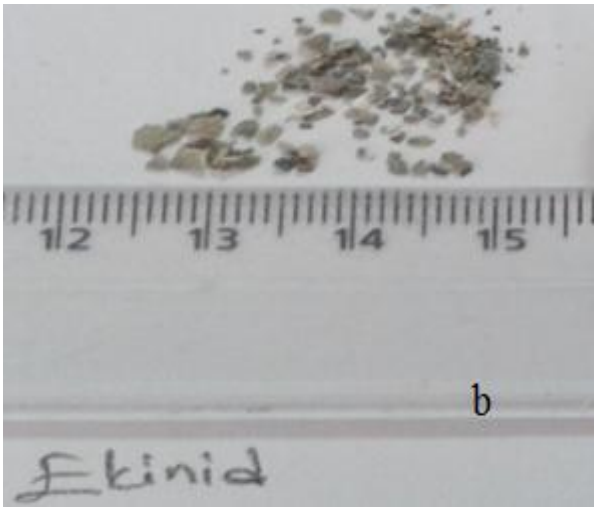
Şekil 5.1 **(**8-9) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Gastropod c) Ostrokodlu kabuk örnekleri

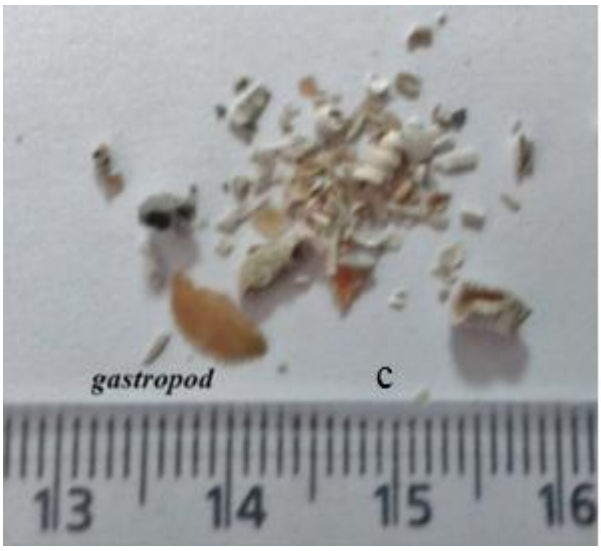


Şekil 5.2 (10-11) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Ekinid-Ostrokod c) Gastropod kabuk örnekleri



Şekil 5.3 **(**24-25) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Gatropod c) Ekinid kabuk örnekleri





Şekil 5.4 **(**25-26) m derinlikten toplanan a) Bivalvia b) Ekinid c) Gatropod kabuk örnekleri

5.2 Örneklerin Hazırlanması

Tez çalışmasına konu olan, karotlu sondaj çalışması ile toplanan ve kabuk kalınlıkları maksimum 0,5 mm olan bivalvia (*Mitilus sp.*) gastropod, ekinodermata kırıntısı, ostrakod olarak adlandırılan denizel kökenli kabuklar, ilk olarak, toplandıkları derinliklere göre dört farklı gruba ayrılmıştır. Daha sonra (8-9), (10-11), (24-25), (25-26) m derinlikten alınan kabuk örnekleri sırasıyla porselen bir havanda hafif bir kuvvet uygulayarak öğütülmüştür. Öğütülen örnekler, 100-200 μm arasındaki elekten geçirilerek toz örnekler haline getirildi. Sonraki aşamada, α ışınlarından ya da uygulanan kuvvetten kaynaklanan kusurları giderebilmek için toz halindeki örnekler yaklaşık bir dakika kadar %0,5' lik asetik asit (CH_3COOH) çözeltisi ile yıkanıp, hemen ardından saf su ile durulanmıştır (Ziegelmann, 1999; Engin, 2006). Saf su ile yıkanan örnekler BINDER marka etüv içinde 40°C' de kurutulmaya bırakılmıştır.

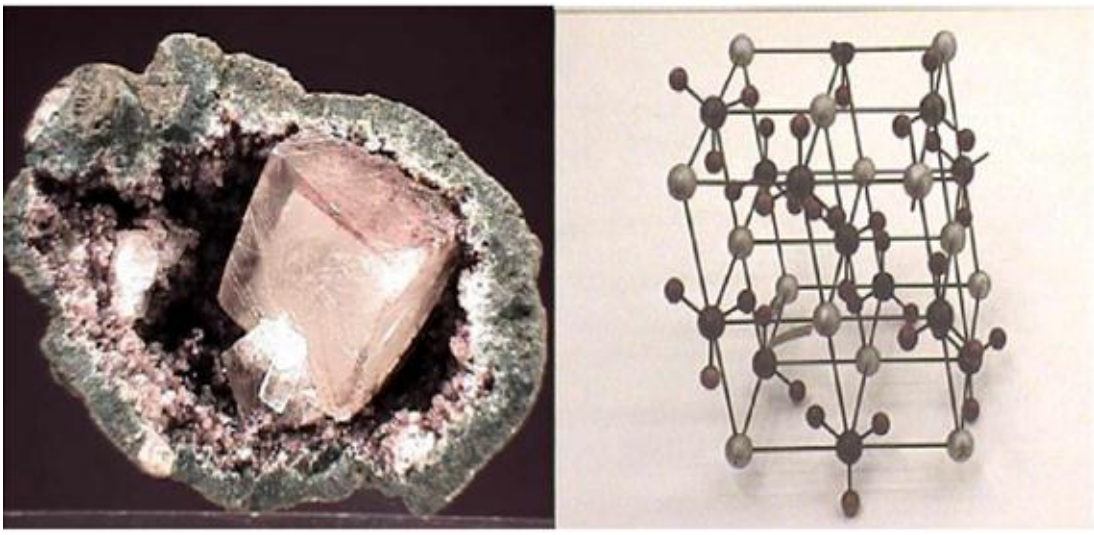
Bu aşamalar (8-9), (10-11), (24-25), (25-26) m derinliklerinden alınan dört farklı kabuk örneği için tekrarlandı. Çalışma kapsamında yapılan bütün deneysel işlemlerde toz halinde hazırlanan bu örnekler kullanıldı. Kurutulan örneklerin bir kısmıda ışınlama işleminde kullanılmak üzere ependorf tüplere yerleştirildi.

5.3 Kalsit Kristali

Deneysel çalışmalarda Gediz Deltası'ndan toplanan tortul örnekleri kullanılmıştır. Karbonat mineralleri, tortul ve kayaçların önemli bileşenleridir. Susuz karbonatlar, kristalografik özelliklerine göre doğada, dolomit, aragonit ve kalsit olmak üzere üç grup altında toplanırlar.

Karbonat iyonu CO_3^{-2} ile Ca^{+2} katyonlarının birleşmesiyle oluşan, kimyasal formülü $CaCO_3$ olan trigonal sistemde kristalleşmiş kalsiyum karbonata kalsit adı verilir. Sarı, yeşil, saydam renkte olabilirler. Kalsit, sekonder bir mineral olup, dış görünüşü çok çeşitlidir. Çoğunlukla yassı ya da prizmatik şekillerde dev kütlelerde, ince kristaller halinde de bulunabilirler.

Asıl kaynağı kireçtaşı olan, kalsiyum karbonat $CaCO_3$ doğada en fazla deniz kabukları ve kayaçlarda bulunur. $CaCO_3$' ün kayaçlar içinde bulunduğu en yaygın bilinenleri aragonit, kalsit, vaterit, kireçtaşı ve tebeşirdir. Kalsiyum karbonat güçlü asitlerle etkileştiği zaman CO_2 gazı (sönmemiş kireç) oluşur. Ayrıca $CaCO_3$ 840^oC' ye kadar ısıtılırsa, kalsiyum oksit CaO ve CO_2 gazı meydana gelir (Lipman, 1973; Low ve Zeira, 1972). Kalsit doğada bol bulunan minerallerin başında gelmektedir. Metamorfik kayaların (mermerler) ve karbonatlı sedimanter kayaların ana bileşenidir. Kalsit minerali sarkıt dikit travertenlerinde ana bileşenidir. Şekil 5.5' de görüldüğü gibi kristal sistemi trigonal olup, rombohedral yapıdadır.



a b

Şekil 5.5 a) Kalsit kristali b) Kalsitin kristal modeli (Anbar, 2006).

5.4 Kullanılan ESR Spektrometresi

Şekil 5.6' da bir ESR sisteminin blok diyagramı görülmektedir. Genel olarak bir ESR spektrometresi,

- Mikrodalga (MD) kaynağı
- Örnek kavitesi
- Kristal algıç
- Dalga kılavuzu
- Mikrodalga köprüsü

- Elektromıknatıs
- Modülasyon bobini
- Kaydedici

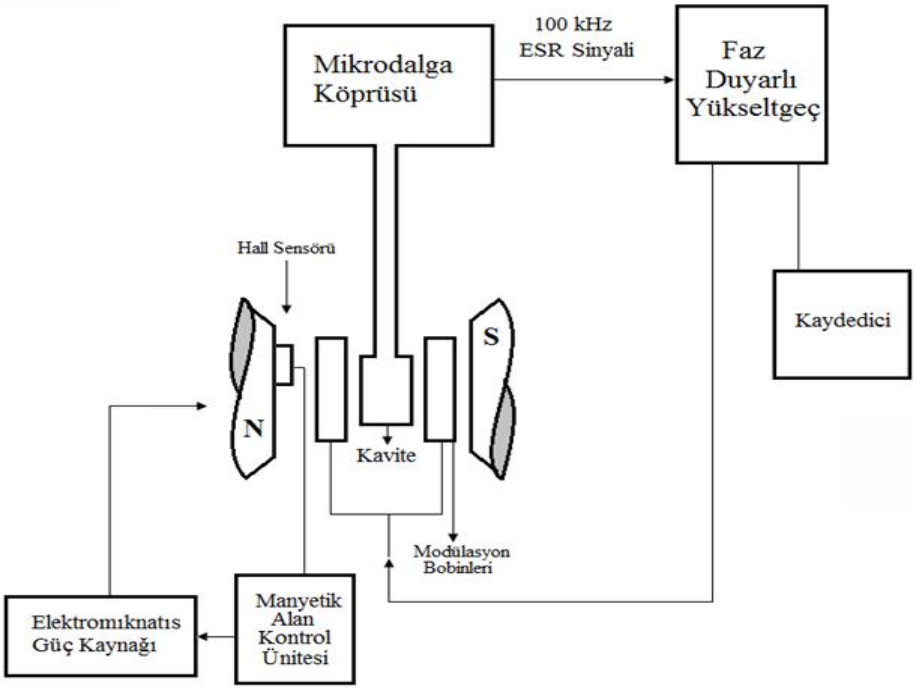
ünitelerinden oluşmaktadır. Sabit frekans, değişken genlik prensibine göre çalışan klaystron, mikrodalga kaynağıdır. İvmeli hareket yapan elektronların, elektromagnetik dalga yayması esasına göre çalışır. Kaynaktan üretilen mikrodalga, ESR spektrometresinde en önemli unsurlardan biri olan numune tutucuya (kavite) gönderilir. MD enerjisini örnek üzerine yoğunlaştırmak kavitenin görevidir. Kavite merkezinde magnetik alan maksimum değerini almaktadır. İris, kaviteyi mikrodalga kılavuzu ile klaystrona bağlayan bölüm olup, mikrodalga ve kavite arasındaki empedans uyumunu sağlar (Weber, 1998).

Elektromagnetik dalgaları, örnek içine ileten dalga kılavuzudur. Elektromıknatıs ise, düzgün ve kararlı magnetik alan üreten bobinlerden oluşur. Bobinlere akım verildiğinde akımla orantılı magnetik alan oluşur. Böylece, rezonans için gerekli olan magnetik alan elektromıknatıs ile oluşturulur.

ESR spektrometresinde örnekten yansıyan MD algılayıcıya gönderilir, algılayıcı mikrodalga gücünün doğru akıma dönüştürülmesini sağlar. Böylece, magnetik alan değiştirilip algılayıcıda akım gözlenirse, örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisi gözlemlenebilir (Apaydın, 1996).

Magnetik alan değiştirilip, rezonans koşulu sağlandığında, örnek tarafından soğrulan mikrodalga enerjisi artacak, mikrodalga gücünde azalma olacaktır. Magnetik alana karşı akım değerleri kaydedilerek, ESR spektrumu soğurma eğrisinin birinci türevi şeklinde çizdirilir (Apaydın, 1996).

Bu tez çalışmasında hazırlanan kabuk örneklerinin spektrumları, Şekil 5,7' deki Dokuz Eylül Üniversitesi ESR Laboratuarında bulunan Bruker e-scan model ESR spektrometresi ile alınmıştır. Dört farklı derinlikten alınan kabuk örneklerine ait ESR spektrumları için spektrometre çalışma parametreleri Tablo 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.6 X-bantda ESR spektrumunun blok diyagramı (Paksu, 2013).

Çalışmanın bu bölümünde, ESR spektrometresiyle incelenecek olan kabuk örneklerinden her ölçüm için, 150 mg toz örnek pyrex ESR tüplerine konularak oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Tüm örneklerin ESR ölçümleri normal laboratuar koşullarında (yaklaşık 21 $\pm 2^{o}$C) gerçekleştirilmiştir.

İncelenen kabuk örneklerinin soğurma spektrumunun birinci türevlerindeki çizgi genişliği (tarihlendirmede kullanılan sinyal genişliği), artan gama ışınım doz miktarına ve ısıtma sıcaklığına karşı değişmediğinden bu deneysel çalışma boyunca ışınlama ile oluşan paramagnetik merkezlerin oluşturduğu sinyalin tepeden tepeye yüksekliği ESR sinyal şiddeti olarak alınmış olup, birimi keyfi birimler (k.b.) cinsinden ifade edilmiştir.

Tablo 5.1 Kabuk örnekleri için ESR spektrometresinin çalışma parametreleri

Magnetik Alan	: 350 mT
Magnetik Alan Tarama Aralığı	: 12,0 mT
Modülasyon Alanı Genliği	: 0,2 mT
Modülasyon Alanı Frekansı	: 86 kHz
Tarama Zamanı	: 2,62 s
Zaman Değişmezi	: 5,12 ms
Mikrodalga Gücü	: 1 mW
Algıç Kazancı	: $3{,}17 \times 10^2$
Mikrodalga Frekansı	: 9,8 GHz

Şekil 5.7 Deneysel çalışmaların yapıldığı Bruker e-scan ESR spektromesi (DEÜ Fen Fakültesi Fizik Bölümü).

5.5 Örneklerin Işınlanması

Örneklerin ESR spektrometresi ile incelenebilmesi için paramagnetik özelliğe sahip olması gerekmektedir. İncelenen örnek paramagnetik değil ise çeşitli yöntemlerle paramagnetik özellik kazandırılabilir. Bu yöntemlerden biriside yüksek enerjili fotonlarla ya da parçacıklarla ışınlama işlemidir. Işınlama işlemi, örneklerin içindeki bazı atom grupları veya molekül parçalarının bağlarını kopararak bir bölgede tuzaklanmasına neden olur. Böylece incelenen örneklere paramagnetik

özellik kazandırılabilir. Fakat bazen kopan parçalar kısa sürede ısı, foton ve basınç gibi etkenlerle eski yerlerine dönerler veya birbirleri ile birleşerek paramagnetik özelliklerini kaybederler.

İncelenen kabuk örneklerinin doz ekleme yöntemi ile jeolojik doz değerlerinin hesaplanabilmesi için, örneklerin öncelikle laboratuar koşullarında ışınlanması gerekmektedir (Vichaidid, 2007; Engin 2010; Schellmann ve Radtke, 1997). Bu çalışmada dört farklı derinlikten alınan tüm kabuk örnekleri Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezindeki (İstanbul) doz hızı 0.69 kGy/saat olan ^{60}Co gama kaynağında ışınlanmıştır.

(8-9) m derinlikten sondajlama ile çıkarılan örnekler 0.001-8 kGy arasında 19 farklı gama doz değerinde ışınlanmıştır. (10-11) m derinlikten alınan kabuklar 0.001-2 kGy doz aralığında 15 farklı doz değerinde, (24-25), (25-26) m derinlikten alınan kabuk örnekleri ise, 0.001-2 kGy doz aralığında 16 farklı doz değerinde ışınlandı.

Işınlanan örnekler ve ışınlanmamış örneklerin her birinden 150 mg alınıp iç çapları 5 mm olan pyrex ESR tüplerine konularak Tablo 5.1' de belirtilen parametreler ile oda sıcaklığında ESR ölçümleri alınmıştır.

5.6 Doz Hızı Hesaplanması

İncelenen örneğin yaşını bulabilmek için öncelikle, örneğin oluşumundan (kristallenmesinden) günümüze kadar geçen süre içinde aldığı toplam çevresel doz değerinin (jeolojik dozun, JD) bulunması gerekmektedir. Bu çalışmada JD değerinin, doz ekleme yöntemi kullanılarak ne şekilde hesaplanacağı daha önceki bölümlerde anlatıldı. Sonraki basamak ise, hem örneğin hem de örneğin çıkarıldığı bölgedeki sedimentlerin içerisindeki ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarlarının belirlenmesiyle birlikte yıllık doz hızının hesaplanmasıdır. Yıllık doz ise iki ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlardan biri, örneğin kendi içerisinde eser miktarda bulunan ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K radyonüklitlerinden kaynaklanan iç doz, diğeri ise incelenen örneğin çevresindeki

toprak veya sedimentte bulunan yine aynı radyonüklitlerden ve kozmik ışınlardan kaynaklanan dış dozdur.

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada, ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları belirlendikten sonra elde edilen veriler ROSY adlı bilgisayar programında kullanılarak çalışılan örnekler için yıllık doz hızı ve jeolojik yaş değerleri belirlenmiştir. Bu program ile ilgili ayrıntılı bilgi literatürde mevcuttur (Rink, 1993; Brennan ve Rink, 1999).

Denklem (5.1)' de görüldüğü gibi yıllık doz hızı (Dt), iç doz hızı (Di) ile dış doz hızı (Dd) ve kozmik ışın dozu (Dkoz) olmak üzere üç bileşenin toplamından oluşmaktadır. Kozmik ışınlardan kaynaklanan doz hızı değeri dış doz hızına eklenir (Grün, 1989; Küçükuysal, 2010).

$$D_T = D_i + D_d + D_{koz} \qquad (5.1)$$

Bu tez kapsamında, Gediz Deltası istifinden dört farklı derinlikten alınan denizel kökenli kabuk örnekleri ile bunların çevrelerindeki sediment örnekleri içerisindeki uzun yarı ömürlü ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K radyoizotoplarının miktarları Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde bulunan İndüktif–Eşleşmiş- Plazma-Kütle- Spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir.

5.7 İndüktif– Eşleşmiş–Plazma–Kütle–Spektrometri (ICP-MS)

ICP-MS katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. ICP-MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı örneklerde 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. ICP-MS ile tek bir örnek içindeki yaklaşık 35 elementin analizi üç dakika kadar az bir sürede ölçülebilir.

ICP-MS, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, argon, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir yöntemdir. İncelenecek örnek, genel olarak bir solüsyon halinde örnek giriş sistemi aracılığıyla nebulizöre ve sprey odacığına sunulur. Burada yüksek hızlı argon akışı sayesinde örnek solüsyonu sisleştirilir. Sadece çok küçük damlacıklar argon plazmasına taşınır, diğerleri doğrudan atığa gider. İyon akışı atmosferik basınçtan örnekleyici (sampler) ve süzücü (skimmer) konlar aracılığıyla yüksek vakumlu bir ortama gider. Sonra iyon akımı iyon lensleri aracılığıyla quadrupola odaklanarak kütle filtresine yönlendirilir. İyonlar kütle spektrometrede kütle yük oranına göre ayrılıp, detektör tarafından ölçüm alınır (Schaltegger, 2015; Yamada, 2015).

Gediz Deltası istifinden dört farklı derinlikten toplanan kabuk ve sediment örneklerinin Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde ICP-MS yöntemi ile belirlenen ^{238}U,^{232}Th ve ^{40}K miktarları sırasıyla Tablo 5.2, Tablo 5.3, Tablo 5. 4 ve Tablo 5.5' te verilmiştir.

Tablo 5.2 (8-9) m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları

Örnek	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppm)	^{40}K (%)
Kabuk	18,40	0,80	0,34
Sediment	6,20	13,80	2,43

Tablo 5.3 (9-10) m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen 238U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları

Örnek	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppm)	^{40}K (%)
Kabuk	16,20	0,80	0,32
Sediment	7,10	13,20	2,90

Tablo 5.4 (24-25) m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen 238U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları

Örnek	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppm)	^{40}K (%)
Kabuk	31,2	1,0	0,17
Sediment	7,80	12,80	2,79

Tablo 5.5 (25-26) m derinlikten alınan kabuk ve bunların etrafını çevreleyen sediment içerisinde ICP-MS yöntemi ile ölçülen ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K miktarları

Örnek	^{238}U (ppm)	^{232}Th (ppm)	^{40}K (%)
Kabuk	19,90	0,80	0,15
Sediment	6,7	14	2,43

5.8 İç Doz Hızı Hesaplanması

İç doz hızı, örneklerin içindeki ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K radyonüklitlerinin miktarlarının belirlenmesi ve bunlardan salınan α, β ve γ ışınım katkılarının hesaplanmasıyla bulunabilir.

ESR ölçümlerinde α ışınlarının örnek içindeki etkisini belirlemek boyut etkisinden dolayı zordur. Bu çalışma da incelenen kabukların kalınlıkları yaklaşık olarak 0,5 mm' dir. α parçacıklarının menzili 0,5 mm değerinden çok daha küçük olduğundan örnek içinde tüm enerjisini kaybedebilir. Kayaç ortamlarına giricilikleri yaklaşık olarak 1-2 mm olan β ışınları da enerjilerinin bir kısmını kabuk örnek içinde kaybedebilecektir (Ikeya, 1993; Lyons ve Brennan, 1991). Kabuk örneklerinde iç doz hızı hesaplamalarında γ ışınlarının katkısı ihmal edilir. Sebebi ise γ ışınlarının menzillerinin kabukların kalınlıklarından çok büyük olmasıdır (Engin, 2006; Blackwell, 2010).

ICP-MS sonuçlarıyla elde edilen örnek ve sediment içindeki ^{238}U,^{232}Th ve ^{40}K miktarları belirlendikten sonra

$$D_{iç}=D_U+D_{Th}+D_K \qquad (5.2)$$

(5.2) eşitliği yardımı ile iç doz hızı hesaplanabilir. Burada Du ^{238}U radyonuiklidinin bozunması sonucunda oluşan toplam yıllık α, β ve γ ışınım dozunu, $D_{Th,}$ ^{232}Th radyonüiklidinin bozunması sonucunda oluşan toplam yıllık α, β ve γ ışınım dozunu ve Dk kozmik ışından kaynaklanan kozmik ışınım dozunu göstermektedir.

5.9 Dış Doz Hızı Hesaplanması

Dış doz hızı hesabı için yine benzer şekilde örneklerin çevresinden alınan sedimentlerdeki ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K radyoizotoplarının miktarlarının belirlenip, bunlardan salınan α, β ve γ ışınım katkılarının (5.3) bağıntısı yardımıyla hesaplanmasından elde edilebilir. Bu bağıntıda Du sediment içerisindeki ^{238}U radyonüklitlerinden salımlanan α, β ve γ ışınlarından kaynaklanan toplam doz hızını, D_{Th} ^{232}Th radyonüklidinin bozunması sonucunda oluşan toplam yıllık α, β ve γ ışınım dozunu ve Dk, kozmik ışından kaynaklanan kozmik ışınım dozunu göstermektedir.

Örnekler seyreltik asit çözeltisi ile yıkandıklarından, α parçacıklarının kabuk yüzeylerinde oluşturacakları paramagnetik merkezler kaybolacaktır. Bu nedenle kabuk örneklerinde α ışınlarından dış doz hızına gelebilecek katkı ihmal edilebilir. Kabuk örneklerinin kalınlığı ile β ve γ ışınlarının kabuklarda erişebilecekleri uzaklık değerleri göz önüne alındığında beta ve gama ışınlarının dış doz hızına katkıları ihmal edilemez (Engin, 2006).

$$D_{dış} = D_U + D_{Th} + D_K \qquad (5.3)$$

5.10 Kozmik Doz Hızı Hesaplanması

Doğal radyasyonun bir kısmına kozmik ışınlar neden olmaktadır. Bu ışınların büyük bir kısmı dünya atmosferinde soğurularak tutulur ve küçük bir kısmı yeryüzüne ulaşır. Kozmik ışınlardan kaynaklanıp, uzaydan ulaşan bu radyasyon çok az iyonize edici özelliğe sahiptir. Atmosfere nüfuz eden bu ışınlar, çeşitli reaksiyonlara uğrarlar ve atmosfer tarafından azar azar soğurulurlar. Bu nedenle; yükseklik azaldıkça, doz miktarı da azalır. Atmosfere giren kozmik ışınların miktarı

yeryüzünün magnetik alanından da etkilenir. Kutup yakınlarına ekvatora oranla daha fazla kozmik ışın gelir.

Kozmik ışın doz hızı, deniz seviyesinde yaklaşık olarak 0.28mGy/ yıl olup, deniz seviyesinden yükseklik artıkça kozmik ışın doz hızı deniz seviyesinden olan yüksekliğe ve örneklerin bulundukları yerin enlem ve boylam durumlarına göre değişim göstermektedir (Grün,1989; Deely, 2011; Prescott ve Hulton, 1988). Tez kapsamında Gediz Deltasından toplanan kabuk örnekleri deniz seviyesinden alındıkları için bu çalışmada yıllık kozmik ışın dozunun $D_{koz=}$0,28 mGy/yıl olduğu varsayılmıştır. Böylece toplam jeolojik doz (JD) ve toplam yıllık doz değerleri hesaplandıktan sonra, örneklerin ESR yaşı (3.1) eşitliğinden bulunabilir.

5.11 Örnekler İçin Nem Tayini

Bu bölümde Gediz Deltası' ndan alınan doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örnekleri ve sedimentlerin günümüzdeki nem miktarları laboratuarımızdaki nem tayin cihazı ile belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler Tablo5.6 ve Tablo5.7' de verilmiştir.

Kabuk ve sediment örnekleri için hesaplanan nem yüzdeleri ROSY bilgisyar programında veri olarak girilerek doz hızı ve yaş tayini hesaplamalarında kullanılmıştır.

Tablo 5.6 Gediz Deltası' ndan farklı derinliklerden alınan kabuk örnekleri için güncel nem miktarları

Kabuk örneği (alındığı derinliğe göre)	Nem miktarı (%)
(8-9) m derinlikten	3,28
(10-11) m derinlikten	3,61
(24-25) m derinlikten	3,59
(25-26) m derinlikten	3,01

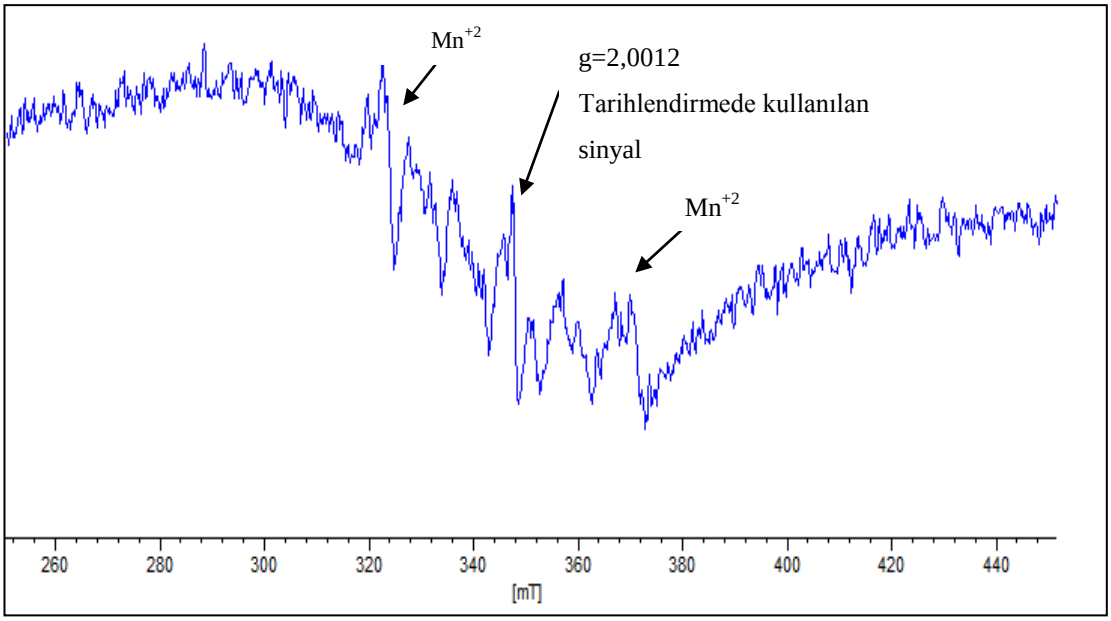
Tablo 5.7 Gediz Deltası' ndan farklı derinliklerden alınan sediment örnekleri için güncel nem miktarları

Sediment örneği (alındığı derinliğe göre)	Nem miktarı (%)
(8-9) m derinlikten	7,92
(10-11) m derinlikten	8,62
(24-25) m derinlikten	8,98
(25-26) m derinlikten	8,60

BÖLÜM ALTI
DENEYSEL BULGULAR

6.1 Doğal (Işınlanmamış) ve Işınlanmış Kabuk Örneklerinin ESR Spektrumları

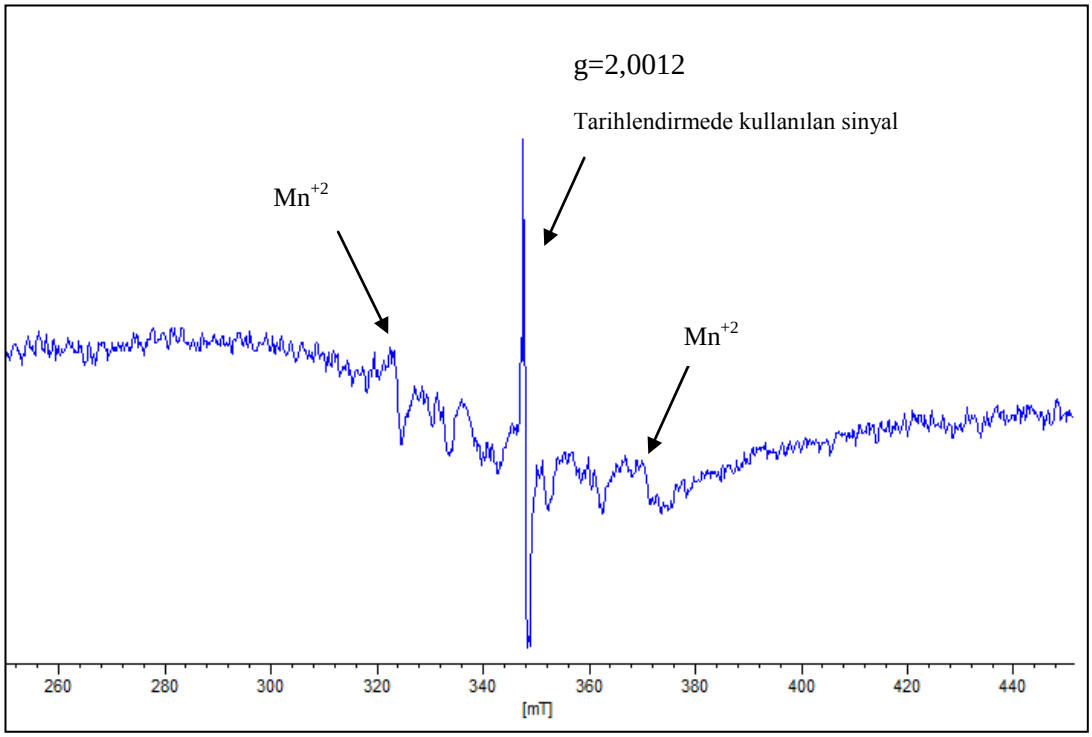
Çalışmanın bu bölümünde Gediz Deltası çevresinden (8-9), (10-11), (24-25), (25-26) m derinliklerden sondajlama ile alınan doğal (laboratuarda ışınlanmamış) ve gama radyasyonu ile ışınlanmış denizel kabuk örneklerinin her birinden 150 mg toz örnek alınıp, pyrex ESR tüplerine yerleştirildi ve oda sıcaklığında havaya açık olarak ESR spektrumları alındı. Yüzeyden itibaren (8-9)m derinlikten alınan doğal kabuk örneklerinde gama ışınlaması ile oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyallerini inceleyebilmek için, spektrumlar öncelikle 200mT gibi geniş bir magnetik alan tarama aralığında alındı. Bu koşullarda elde edilen ESR spektrumu Şekil 6.1' de verilmiştir.



Şekil 6.1 (8-9) m derinlikten alınan doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örneklerinin 200 mT magnetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığında ESR spektrumu.

Şekil 6.1' de görüldüğü gibi ESR spektrumunun temelde, kalsit minerali kristal örgüsünde safsızlık olarak bulunan, Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan altı tane ikili spektrum çizgisi ile bu çizgilerin orta bölgesinde bulunan ve spektroskopik yarılma

çarpanı g=2,0012 olan diğer bir çizgiden oluştuğu görülmektedir. Bilindiği gibi Mn^{+2} iyonunun çekirdek spini I=5/2' dir. Mn^{+2} iyonunun çekirdek spininin çevresindeki çiftlenimsiz elektronların spinleri ile etkileşmesi sonucu, enerji düzeylerinde oluşan aşırı ince yapı yarılmaları sonucunda, altı çizgili bir ESR spektrumunun oluştuğu görülmektedir (2I+1). Benzer spektrumlar diğer doğal kalsit örneklerin ESR spektrumlarında da gözlenmiştir (Kikuchi ve Matarrese, 1960; Low ve Zeira, 1972; Kripal ve Singh, 2006). Spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan ESR sinyali doğal kabuk örneklerinin çevresel ışınım dozu ile ışınlanması sonucunda oluşan serbest radikallerden kaynaklanmaktadır. Yapay olarak 500Gy ışınlanmış kabuk örneklerinin de yine aynı spektrometre koşullarında ve 200mT gibi geniş bir magnetik alan tarama aralığında çizdirilen ESR spektrumu Şekil 6.2' de verilmiştir.



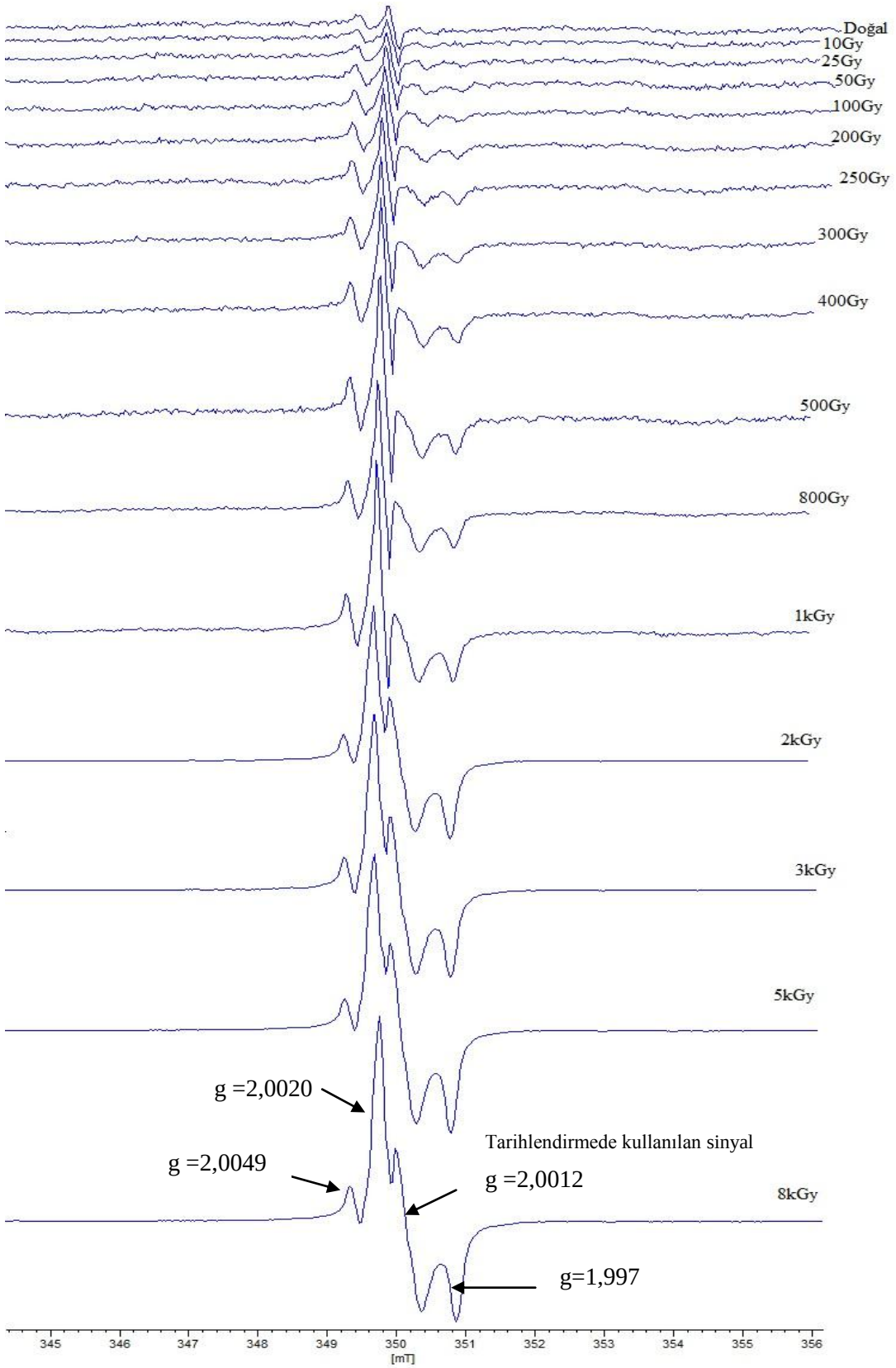
Şekil 6.2 (8-9) m derinlikten sondajlama ile alınan ve 500Gy ışınlanmış kabuk örneğinin 200 mT magnetik alan tarama aralığında oda sıcaklığında ESR spektrumu.

Spektrumda görüldüğü gibi, gama ışınlamasıyla spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan ve serbest radikallerden kaynaklanan sinyalin şiddeti artmış, fakat Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan sinyallerin şiddetlerinde doza bağlı dikkate değer bir değişme gözlenmemiştir. Literatürde, gama ışınlaması ile kalsit veya aragonit

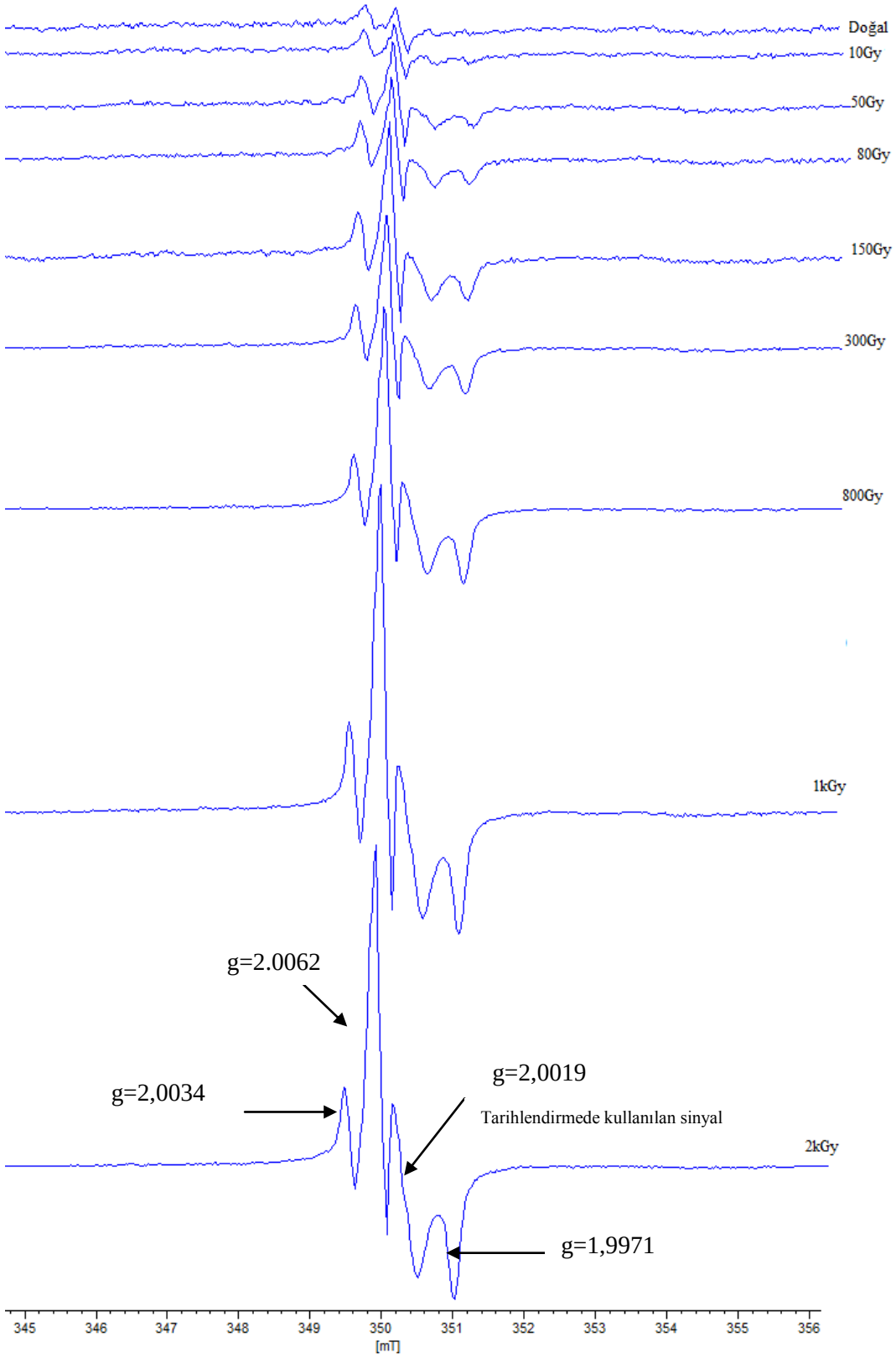
formundaki doğal karbonatlarda spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 bölgesinde CO_2^-, CO_3^-, CO_3^{-3} türündeki karbonat serbest radikalleri ile safsızlık kaynaklı SO_3^- ve SO_2^- türündeki serbest radikallerin oluşabildiği belirtilmiştir (Serway ve Marshall, 1967; Ikeya,1975; 1973; Ikeya, 1993;Engin, 2005; 2011). Burada CO_3^{-3} ve CO_2^- türündeki karbonat radikallerine ait spektroskopik yarılma çarpanı değerleri (2,0031-1,9973) aralığında olurken, CO_3^- türündeki serbest radikallerin spektroskopik yarılma çarpanı değerleri ise (2,0194-2,0055) değerleri arasındadır (Ikeya, 1993). Safsızlık atomlarından kaynaklanan SO_3^- türündeki serbest radikaller için spektroskopik yarılma çarpanı değeri (2,0036-2,0021) aralığında olurken, SO_2^- iyonları için (2,0092-2,0022) aralığında olmaktadır (Ikeya, 1993). Gama ışınlaması ile kalsit ($CaCO_3$) kristalindeki atomlardan koparılan elektronların kristal örgüdeki CO_3^{-2} iyonları tarafından tuzaklanması ile CO_3^{-3} türündeki elektron tuzak merkezleri oluşur. Işınlama ile CO_3^{-2} iyonundan bir elektronun ayrılması ile CO_3^- türünde hol tuzak merkezleri oluşabileceği gibi, CO_3^{-2} iyonundan bir oksijen atomunun ayrılması ile onun yerine bir serbest elektronun tuzaklanması sonucunda CO_2^- türünde elektron tuzak merkezleri de oluşabilmektedir (Ikeya, 1993).

(8-9), (10-11), (24-25), (25-26) m derinliklerden alınan toz kabuk örneklerinde, ışınlama ile oluşan serbest radikal sinyallerini daha ayrıntılı olarak incelemek ve gama radyasyon dozu ile değişimlerini incelemek amacıyla ESR spektrumları 12mT magnetik alan tarama aralığında çizdirildi. (8-9)m derinlikten alınan kabuk örneklerinin doğal ve yapay olarak ışınlanan örnekleri için oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları Şekil 6.3' de verilmiştir. Benzer biçimde (10-11), (24-25), (25-26)m derinliklerden sondajlama yöntemi ile alınan örnekler için doğal (laboratuarda ışınlanmamış) ve yapay olarak ışınlanmış olanlarının oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları da sırasıyla Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6' da verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi ışınlama ile kabuk örneklerinde oluşan serbest radikal sinyalleri bu koşullarda daha detaylı olarak görülebilmektedir. Her derinlikten alınan örnek için elde edilen ESR spektrumlarındaki sinyaller ile bu sinyallere karşılık gelen spektroskopik yarılma çarpanı değerleri Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6' da gösterilmiştir. Elde edilen spektrumlardan görülebileceği gibi sadece (8-9) m den alınmış örneklere ait g=2,0049 ESR sinyali, (10-11) m den

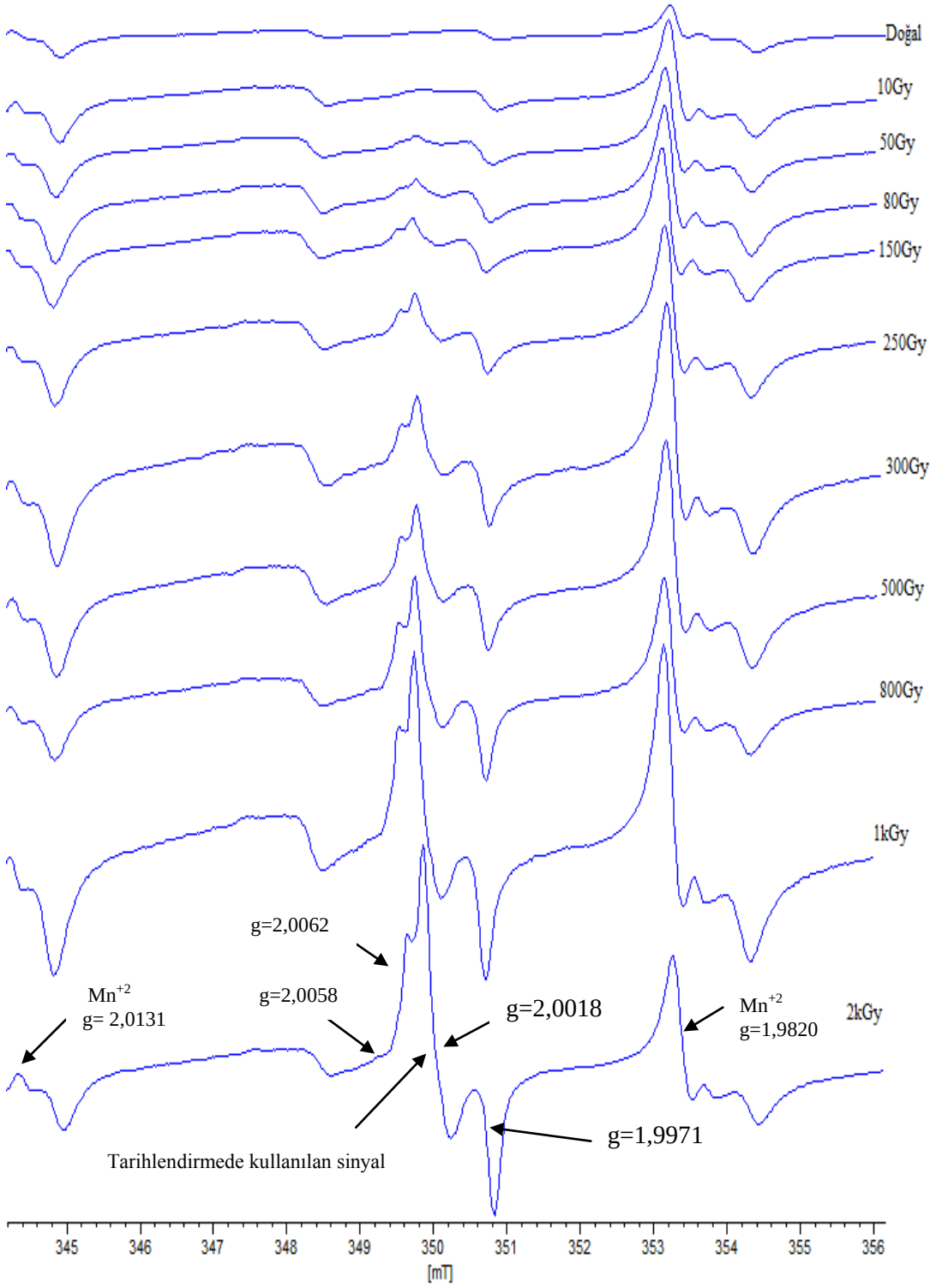
alınmış örnekler için g=2,0062, (24-25)m den alınmış örnekler için g=2,0062 ve (25-26) m den alınmış örnekler için de g=2,0058'deki ESR sinyallerine ait şiddet değerlerinin gama ışınım dozu ile dikkate değer bir artış göstermediği buna karşılık diğer ESR sinyallerine ait şiddet değerlerinin tüm örneklerde artan gama ışınlama dozu ile dikkate değer bir biçimde arttığı gözlendi. Farklı derinliklerden alınan her kabuk örneği için ESR sinyallerinin tümünün g değerleri ve çizgi genişliği değerleri çalışılan gama dozu aralığında sabit kalmıştır.



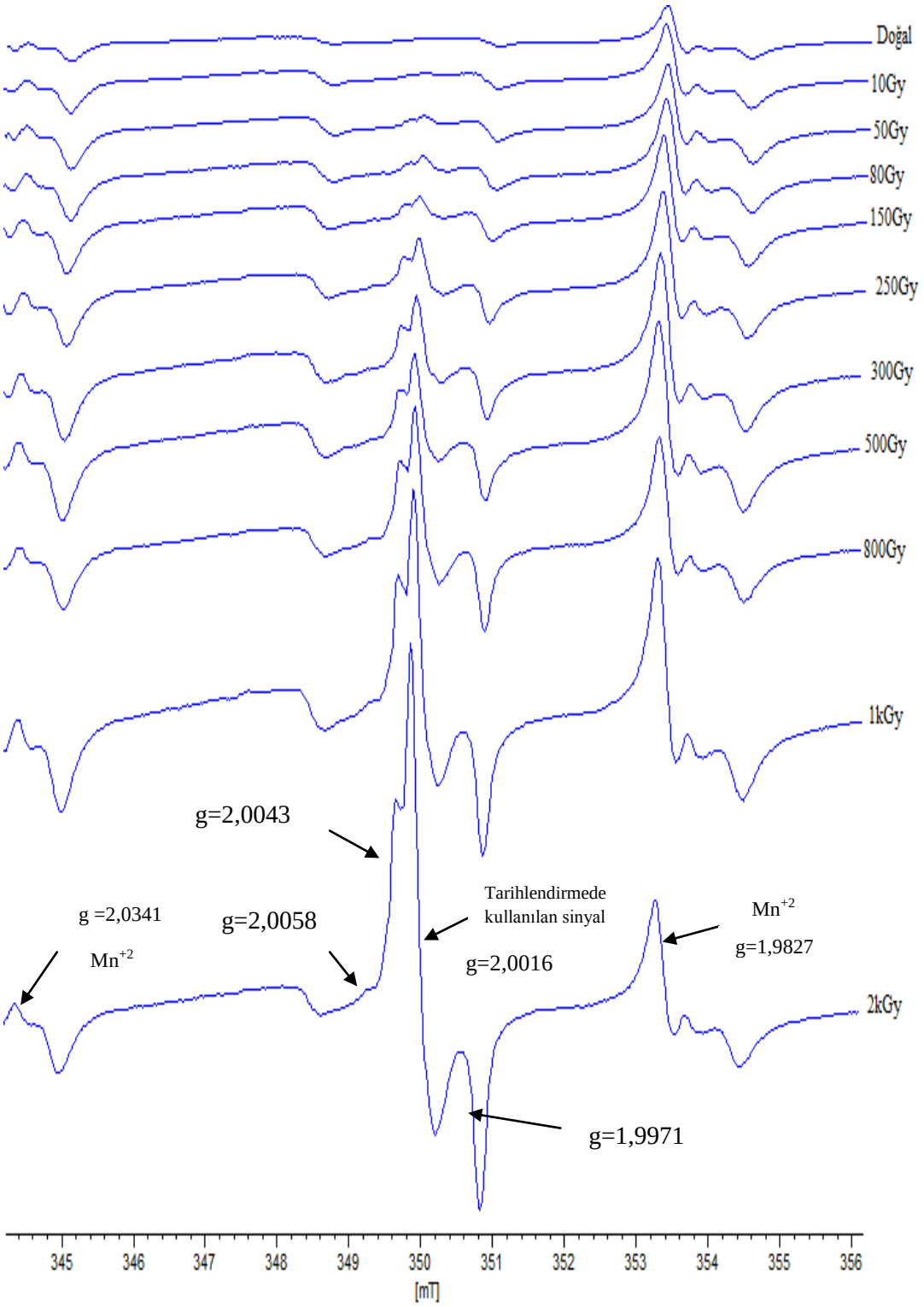
Şekil 6.3 (8-9) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12 mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları



Şekil 6.4 (10-11) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12 mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları.



Şekil 6.5 (24-25) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12 mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları.



Şekil 6.6 (25-26) m derinlikten sondajlama ile alınan denizel kabuk örneklerinin 12mT magnetik alan tarama aralığında çizdirilen oda sıcaklığı ESR spektrumları.

Bu çalışmada, kabuk örneklerinin ESR spektroskopisi ile jeolojik oluşum yaşlarını belirlemek için spektroskopik yarılma çarpanı (8-9) m için g=2,0012, (10-11) m için g=2,0019, (24-25) m için g=2,0018 ve (25-26) m için de g=2,0016 olan sinyal bileşenleri seçilip bu sinyal bileşenlerinin ısıl kararlılıkları, sönüm kinetikleri ve radyasyona karşı duyarlılıkları incelenerek tarihlendirmede kullanılıp kullanılmayacaklarına karar verildi. Her dört derinlikten alınan örnekler için ESR tekniği ile tarihlendirmede kullanılabilirliği araştırılmak üzere seçilen yukarıdaki sinyaller karbonat örneklerinde gama ışınlaması sonucunda oluşan ortorombik simetrili CO_2^- türündeki serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyallerinin bir bileşenine karşılık gelmektedir (Ikeya, 1993; Engin, 2010). Aynı tür serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyalleri diğer doğal kalsit örneklerinin ESR tekniği ile tarihlendirilmesinde de kullanılmıştır (Engin 2010; Ikeya, 1993). CO_2^- türündeki paramagnetik merkezlerdeki çekirdek spin kuantum sayıları sıfırdan olan ^{13}C (I=1/2) ve ^{17}O (I=5/2) izotoplarının doğadaki bolluk oranları sırası ile %1,1 ve % 0,037 iken çekirdek spin kuantum sayıları sıfır olan ^{12}C ve ^{16}O atomlarının bolluk oranları ise yaklaşık olarak %99 civarındadır. Bu nedenle ESR spektrumlarında CO_2^- türündeki serbest radikallerde tuzaklanmış olan çiftlenimsiz elektronların çekirdek spini ile etkileşmesinden kaynaklanan bir aşırı ince yapı yarılması gözlenmesi olası değildir. Yine Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 dikkatle incelendiğinde tarihlendirme çalışmalarında kullanılması öngörülen ve g değerleri yukarıda belirtilen ESR sinyallerinin şiddet değerlerinin artan gama ışınım dozu ile artma gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu durum ESR tekniği ile örneklerin tarihlendirilebilmesi için sinyallerin sağlaması gereken en önemli koşullardan birisidir. Buna karşın yukarıda bahsedilen Şekil (6.3-6.6) şekillerin her birinde düşük ve yüksek magnetik alan değerlerinde bulunan ve Mn^{+2} iyonlarından kaynaklandığı düşünülen sinyallerin şiddetlerinde artan ışınım dozu ile herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

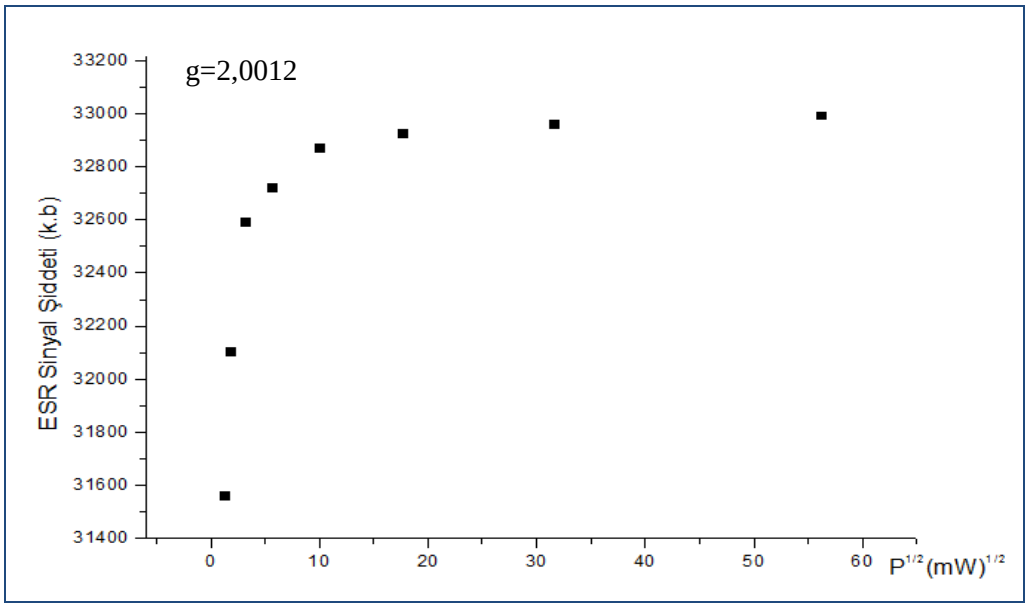
6.2 Güç Çalışması ve Sinyal Doyumu

ESR sinyal şiddeti, mikrodalga gücünün karekökü ile orantılı olarak artar (Poole, 1967). Bu artış ESR sinyal şiddetinin doyum değerine ulaşmasına kadar devam eder. ESR tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarda sinyallerin mikrodalga gücü ile

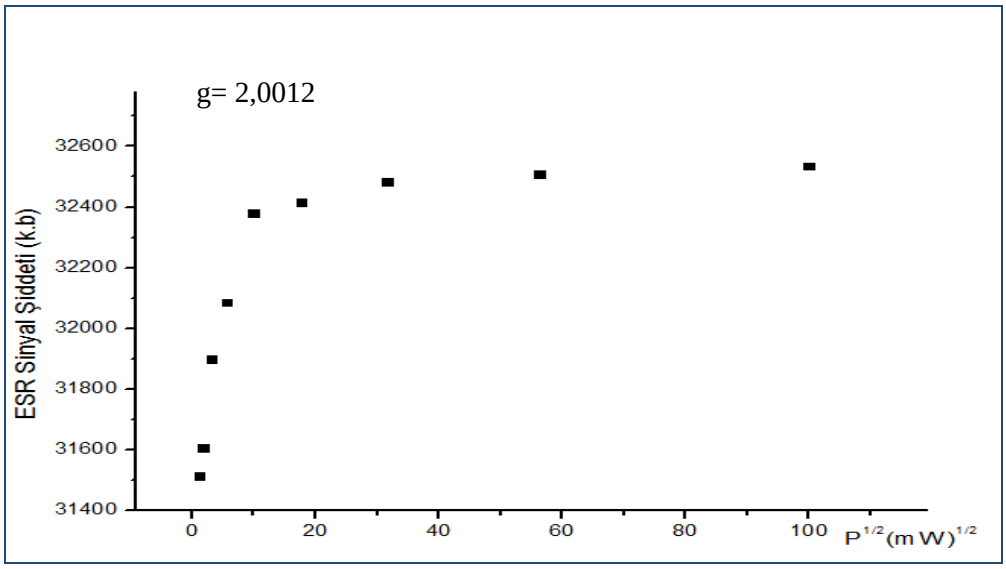
doyuma ulaştıkları güç değerlerinden uzak güç değerlerinde çalışılması gerekmektedir (Wertz ve Bolton, 1972).

Çalışmanın bu bölümünde, toz kabuk örneklerinde mikrodalga güç değerlerini değiştirerek, bu değerlerin karekökü ile orantılı bir şekilde ESR sinyal şiddetlerin değişimi incelendi ve sinyalin hangi güç değerlerinde doyuma ulaştığı belirlendi. Böylece tarihlendirme çalışmasında kullanılacak ESR sinyali için en uygun mikrodalga güç değeri belirlendi.

Bu deneylerde (8-9) m derinlikten alınan doğal ve 500Gy ışınlanmış kabuk örneklerinin farklı mikrodalga güç değerlerinde göre ESR spektrumları alınmıştır. Belirtilen örnekler için mikrodalga gücünün karekköküne karşı, spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan ESR sinyaline ait şiddet değerlerinin değişimi sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.8' de gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi aynı derinlikten (8-9 m) alınan 500Gy ışınlanmış ve doğal kabuk örneklerinin g=2,0012' deki ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı davranışı oldukça benzerdir. Hem doğal hem de 500Gy ışınlanmış örnekteki serbest radikal ESR sinyalinin (g=2,0012) yaklaşık olarak 100 mW mikrodalga güç değerlerinde doyuma ulaştığı gözlendi. Bu durum doğal ve ışınlanmış örneklerdeki serbest radikallerin aynı orijinli (kökenli) olduğunu göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen yukarıdaki doyum eğrileri dikkate alındığında çalışmalarda 1mW mikrodalga güç değerinin kullanılması ile doyum bölgesinden uzakta kalınabileceği görüldüğünden, çalışma boyunca ESR ölçümlerinde 1 mW mikrodalga gücü değeri kullanılmıştır.



Şekil 6.7 (8-9) m derinlikten alınan doğal kabuk örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2, 0012 olan ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişimi.



Şekil 6.8 (8-9) m derinlikten alınan 500Gy ışınlanmış kabuk örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan ESR sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişimi.

6.3 Serbest Radikallerin Isıl Kararlılığının Bulunması

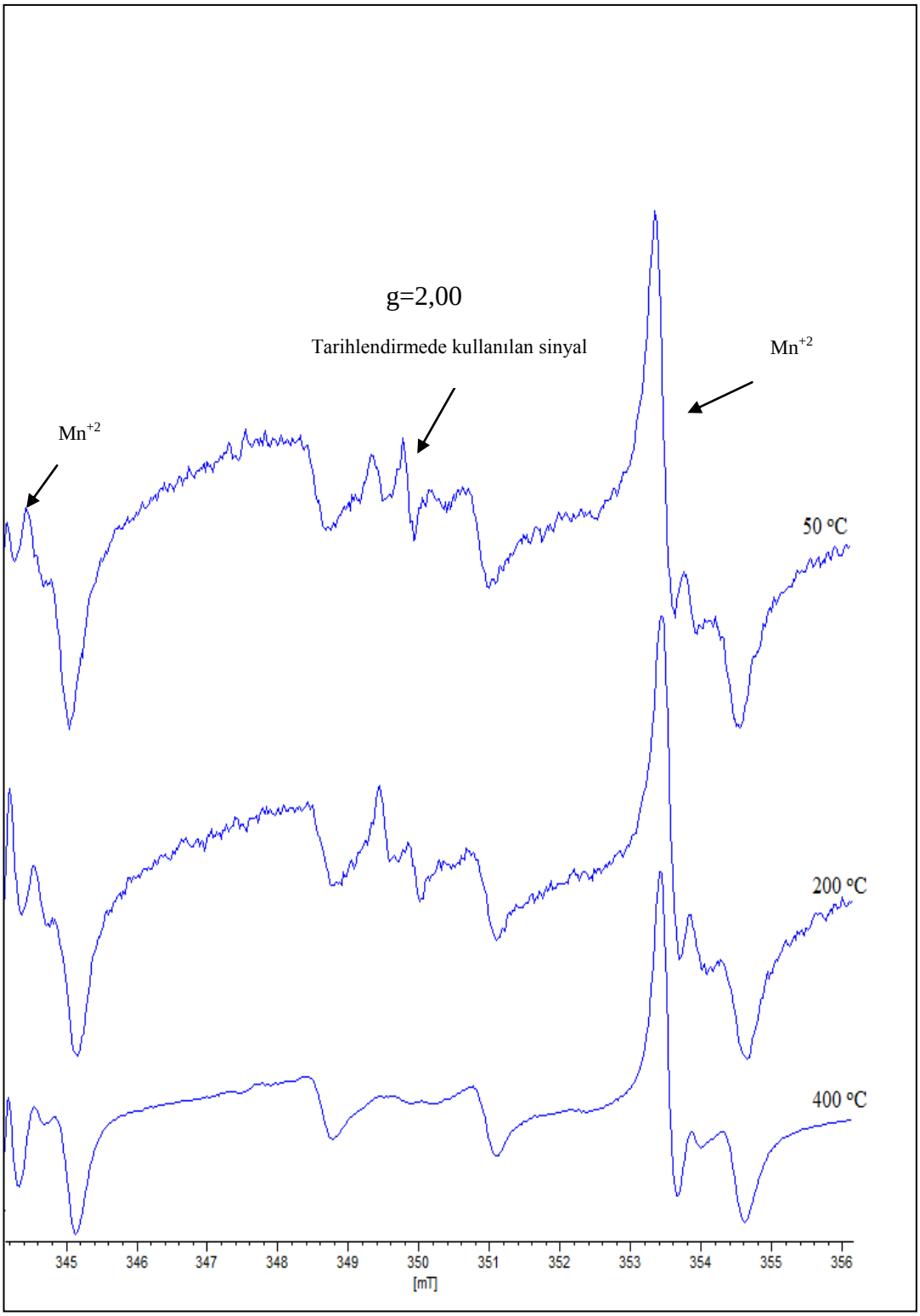
Bu bölümde, doğal (laboratuarda ışınlanmamış) ve 400Gy ışınlanmış kabuk örneklerinde radyasyon sonucunda oluşan serbest radikallerin ESR sinyallerinin ısıl

ömrünü belirlemek için izokronal (eş süreli ısıtma) ve kinetik çalışma (eş ısıl) deneyleri yapılmıştır.

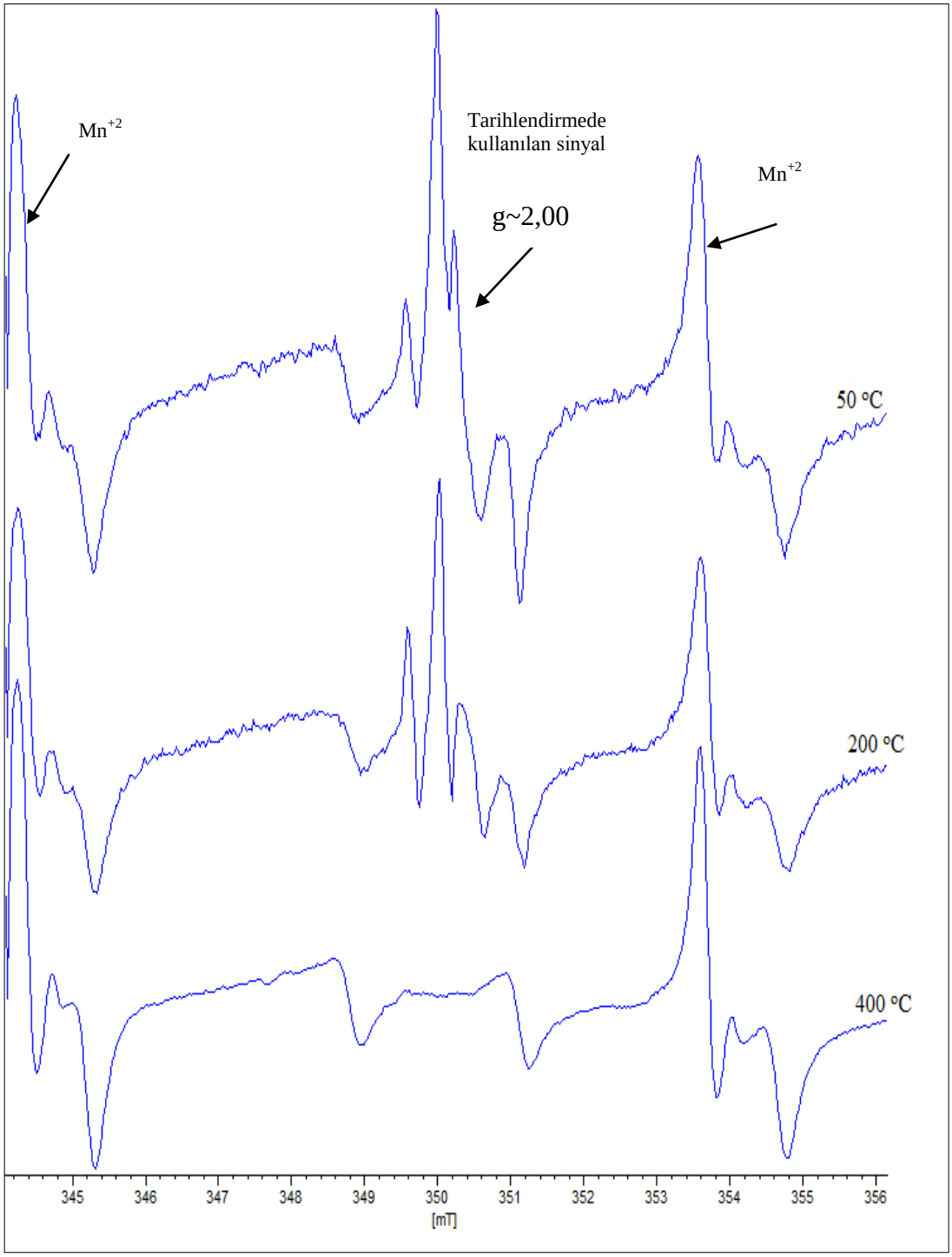
6.3.1 İzokronal (Eş Süreli) Isıtma Çalışmaları

Deneysel çalışmanın bu aşamasında, doğal ve 400Gy ışınlanmış kabuk örneklerinde sabit ısıtma süresinde, ısıtma sıcaklığına bağlı olarak örnek içerisindeki paramagnetik merkezlerin (serbest radikallerin) sayısının ya da diğer bir deyişle ESR sinyal şiddetinin değişimleri incelenmiştir. Doğal ve 400Gy gama dozu almış kabuk örnekleri oda sıcaklığından itibaren 400°C' ye kadar 50°C' lik adımlarla arttırılan sıcaklık değerlerinde 15 dk süreyle ısıtılıp ardından oda sıcaklığında termik dengeye gelinceye kadar soğutulmuş ve oda sıcaklığında ESR spektrumları çizdirilmiştir. Tüm örneklerin ısıtma işlemi Nabertherm B180 markalı yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde ısıtılan örnekler için çizdirilen ESR spektrumları Şekil 6.9 ve Şekil 6.10' da verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 civarında (g=2,0012-2,0019) olan ve örneklerin tarihlendirilmesinde kullanılacak olan sinyallerin şiddet değerlerinin artan ısıtma sıcaklığı ile azaldığı ve örneklerin 400°C de 15dk süre ile ısıtılmasından sonra tamamen sıfırlandıkları gözlendi. Artan sıcaklık değerlerine karşı doğal ve 400Gy ışınlanan kabuk örneklerinde spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 bölgesindeki serbest radikal ESR sinyal şiddetlerinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimleri Şekil 6.11 ve Şekil 6.12' de verilmiştir.

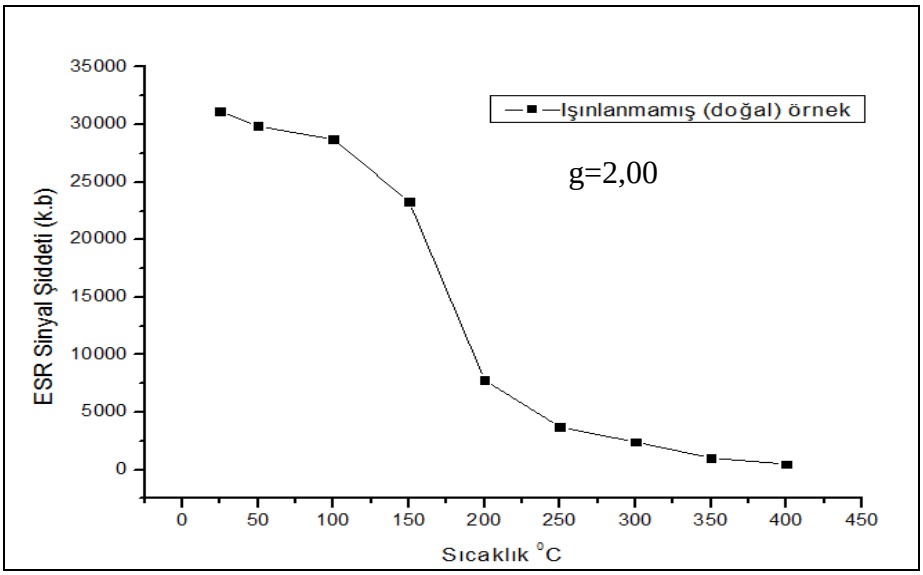
Hem doğal hem de ışınlanmış örnekler için g=2,00 sinyal şiddetlerinin 100°C' den itibaren dikkate değer biçimde azalmaya başladığı ve bu azalmanın 250°C' ye kadar hızlı bir biçimde devam ettiği ve 250°C' nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde azalmanın çok daha yavaş biçimde gerçekleştiği ve 400°C' de de sinyallerin tamamen sıfırlandığı görüldü. Doğal ve 400Gy ışınlanmış örneklerin her ikisinde, spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 olan ESR sinyallerinin ancak 400°C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde sıfırlanmış olması bu sinyallerin ısıl kararlılıklarının oldukça yüksek olduğunu ve örneklerin ESR tekniği ile tarihlendirilmesi işleminde bu sinyallerin kullanılabileceğini göstermektedir.



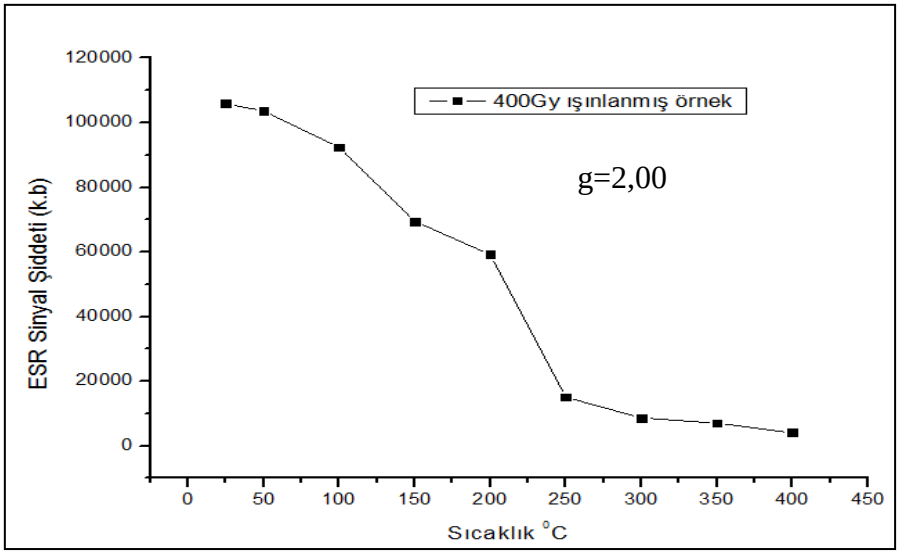
Şekil 6.9 Doğal kabuk örneğinin artan sıcaklığa bağlı ESR sinyallerindeki değişim.



Şekil 6.10 400Gy ışınlanmış kabuk örneğinin artan sıcaklığa bağlı ESR sinyallerindeki değişim.



Şekil 6.11 Doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ve tarihlendirme işleminde kullanılan ESR sinyal şiddetinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimi. Isıtma süresi 15dk.



Şekil 6.12 400Gy ışınlanmış kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ve tarihlendirme işleminde kullanılan ESR sinyal şiddetinin ısıtma sıcaklığına bağlı değişimi. Isıtma süresi 15dk.

.

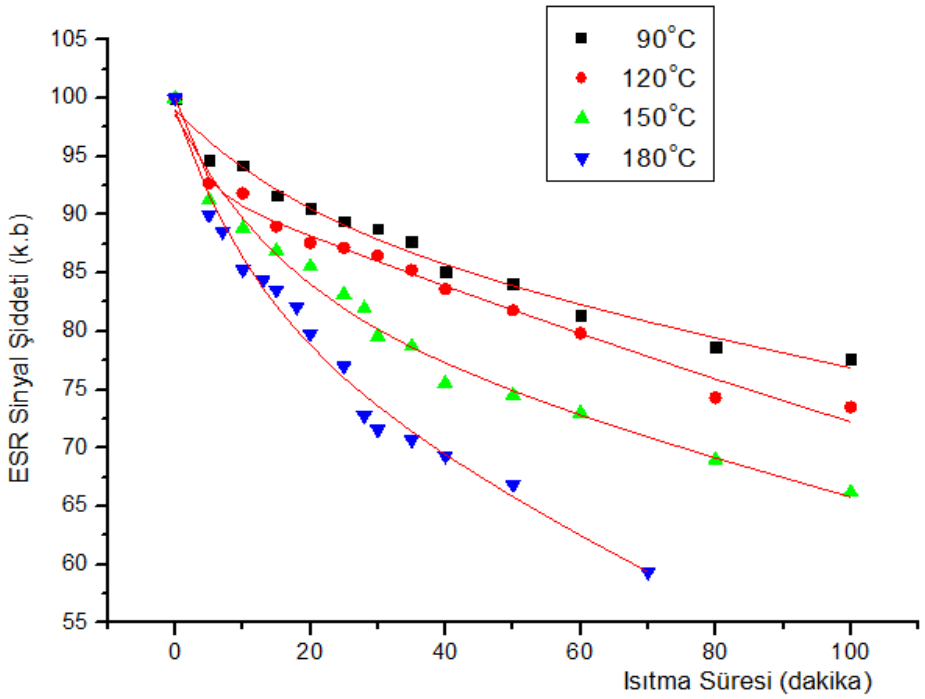
6.3.2 Kinetik (Eş Isıl Isıtma) Çalışmaları

Deneysel çalışmanın bu bölümünde örnekler için ısıtma sıcaklığı sabit tutularak, değişken ısıtma zamanlarında, paramagnetik merkezlerin sönüm kinetiği incelenmiştir. Öncelikle, 400Gy ışınlanmış ve ışınlanmamış doğal kabuk örnekleri için, bir önceki aşamada gerçekleştirilen izokronal ısıtma çalışmaları sonuçlarından elde edilen Şekil 6.11 ve Şekil 6.12' deki grafikler kullanılarak artan sıcaklık değerlerine karşı ESR sinyal şiddetlerinde belirgin azalmaların olduğu bölgelerden dört farklı ısıtma sıcaklığı seçilmiştir. Doğal ve 400Gy ışınlanmış örnek için spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ve tarihlendirme işleminde kullanılacak olan ESR sinyali için ısıtılma sıcaklıkları 90°C, 120°C, 150°C ve 180°C olarak seçilmiştir. Toz halindeki doğal kabuk örneklerinden 94 mg, 400Gy ışınlanmış kabuk örneklerinden 150 mg alınıp, belirlenen dört farklı sıcaklık değerlerinin tümünde 5-100 dk süreleri arasında ısıtılmıştır. Daha sonra, ısıtılan kabuk örnekleri oda sıcaklığında termik dengeye ulaşana kadar soğumaya bırakılmış ve aynı koşullarda oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Işınlanmış ve doğal kabuk örneklerinin, her bir sıcaklık değerindeki ESR sinyal şiddetlerinin, ısıtılma süresine göre değişimleri Şekil 6.13 ve Şekil 6.14' de gösterilmiştir. Şekillere göre hem doğal ve hem de ışınlanmış örneklerde sabit sıcaklıklarda, ısıtılma süresini arttırdıkça ESR sinyal şiddetlerinin eğrisel olarak azaldığı gözlenmektedir. Eğrisel olarak azalan bu eğrilere izoterm adı verilir. ESR sinyal şiddetlerindeki bu azalmaları en iyi şekilde karakterize edebilecek matematiksel fonksiyonu belirlemek amacı ile değişik fonksiyonlar denenerek deneysel noktalarla en iyi şekilde uyuşabilecek matematiksel fonksiyon bilgisayar fit programı ile belirlenmeye çalışıldı. ESR sinyal şiddetlerinde sabit sıcaklıklarda ısıtılma sürelerine bağlı olan azalmaların en iyi şekilde (6.1) eşitliği ile verilen iki tane birinci dereceden sönüm kinetiğine uyan fonksiyonun toplamı biçimde olduğu belirlendi.

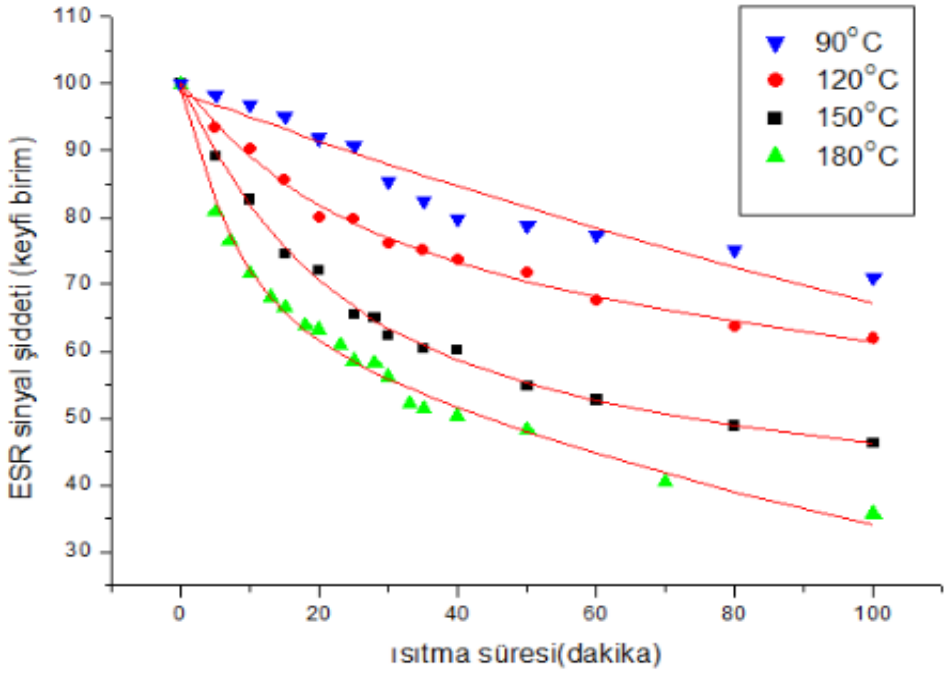
$$Y = a\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{k1t}}\right) + b\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{k2t}}\right) \qquad (6.1)$$

Bu ifadede Y, ESR sinyal şiddeti değerini a ve b sabit parametreleri k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerini, t örneklerin sabit sıcaklıkta ısıtılma süresini göstermektedir.

Deneysel ölçülen verilerin, (6.1) fonksiyonu ile fit edilmesinden elde edilen $k_1$ve k_2 reaksiyon hız sabiti değerleri bize doğal ve 400Gy ışınlanmış kabuk örnekleri için incelediğimiz ESR tarihlendirme sinyalinin, reaksiyon hız sabiti farklı (sönüm hızı farklı) olan iki serbest radikale ait sinyallerin birleşiminden ibaret olduğu söylenebilir. Bu durum sabit sıcaklıkta zamana bağlı serbest radikal sönümlerinin reaksiyon hızları farklı olan iki ayrı basamakta yürüdüğünü de göstermektedir. Yukarıdaki (6.1) denklemindeki a+b ifadesi ısıl işlemden geçirilmemiş örnekler için (t=0 anındaki) iki ayrı serbest radikalden kaynaklanan ESR sinyallerinin şiddetlerinin toplamını gösterir. Diğer bir deyişle, a ve b parametreleri sırasıyla ısıl işlem görmemiş örneklerde birinci ve ikinci serbest radikalden kaynaklanan ESR sinyal şiddeti değerlerini göstermektedir. Tarihlendirme sinyalinde örtüşen bu iki sinyal bileşeninden birisinin izotropik CO_2^- radikalinden (g=2,0007 olan ve serbestçe dönen CO_2^- molekülü) kaynaklanan bileşen ile diğerinin anizotropik CO_2^- radikaline (g_{xx}=2,0016, g_{yy}=2,0032, g_{zz}=1,9973) ait ESR sinyal bileşenlerinden birisi olduğu düşünülmektedir (Ikeya, 1993; Engin, 2010).



Şekil 6.13 Doğal (laboratuarda ışınlanmamış) kabuk örneğinin dört farklı sıcaklıkta spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyaline ait şiddet değerlerinin sabit sıcaklıkta ısıtma zamanına bağlı değişimleri



Şekil 6.14 400Gy ışınlanmış kabuk örneğinin dört farklı sıcaklıkta spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyaline ait şiddet değerlerinin sabit sıcaklıkta ısıtma zamanına bağlı değişimleri

6.3.3 Serbest Radikallerin Isıl Ömrünün Hesaplanması

Doğal ve 400Gy ışınlanan kabuk örneklerinin, farklı sıcaklık değerindeki ESR sinyal şiddetlerinin ısıtılan süreye bağlı çizilen Şekil 6.13 ve Şekil 6.14 grafiklerinin (6.1)'deki eşitlik ile fit edilmesinden hız sabitleri k_1 ve k_2 elde edilir. Bu çalışma kapsamında, hem doğal hem de ışınlanmış örnekler için, eş süreli ısıtma deneyleri sonucunda belirlenen, dört farklı sıcaklık değerleri için dört adet k_1 ve dört adet k_2 değeri belirlendi. Yukarıdaki fit sonuçlarından belirlenen reaksiyon hız sabiti (k) değerleri ile sıcaklık arasındaki ilişki,

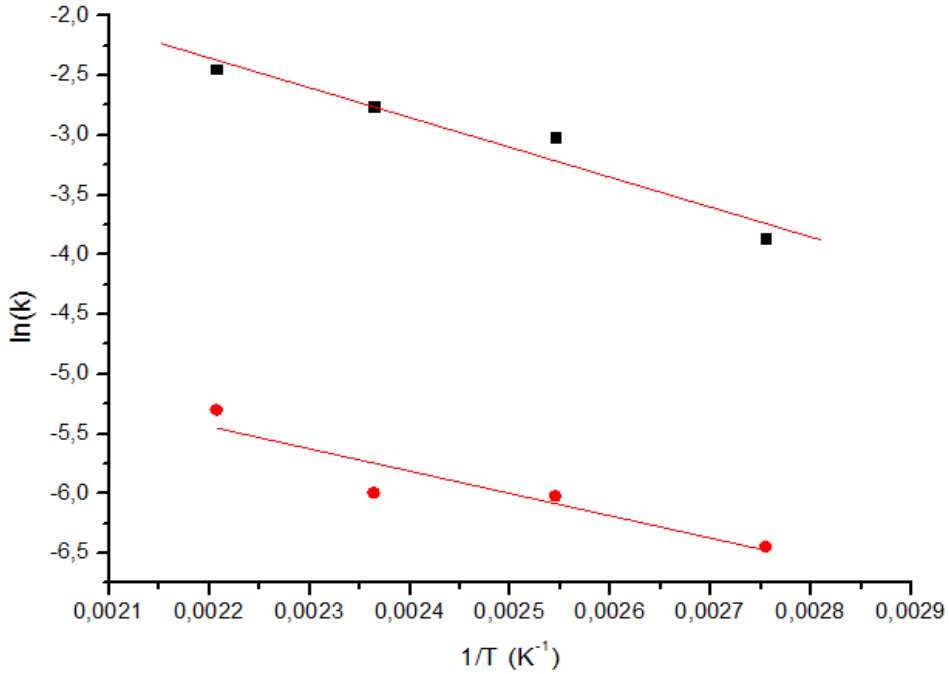
$$k(T) = \mathrm{k}_0 \exp(-E/\mathrm{k}_B T) \qquad (6.\ 2)$$

Arrhenius eşitliği ile verilir (McKeever, 1985; Ikeya, 1993). Bu eşitlikte k_B, Boltzmann sabiti, E aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık olarak tanımlanır. Bu eşitlik yardımıyla, doğal ve 400Gy ışınlanan kabuk örneklerinin spektroskopik

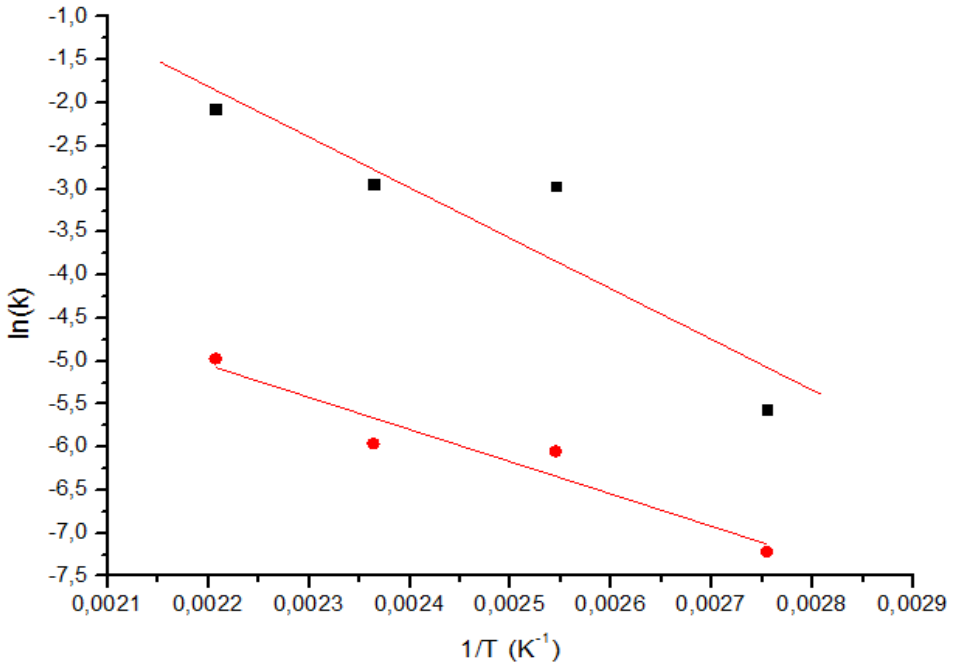
yarılma çarpanı g=2,00 olan ESR tarihlendirme sinyalleri için ln(k)-1/T grafikleri Şekil 6.15 ve Şekil 6.16' da verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi eğimleri birbirinden farklı olan iki doğru elde edilmiştir. Hem doğal hem de ışınlanmış kabuk örnekleri için lnk-1/T grafiklerinin eğimleri birbirinden farklı olan iki doğru içermesi spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 bölgesindeki ESR tarihlendirme sinyallerinin iki ayrı aktivasyon enerjisine sahip iki tür serbest radikalin oluşturmuş olduğu sinyallerin birleşiminden ibaret olduğunu gösterir.

Doğal ve ışınlanmış kabuk örnekleri için oluşan bu doğruların eğimi, spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 olan ESR sinyalini oluşturan serbest radikallerin aktivasyon enerjilerini (E) vermektedir. Doğru eğimlerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri denklem (6.3)' de yerine yazılırsa doğal ve 400Gy ışınlanan kabuk örneklerinin tarihlendirilmesinde kullanılan ESR sinyallerini oluşturan serbest radikallerin ısıl ömürleri (τ) hesaplanabilir (Anbar, 2006; Engin, 2006). Bu eşitlikte s frekans faktörüdür ($1/k_0$). Kabuk örneklerinin alındığı bölgenin yıllık ortalama sıcaklık değeri T=15°C olarak alınmıştır. Doğal ve 400Gy ışınlanmış kabuk örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan serbest radikaller için hesaplanan frekans faktörü, aktivasyon enerjisi ve ısıl ömrü değerleri Tablo 6.1' de verilmiştir.

$$\tau = s^{-1} \exp(E/\mathrm{k_B}T) \qquad (6.3)$$



Şekil 6.15 Doğal kabuk örneği için spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyali için ln(k)-1/T grafiği



Şekil 6.16 400Gy ışınlanmış kabuk örneği için spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyali için ln(k)-1/T grafiği

Tablo 6.1 400 Gy ışınlanmış kabuk örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR tarihlendirme sinyalini oluşturan serbest radikaller için hesaplanan E aktivasyon enerjisi, s frekans faktörü ve τ ısıl ömür değerleri

	Aktivasyon enerjisi(eV)	Frekans faktörü $s(s^{-1})$	Isıl ömür,τ (yıl)
400 Gy ışınlanmış denizel kabuk (g=2,00)	0,50±0,02	$6,8x10^4$	$7,38x10^7$
	0,32±0,01	24,4	18,6

Tablo 6.1' den görüldüğü gibi, tarihlendirmede kullanılacak olan ESR sinyalinin aktivasyon enerjileri ve dolayısı ile ısıl ömürleri farklı olan iki serbest radikale ait sinyallerin birleşiminden oluştuğu görülmektedir. Sinyallerden birisini oluşturan serbest radikaller $7,38x10^7$ yıllık ısıl ömür değerleri ile oldukça kararlı olup ikinci sinyal bileşenini oluşturan serbest radikaller ise yaklaşık 18 yıllık ısıl ömür ile daha az kararlıdır.

6.4 Doz – Cevap Eğrileri ve Jeolojik Doz Hesabı

Dört farklı derinlikten alınan kabuk örnekleri içerisinde radyasyonla oluşan serbest radikallerin ısıl ömürlerinin büyük olması ve artan gama ışınım dozuna bağlı olarak ESR sinyal şiddetlerinin ya da serbest radikallerin sayının artması, bu sinyallerin kabuk örneklerinin ESR tekniği ile jeolojik oluşum yaşlarının belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada, ESR sinyal şiddetlerinin yapay ışınlama dozuna bağlı değişimlerini gösteren doz-cevap eğrilerinin oluşturulmasında eklemeli doz yöntemi kullanıldı (Ikeya, 1993). Bunun için ilk aşamada, (8-9) m alınan kabuk örnekleri, yapay olarak ^{60}Co gama kaynağında 0,001-8 kGy doz aralığında, (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinlikten alınan örnekler ise 0,001-2 kGy doz aralığında ışınlanmışlardır. Daha sonra doğal ve ışınlanmış haldeki tüm kabuk örneklerinin oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Dört farklı derinlikten alınan kabuk örneklerinin, her birinin

kaydedilen spektrumlarından artan doz değerlerine bağlı olarak ESR sinyallerine ait spektroskopik yarılma çarpanı ve çizgi genişliği değerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Bu nedenle, incelenen kabuk örneklerinin içerdikleri serbest radikallerin oluşturduğu birinci türev ESR sinyalinin tepeden tepeye yüksekliği, sinyal şiddeti olarak alındı. Dört farklı derinlikten sondajlama yöntemi ile alınan kabuk örnekleri için spektroskopik yarılma çarpanı (8-9) m için g=2,0012, (10-11) m için g=2,0019, (24-25) m için g=2,0018, (25-26) m için g=2,0016 olan ESR sinyallerine ait şiddet değerlerinin gama ışınım dozuna bağlı değişimleri Şekil 6.17 Şekil 6.18, Şekil 6.19, Şekil 6.20' de verilmiştir. Farklı derinliklerden alınan kabuk örnekleri için, ışınlama dozu artıkça sinyal şiddetinin artığı (8-9) m derinlikten alınan örneğin ESR sinyal şiddetinin belli bir doz değerinden sonra (2kGy) doyuma ulaşmaya çalıştığı gözlendi. (8-9) m' den alınan örnekler için elde edilen doz-cevap eğrisinde, deneysel sonuçlarla en iyi uyan matematiksel fonksiyonun 6.4 eşitliğindeki doyuma erişen üstel fonksiyon biçiminde olduğu bulundu.

$$Y = Y_0 + A(1 - \exp(-kx)) \tag{6.4}$$

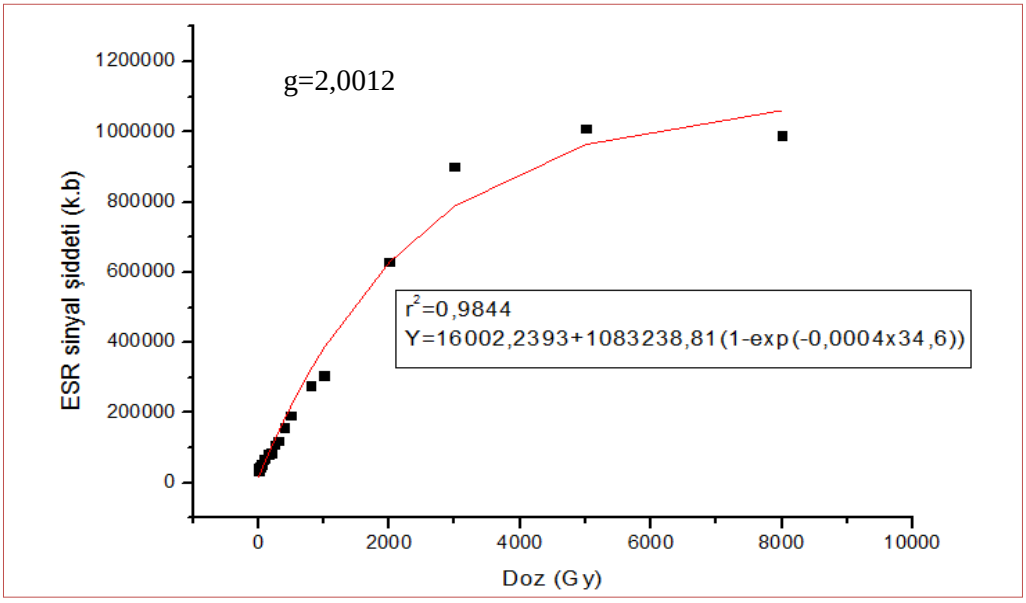
Burada 6.4 eşitliğindeki Y, tarihlendirmede kullanılan sinyalin şiddetini, Y_0 ışınlanmamış doğal örnek için tarihlendirme sinyalinin şiddeti, A sinyalin doyum durumundaki şiddet değeri, x radyasyon ile radikal oluşturma verimliliğidir. Benzer matematiksel modeller diğer doğal kalsit örnekleri için de kullanılmıştır (Hoffmann ve Woda, 2003). Diğer taraftan (10-11), (25-25) ve (25-26) m' den alınan örnekler için deneysel noktalara en iyi uyan matematiksel fonksiyonların (6.5) eşitliğindeki doğrusal (lineer) fonksiyonlar olduğu belirlendi.

$$Y = A + BX \tag{6.5}$$

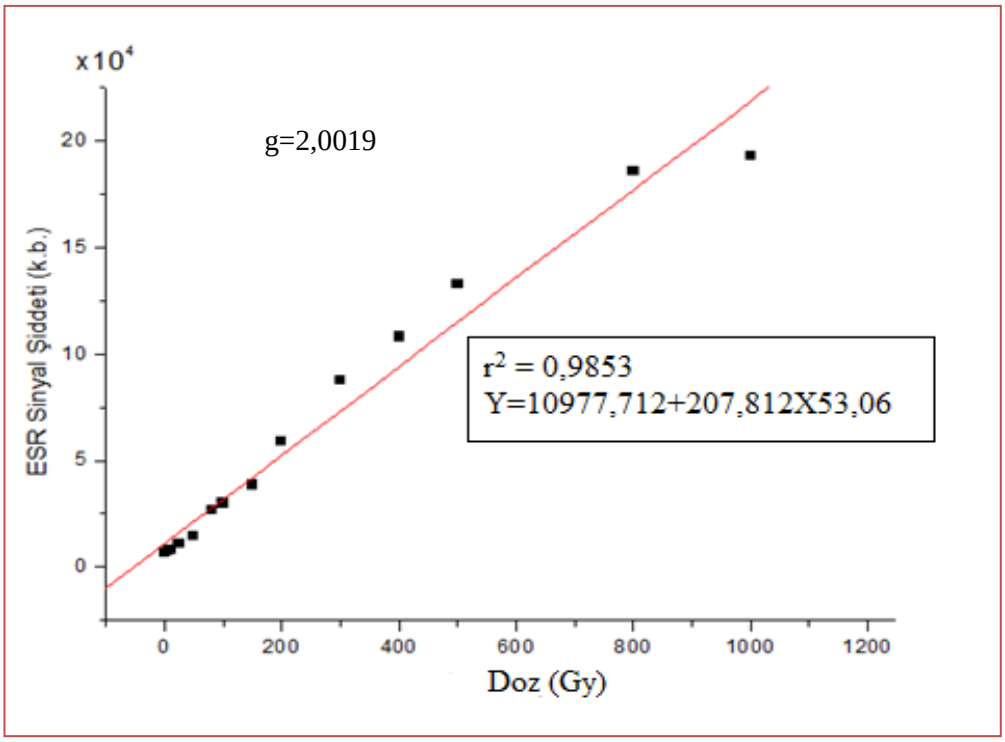
(6.5) eşitliğinde ise, Y tarihlendirmede kullanılan sinyalin şiddetini, A ışınlanmamış doğal örnek için tarihlendirme sinyalinin şiddetini göstermektedir. Bazı genç doğal kalsit örneklerine ait doz-cevap eğrileri için de benzer doğrusal fonksiyon modelleri kullanılmıştır (Bassiakos, 2001). Doz-cevap eğrileri için fit işlemleri Origin 6.1 bilgisayar programında gerçekleştirildi. Her derinlikten alınan örnek için fit

sonucundan elde edilen matematiksel fonksiyon ile bu fonksiyonlardaki katsayıları sayısal değerleri ve deneysel noktalar ile teorik eğriler arasındaki uyumun derecesini gösteren r^2 korelasyon katsayısı değerleri Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil.6.20' de verilmiştir. Deneysel noktalar ile teorik eğriler arasındaki uyumun iyi olduğu görülmektedir. Örneklerin ESR yaşlarının belirlenmesi için öncelikle, kabuk örneklerinin oluşumlarından günümüze kadar geçen jeolojik dönemde çevrelerinden soğurmuş oldukları jeolojik doz (JD) değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bunun için farklı derinlikteki kabuk örnekleri için elde edilen doz cevap eğrilerinin her birinin geriye doğru extrapolasyonu alınarak, doz eksenini kestiği nokta belirlendi. Belirlenen bu nokta incelenen örneklerin jeolojik doz değerlerini vermektedir (Ikeya, 1988; Hoffmann ve Woda, 2003).

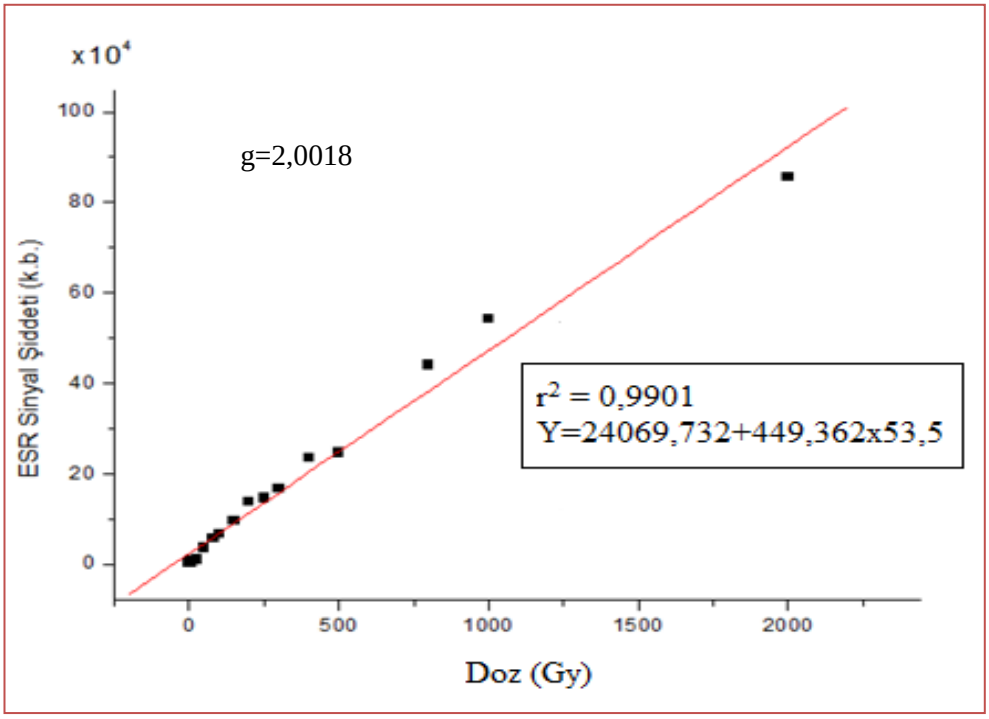
Bu çalışmada, Gediz Deltası (İzmir) çevresinden (8-9), (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinliklerinden alınan denizel kökenli kabuk örneklerinin ESR tarihlendirme sinyalleri için doz-cevap eğrilerinin geriye extrapolasyonundan hesaplanan jeolojik doz değerleri Tablo 6.2' de verilmiştir.



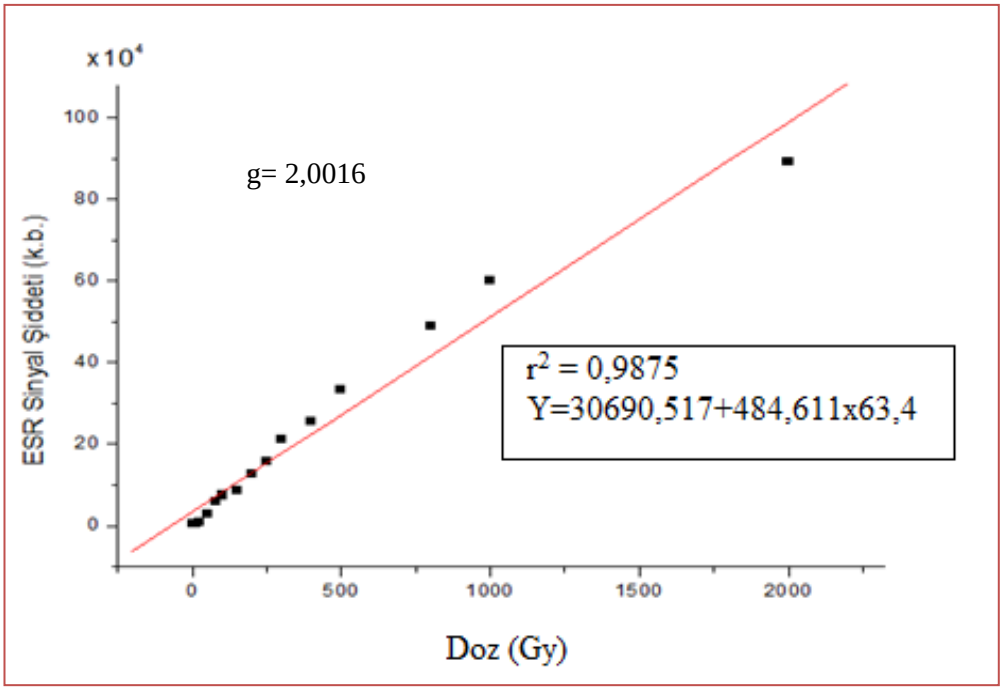
Şekil 6.17 (8-9) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz–cevap eğrisi



Şekil 6.18 (10-11) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz – cevap eğrisi



Şekil 6.19 (24-25) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz – cevap eğrisi



Şekil 6.20 (25-26) m sondajlama ile alınan kabuk örneğinin spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0012 olan tarihlendirme sinyali için doz–cevap eğrisi

Tablo 6. 2 Gediz Deltası çevresinden sondajlama yöntemi ile farklı derinliklerden toplanan kabuk örneklerinin jeolojik doz değerleri

Kabuk örneklerinin alındığı lokasyonun yüzeye göre derinliği (m)	Jeolojik Doz Değeri (Gy)
(8-9) m	JD=34,6±1,7
(10-11) m	JD=53,0±2,5
(24-25) m	JD=53,5±2,6
(25-26) m	JD=63,4±3,1

6.5 ROSY Programı ve Örneklerin ESR Yaşlarının Hesaplanması

ROSY, üç katmana kadar gömülü düzlemsel geometri içeren, sonsuz matris ile yıllık doz hızı ve örneklerin jeolojik yaşların hesaplanmasını sağlayan bir bilgisayar programdır. Program, önceleri diş minelerinin ESR yöntemi ile tarihlendirilmesine yönelik kullanılırken, düzlemsel geometriye sahip yumuşakça kabukları, yanmış ince taş örneklerinin beta dozu hesaplamalarına dayanan Lüminesans ve ESR tarihlendirilme yöntemleri için de uyumlu olduğu gösterilmiştir (Brennan ve Rink, 1997).

ROSY programında prensip olarak, örneklerin yaşı ve uranyum dolum hızları metotlarını, uranyum serileri aktivite oranlarıyla, jeolojik doz değerlerindeki gibi eş zamanlı olarak hesaplar (Rink, 1993; Schwarcz ve Grün, 1993). Bu program, jeolojik minerallere üç temel uranyum birikmesi modelini dikkate alarak yaş tahmini yapmaktadır. Bu modeller, doğrusal (lineer) uranyum birikmesi modeli (LU), erken uranyum birikmesi modeli (EU) ya da lineer ve erken modellerin farklı materyallerdeki kombinasyon (CU) uranyum birikmesi modelidir (Brennan ve Rink, 1999). EU modelinde uranyum birikmesi örnek kristallenmelerinin başlangıç aşamasında ve örneklerin yaşlarına kıyasla kısa bir zamanda oluşup sonrasında sabit kalır (Kinoshita, 2008). LU modelinde uranyum'un örneklerin kristal örgüsünde zamana bağlı birikmesi örneklerin jeolojik geçmişleri boyunca sabit hızlıdır (Ikeya, 1993). ROSY programı ile α, β ve γ doz hızları hesabı yapılmakta, bulunan jeolojik doz verileri ile uranyum birikme modellerine göre örneklerin jeolojik yaş değerleri belirlenmektedir. Bu program, örneklerin bulunduğu yerdeki kozmik doz hızı, incelenen örnek ve çevresindeki sedimentlerin elementel analizinden elde edilen ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K gibi radyonüklidlerin miktarları, doz-cevap eğrilerinden hesaplanan jeolojik doz (JD) değeri, örnek kalınlığı, örnek ve içinde bulundukları sedimentlerin nem miktarı verilerine dayalı bir yöntemdir (Rink, 1997). Örnekler ve sedimentlere ait tüm bu veriler programda girdi olarak kullanılmaktadır. Bu program geçen yıl Kanada-Montreal' de gerçekleştirilen uluslararası Lüminesans-ESR tarihlendirme kongresinde programı hazırlayan Prof. J. Rink tarafından tarafımıza verilmiş ve tarafımızca kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada, (8-9), (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinliklerden sondajlama ile toplanan denizel kökenli kalsitik kabuk örneklerinin, jeolojik oluşum yaşları ROSY bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu program ile yaş hesaplamada çalışma prensibi bölüm 5.7' de detaylı olarak anlatılan ICP-MS tekniği ile kabuk ve onların etraflarını çevreleyen sediment örneklerineki ^{238}U,^{232}Th ve ^{40}K miktarları girdi olarak kullanılmıştır (Tablo 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5). Çalışmalarımızda kullanılan ortalama 0,5 mm kalınlıklı kabuk örneklerinin kozmik ışın doz hızı D_{cos}=280 µGy/yıl olarak alınmıştır (Prescott ve Hutton, 1988). İncelenen örnekler için ^{234}U / ^{238}U oranı 1,2±0,20 olarak alınmıştır (Blackwell, 2010). Bu değerlerin programa yerleştirilmesi ile (8-9), (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinliklerden alınan denizel kabuk örnekleri için hesaplanan jeolojik yaş değerleri sırasıyla Tablo 6.3, Tablo 6.4, Tablo 6.5, Tablo 6.6' da verilmiştir.

Tablo 6.3 (8-9) m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY programı ile bulunan ESR yaşları

(8-9) m derinlikten alınan kabuk örneği	Erken-Uranyum Birikmesi Modeli (EU)	Lineer-Uranyum birikmesi modeli (LU)	Kombinasyon Uranyum birikmesi modeli (CU)	Jeolojik Doz JD (Gy)
Doz Hızı (µGy/yıl)	3515,39	3032,54	3515,39	34,6±1,7
Jeolojik Yaş (Yıl)	9814±15	11376±67	9814±15	

Tablo 6. 4 (10-11) m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY bilgisayar programı ile bulunan ESR yaşları

(10-11) m derinlikten alınan kabuk örneği	Erken-Uranyum Birikmesi Modeli (EU)	Lineer-Uranyum birikmesi modeli (LU)	Kombinasyon Uranyum birikmesi modeli (CU)	Jeolojik Doz JD (Gy)
Doz Hızı (µGy/yıl)	3654,19	3220,56	3515,39	53,0±2,5
Jeolojik Yaş (Yıl)	14512±20	16466±16	14512±20	

Tablo 6.5 (24-25) m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY programı ile bulunan ESR yaşları

(24-25) m derinlikten alınan kabuk örneği	Erken-Uranyum Birikmesi Modeli (EU)	Lineer-Uranyum birikmesi modeli (LU)	Kombinasyon Uranyum birikmesi modeli (CU)	Jeolojik Doz JD(Gy)
Doz Hızı (µGy/yıl)	4317,15	3492,49	4317,15	53,5±2,6
Jeolojik Yaş (Yıl)	12413 ± 26	15344±2	12413±26	

Tablo 6.6 (25-26) m derinlikten alınan kabuk örneklerinin ROSY programı ile bulunan ESR yaşları

(25-26) m derinlikten alınan kabuk örneği	Erken-Uranyum Birikmesi Modeli (EU)	Lineer Uranyum Birikmesi Modeli (LU)	Kombinasyon Uranyum Birikmesi Modeli (CU)	Jeolojik Doz JD (Gy)
Doz Hızı (µGy/yıl)	3711,39	3171,17	3711,39	63,4±3,1
Jeolojik Yaş (Yıl)	17085±28	19995±22	17085±28	

BÖLÜM YEDİ
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Gediz Deltasından (İzmir-Türkiye) karotlu sondaj yöntemi ile yüzeye göre farklı derinliklerden alınan denizel kökenli kalsitik kabuk örneklerinin ESR tekniği ile jeolojik oluşum yaşları belirlendi. (8-9), (10-11), (24-25), (25-26) m derinliklerden alınan kabuk örnekleri toz haline getirilip, doğal (laboratuarda ışınlanmamış) ve gama ışınları ile belirli doz değerlerinde ışınlanmış durumlarının oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Doğal ve ışınlanmış örneklerin ESR spektrumlarında, genel olarak 6 adet aşırı ince yapı çizgisine sahip Mn^{+2} iyonları sinyalleri ile Mn^{+2} iyonlarının 3.ve 4. aşırı ince yapı çizgilerinin arasında kalan karbonat serbest radikallerinin oluşturduğu radyasyona duyarlı ESR sinyalleri gözlenmiştir. ESR tekniği ile kabuk örneklerinin tarihlendirilmesinde kullanılan radyasyona duyarlı ve spektroskopik yarılma çarpanı değerleri sırasıyla (8-9) m için g=2,0012, (10-11) m için g=2,0019, (24-25) m için g=2,0018 ve (25-26) m için g=2,0016 olan serbest radikal sinyallerinin CO_2^- türünde ortorombik simetrili serbest radikallerden kaynaklanmaktadır. Tarihlendirme sinyalleri spektroskopik yarılma çarpanı değerleri g_{xx}=2,0016, g_{yy}=2,0032 ve g_{zz}=1,9973 biçiminde verilen ortorombik simetrili CO_2^- türündeki radikallerin sinyal bileşenleridir (Ikeya,1993; Engin, 2010).

Radyasyon etkisi ile oluşan ve ışınlamaya duyarlı paramagnetik merkezlerin, izokronal ve kinetik çalışmalarıyla ısıl kararlılıkları incelenip spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 (g=2,0012-2,0019) olan ESR sinyalinin ısıl kararlılık yönünden ESR tekniği ile tarihlendirme işlemine uygun olup olmadıkları incelendi. Spektroskopik yarılma çarpanı g=2,00 olan sinyalin şiddetinin sıcaklık artıkça azaldığı ve 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinyallerin neredeyse sönümlendiği gözlenmiştir. Bu azalmanın bu sinyalleri veren CO_2^- türündeki paramagnetik merkezlerde bulunan elektronların artan ısıtma sıcaklığı ile bu bölgeden uzaklaşması biçiminde yorumlanabilir. Kinetik çalışmaları ile tarihlendirmede kullanılan ESR sinyallerinin farklı iki serbest radikale karşılık gelen iki sinyal bileşeninden meydana geldiği görüldü. Bu serbest radikallerin aktivasyon enerjileri sırasıyla (0,50±0,02) eV,

(0,32±0,01) eV olarak bulundu. Bu farklı simetreli iki CO_2^- türündeki serbest radikallerin ortam sıcaklığındaki ısıl ömür değerleri ($7{,}38 \times 10^7$) ve (18,6) yıl olarak hesaplandı. Bu sonuçlar g=2,00 sinyalinin ısıl ömrünün yeterince yüksek olduğunu ve ESR yöntemi ile örneklerin yaşlarının belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Farklı derinliklerden alınan denizel kökenli kabuklar için ROSY bilgisayar programı ile örneklerin ESR yaşları hesaplandı. Genel olarak doğrusal (Lineer) uranyum birikmesi ile bulunan yaş değerlerinin jeologların beklentileri doğrultusunda olduğu görüldü. Bunlar (8-9) m için bulunan yaş T= (11376±67) yıl'dır. (10-11) m için T= (16466±16) yıl, (24-25) m için T= (15344±21) yıl ve (25-26) m için ise, T= (19995±22) yıl olarak belirlendi.

Elde edilen ESR yaş sonuçları incelendiğinde, (8-9) m alınan örneklerin ESR yaşlarının jeolojik zaman çizelgesinde Holosen (11700 yıl önceden-günümüze) (10-11), (24-25) ve (25-26) m derinliklerden alınan örneklerin ise dönemine Geç Pleistosen (126000 yıl ile 11700 yıl öncesi) dönemine karşılık geldiği görülmektedir.

ESR tekniğiyle yaş tayini çalışmalarında kullanılacak ESR sinyalinin başka sinyaller ile örtüşmeyen tek bileşenli bir sinyal olması doz–cevap eğrileri vasıtasıyla geçmişe ait jeolojik dozun (JD) güvenilir bir şekilde belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda her dört kabuk örneği için tarihlendirmede kullanılan ESR sinyallerinin farklı ısıl kararlılığa sahip iki ayrı radikalden kaynaklanan iki sinyal bileşeni içerebileceği görüldü. Bu durum özellikle (10-11) m ile (24-25) m derinliklerden (Tablo 6.4 ve Tablo 6.5) alınan kabuk örnekleri için bulunan yaş değerlerinin jeologlar tarafından beklenen stratigrafik sıraya uygunluk gösterememiş olmasının nedenlerinden birisi olabilir. Bölgedeki yer hareketleri, iklimsel olaylar gibi taşınma ya da yeniden kristallenme gibi değişimler de kabuk örneklerinde çevresel ışınım dozu ile oluşan paramagnetik merkezleri sıfırlayabilir ve bu durum da jeolojik dozun beklenenin altında bulunmasına neden olabilir. Bölgedeki yer hareketleri etkisi ile çökel tabakalarının daha genç veya daha yaşlı

birimlerle karışma olasılığı da hesaplanan yaş değerlerinin beklentilerin dışında bulunmasına neden olabilecektir.

Gediz Deltasında daha önce yapılan çalışmalarda delta alanını son buzul çağının (20000 yıl önce) sona ermesini izleyen, transgresyon (deniz basması) evresi ile sular altında kaldığı ve bazı araştırmacılara göre son 7000 yıl içinde karasal tortullarla doldurulduğu (Hakyemez ve ark., 2013), bazı araştırmacılara göre ise son 3000 yıl önce oluşan bir regresyon (kara basması) sonucu doldurulduğu (Aksu ve Piper, 1985) savunulmuştur. Deltanın güney batı kenarında bulunan YSK-C sondajının deniz kabuklarınca (bivalvia, gastropod, ostrakod ve foraminifer) zengin olan (8-9) m örneğinin T= (11376±67) yıl, (10-11) m T= (16466±16) yıl, (24-25) m alınan T= (15344±21) yıl ve (25-26) m alınan T= (19995±22) yıl olarak bulunan yaşlar, Gediz Deltasının en üstteki 26 m' lik bölümün yaklaşık (20000-11000) öncesine kadar denizel koşullarda olduğunu, karasal evrenin 11000 yıldır egemen olduğunun kanıtıdır.

Delta istifinin YSK-C sondajının en derin bölümü olan 35 m' den daha derin bölümlerinde kalın bir denizel istifin olması olağandır. Söz konusu veriler deltanın (Aksu ve Piper, 1984) savunduğu 3000 yıldan çok önce (Hakyemez ve ark., 2013) savunduğu yaklaşık 7000 yıldan daha önce karasallaştığını göstermektedir.

Güncel deltanın karasal çökellerinin altında çok kalın denizel katmanların bulunduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada, yaşlandırılmasına göre deltanın Menemen çevresinde yapılan sondajlarda saptanan denizel ve karasal katmanların tekrarlanması denizin birkaç kez karaya ilerleyip, tekrar gerilediğini yansıtmaktadır. Bu da daha önce önerildiği gibi (Hakyemez ve ark.,2013; Aksu ve Piper, 1984) deltayı oluşturan regresyonun sürekli olmadığını, çökelimin regresyon ve transgresyon tekrarları şeklinde geliştiğini, dolayısıyla sedimantoloji işleyleri yanı sıra İzmir körfezinde kontrol eden aktif tektonik işleylerde ilgili olması gerektiğini yansıtır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, Gediz deltasından alınan kabuk örneklerinin ESR tekniği ile tarihlendirilmesi çalışması ilk kez gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Akay, E. ve Erdoğan, B. (2001). Formation of subaqueous felsic domes and accompanying pyroclastic deposits on the Foça Peninsula (Izmir, Turkey). *International Geology Review, 43*(7), 661-674.

Aksu, A. E. ve Piper, D. J. W. (1984). Progradation of the late Quaternary Gediz delta, Turkey. *Marine Geology, 54* (1-2), 1-25

Aitken, M. J. (1985). *Thermoluminescence dating*. (1. Baskı). London: Academic Press.

Aitken, M. J. (1990). *Science-based dating in archaeology*. New York and London: Longman Archaeology Series.

Anbar, G. (2006). *Mağara çökellerinin elektron spin rezonans yöntemi ile incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Apaydın, F. (1996). *Magnetik rezonans.* Beytepe-Ankara: Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.

Atherton, N. M. (1973). *Electron spin resonance theory and applications*. New York: John Wiley ve Sons Inc.

Balcı, M. (2011). *Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi*. Ankara: Odtü Yayınevi.

Barberies, G. E., Cavlo, H. G., Maldonado, H. G. ve Zarate, C. E. (1975*).* EPR spectra and linewidths of Mn^{2+} in calcite. *Physical Review,* (12), 853-860.

Bassiakos, Y. (2001). Assesment of the lower ESR dating range in Greek speleothems. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry, 247* (3), 629-633.

Blackwell, B. A. B., Gong, J. J. J., Skinner, A. R., Blais-Stevens, A., Nelson, R. E. ve Blickstein, J. I. B. (2010). ESR dating Pleistocene barnacles from BC and Maine: A new method for tracking sea lavel change. *Healt Physisc, 98* (2), 417-426.

Brennan, B. J., Rink, W. J., McGuirl, E. L. ve Schwarcz, H. P. (1997). Beta doses in tooth enamel by "one-group" theory and the Rosy ESR dating software. *Radiation Measurements, 27* (2), 307-314.

Burumby, S. ve Yoshida, H. (1995). The anneling kinetic of ESR signals due to paramagnetic centers in mollusc shell. *Radiation Measurements, 24* (3), 255-263.

Büyüm, M. (2007). *Elektron spin rezonans (ESR) yöntemi ile geriye dönük dozimetre çalışmaları*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Curie, D. (1960). *Luminescence in crystals*. New York: John Wiley.

Deely, A. E., Blackwell, B. A. B., Mylroie, J. E., Carew, J. L., Blickstein, J. I. B. ve Skinner, A. R. (2011). Testing cosmic dose rate models for ESR: Dating corals and molluscs on San Salvador, Bahamas. *Radiation Measurements 46* (9), 853-859.

Duchesne, D., Depireux, J. ve van der Kaa, J. M. (1961). Origin of free radicals in carboneceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 23*(3), 209-218.

Engin, B. (1996). *Doğal kalsit minerallerinin termolüminesans ve ESR yöntemleriyle incelenmesi ve tarihlenmesi.* Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Engin, B., Güven, O. ve Köksal F. (1999). Electron spin resonance age determination of a travertines from Turkey. *Applied Radiation and Isotopes, 51* (6), 689-699.

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

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

Engin, B., Aydaş, C., Özkul, M., Zeyrek, C. T., Büyüm, M. ve Gül, A. (2010). ESR dating of satalagmite from Keloğlan cave in southwestern part of Turkey. *Radiation Effects and Defects in Solids, 165,* 944-957.

Erdoğan, B. (1990). İzmir–Ankara Zonu'nun İzmir ile Seferihisar arasındaki bölgede stratigrafik özellikleri ve tektonik evrimi. *TPJD Bülteni, 2*, 1–20.

Grün, R. ve Invertani, C. (1985). Uranium accumulation in teeth and its effect on ESR dating- a detailed study of mammoth tooth. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 10,* 867-877.

Grün, R. (1989). ESR dating for the early Earth. *Nature, 338,*543-544.

Grün, R. (1989). Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International, 1,* 65-109.

Grün, R. (1991). Potential and problems of ESR dating. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 18* (112), 143-153.

Güneş, Ç. (2009). *Lüminesans yöntemlerle gerçekleştirilen tarihlendirme çalışmalarında kullanılan örnek hazırlama tekniklerinin karşılaştırılması.* Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Hakyemez, H. Y., Göktaş, F. ve Erkal, T. (2013). Gediz Grabeninin Kuvaterner Jeolojisi ve evrimi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, *56* (2).

Hoffmann, D., Woda, C. ve Mangini, A. (2003). Equivalent dose determination in foraminifera: analytical description of the CO_2^--signal dose-responsecurve. *Radiation Measurements, 37*(1), 95-101.

Ikeya, M. (1975). Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature, 255,* 48-50.

Ikeya, M. (1978). ESR as a method of dating. *Archaeometry, 20,* 147-148.

Ikeya, M. ve Miki, T. (1986*).* Electron spin resonance dating of animal and human bones. *Science, 207,* 977-979.

Ikeya, M., Miki, T. ve Tanaka, K. (1982). Dating of a fault by on intrafault materials. *Science, 215,* 1392-1393.

Ikeya, M. (1983). Electron spin resonance dating in archaeology and jeology. *Jeological. News, 19,* 26-30.

Ikeya, M. ve Ohmura, K. (1983). Comparison of ESR ages of corals from marine terraces with 14C and 230Th/234U ages. *Earth and Planetary Science Letters, 65*(1), 34-38.

Ikeya, M. ve Miki, T. (1985). ESR age of cave deposit and natural radiation in Akiyoshi cave. ESR dating and dosimetry. *IONICS, Tokyo, 493-497.*

Ikeya, M. (1985). Electron spin resonance, in dating method of pleistocene deposits and their problems. *Rutter, N. W. Ed. Geological Society of Canada Publications, Tronto,* 73-97.

Ikeya, M. (1988). Dating and radiation dosimetry with electron spin resonance. *Magnetic Resonance Revivor, 13,* 91-134.

Ikeya, M. (1993). *New applications of electron spin resonance: Dating, dosimetry and microscopy.* (1. Baskı). Singapore: World Scientific Publishing.

Ikeya, M. (2001). *New applications of ESR: Dating, dosimetry and microscopy.* (2. Baskı). Singapore: World Scientific Publishing.

Knoshita, A., Barreto, A., Alves, R., Figueiredo, A. M., Sarkis, J. E. S., Dias, M. Ve ark. (2008). ESR dating of teeth from northeastern Brazilian megafauna. *Radiation Measurements, 43,* 809-812.

Kripal, R. ve Singh, D. K. (2006). ESR and optical study Mn^{+2}-doped zinc lactate trihydrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 306,* 112-118.

Kikuchi, C. ve Matarrase, L. M. (1960). Paramagnetic resonance absorption of ions with spin 5/2: Mn^{++} in calcite. *Journal Chemistry Physical 33,* 601.

Küçükuysal, C., Engin, B., Türkmenoğlu, A. G. ve Aydas, C. (2011). ESR dating of calcrete nodules from Bala, Ankara (Turkey): Peliminary results. *Applied Radiation and Isotopes, 69,* 492-499.

Lipmann, F. (1973). *Minerals, rocks and inorganic materials sedimentary carbonate minerals* (1. Baskı). New York: Springer-Verlag.

Lopes, R.P., Kinoshita, A., Baffa, O., Figueiredo, A.M.G., Dillenburg, S.R., Schultz, C. L. ve ark. (2013). ESR dating of Pleistocene mammals and marine shells from coastal plainof Rio Grande do Soul state, southern Brazil. *Quaternary International, 352,* 124-134.

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

Lyons, R. G. ve Brennan B. J. (1991). Alpha/gamma effectiveness ratios of calcitespeleothems. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 18* (1-2), 223-227.

Mc Keever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge: Cambridge University Press.

Mendoza, A. N., Uribe, R. M., Bernal, S. R., Raya, C. C., Vidales, V. G. ve Kobayashi, K. (2015). Calcium carbonate as a possible dosimeter for high irradiation doses. *Applied Radiation and Isotopes, 100,* 55-59.

Merdan, M. A. (2005). *Paramagnetik merkezlerin ve spektroskobik parametrelerinin Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) yöntemiyle belirlenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Okay, A., I. ve Siyako, M. (1993). The new position of the İzmir-Ankara Neo-Tethyan suture between İzmir and Balıkesir. İn: Turgut, S. (Ed.), Tectonics and Hydrocarbon Potential of Anadolia and Surrounding Regions, *Proceedings of the Ozan Sungurlu Symposium*, 333-255

Paksu, U., (2013). *Gama ışınları ile ışınlanmış ıhlamur örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) teknikleri ile incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Presscott, J. R. ve Hutton, J. T. (1988). Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR, Nucl. *Tracks Radiatiation Measumerements. 14*, 223.

Ring., W. J. (1997). Electron Spin Resonance (ESR) dating and ESR applications in quaternary science and archaeometry. Radiation Measurement 5-6, 975-1025.

Schaltegger, U., Schmitt, A. K. ve Horstwood, M. S. A. (2015). U–Th–Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chemical Geology, 402*, 89–110.

Serway, R. A. ve Marshall, S. A. (1967) Electron spin resonance absorption spectrum of CO_3- and C=3-3 molecule ions in irradiated single crystal calcite. *Journal Chemistry Physics, 46,* 1949-1952.

Shimokawa, K., Imai, N. ve Moriyama, A. (1988). ESR dating of volcanic and baked rocks. *Quaternary Science Reviews, 7,* 529-532.

Ulusoy, Ü. (1995). *Kuvars minerallerinin ESR yöntemi ile incelenmesi ve tarihlenmes*i. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Uzel, B. ve Sözbilir, H., (2008). A First record of strikeslip basin in western Anatolia and its tectonic implication: The Cumaovası basin as an example. *Turkish Journal of Earth Sciences.*

Weil, J. A. (1984) A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physical Chemistry 10, 149 165*.

Wertz, J. E. ve Bolton, J. R. (1972). *Electron spin resonance- Elementary theory and practical applications,* USA: McGrow-Hill Book Company.

Wintle, A. G. (1978). A thermoluminescence dating study of some quaternary calcite: potential and problems, *Canadian, Journal Earth Sciences, 15,* 1977-1986.

Yamada, N. (2015). Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations. *Spectrochimica 110, 31–44*

Vichaidid, T., Youngchuay, U. ve Pichet L. (2007). Dating of aragonite fossil shell by ESR for paramagnetic species assignment of Mae Moh basin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 262, 323–328.*

Zavoisky, E. (1945). Spin-magnetic resonance in paramagnetics. *Journal Physics, 9, 245.*

Ziegelmann, B., Bögl, K. W. ve Schreiber, G. A. (1999). TL and ESR signals of mollusc shells corelations and sitability fort pense he detection of irradiated foods, *Radiation Physics and Chemistry, 54*, 413-423