

**Seramik ve Metal Buluntuların Arkeometrik
Karakterizasyonu**

Melih Özçatal
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Temmuz 2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Melih Özçatal'ın “Seramik ve Metal Buluntuların Arkeometrik Karakterizasyonu” başlıklı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 25.07.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Servet TURAN

Üye : Prof. Dr. Alpagut KARA

Üye : Doç. Dr. Feriştah ALANYALI

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERAMİK VE METAL BULUNTULARIN ARKEOMETRİK KARAKTERİZASYONU

Melih ÖZÇATAL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

2013, 116 Sayfa

Arkeolojik buluntuların karakterizasyonu, geçmiş dönemde yaşamış toplumların teknolojik bilgi birikimlerinin aydınlatılmasında oldukça önemlidir. Bu çalışmada, Makedonya’da bulunan 14 ve 15. yüzyıl erken Osmanlı ve Geç Bizans Dönemlerine ait sırlı ve sırsız seramik örneklerin ve metal eserlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, seramik ürün guruplarının üretim süreçlerine yönelik parametreler (bünye ve astar tabakalarında kullanılan hammaddeler, pişirim sıcaklıkları ve atmosferi, mikroyapısal özellikleri v.b.) tespit edilmeye çalışılmıştır. Örneklerin mikroyapısal ve mikrokimyasal çalışmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve buna bağlı enerji saçınimli X-ışını spektroskopisi (EDX), kimyasal analizleri dalga boyu saçınimli X-ışını floresans (WDXRF), mineralojik ve yüzey analizleri X-ışını difraktometresi (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve mikro-Raman ile yapılmıştır. Çalışma sonucunda tüm analiz sonuçları değerlendirilerek, söz konusu dönemlerin seramik ve metalik malzeme üretim teknolojileri anlaşılmaya çalışılmıştır. Seramik bünyelerin pişirim sıcaklıklarının 600-950°C arasında değişilebildiği belirlenmiştir. Mikro-Raman analizleri ile tüm numunelerin sır pişirim sıcaklıklarının 800°C’nin altında olduğu tespit edilmiştir. Metalik eserlerin ise bakır, kalay ve kurşun ağırlıklı üretim teknolojileri ile üretildikleri, bezemelerde ise gümüş işlemler kullanıldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Arkeometri, Seramik ve Metalik Buluntular, Ortaçağ, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ARCHAEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CERAMIC AND METALLIC FINDINGS

Melih ÖZÇATAL

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Materials Science and Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

2013, 116 Pages

The characterization of archaeological findings is important in terms of understanding of the cultural levels and technology knowledge in the ancient times. In this study, the characterisation of the glazed ceramic sample groups and metallic artefacts which belong to 14th-15th centuries were performed. The technological parameters (i.e., raw materials used in body and slip layers, firing temperatures and atmosphere, microstructural features, and etc.) of pottery manufacture of the period were investigated. The microstructural and microchemical characterizations were carried out by scanning electron microscope attached with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), the X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and micro-Raman techniques (in Ss. Cyril and Methodius University). Finally, the production technology of that period was tried to be understood as a result of the all analysis performed. The estimated firing temperatures of the ceramic bodies were determined in between 600-950°C. The firing temperatures of the all glazes were determined as below 800°C. In the works of metallic wares copper, tin and lead were primarily used and some silver embroidery was applied as ornaments.

Keywords: Archaeometry, Ceramic and Metallic findings, Medieval age, Characterization

TEŞEKKÜR

Bu çalışma yürütülürken değerli zamanlarını bana ayıran ve desteklerini hiç esirgemeyen başta danışmanım Prof. Dr. Servet TURAN ve değerli hocalarım Prof. Dr. Alpagut KARA ve Yard. Doç. Dr. Ali İSSİ'ye, proje boyunca analizlerde desteğinden ve dostluğundan dolayı Merve Yaygıngöl'e, Raman ve Kızılötesi analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarından dolayı Prof. Dr. Orhideja GRUPCE, Prof. Dr. Biljana MINCEVA ve Irena NASTOVA'ya, yardımları ve dostlukları için ofis arkadaşlarım Suna AVCIOĞLU, Uğurcan ÖZÖĞÜT, Hasan YÜNGEVİŞ, Serdar ORAL, Ahmet Rıdvan Beysanoğlu Mehmet KILIÇ'a ve son olarak tüm varlıkları ile yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler. Ayrıca bu çalışma, 108M386 kodlu TÜBİTAK projesi olarak desteklenmiş olup, destek ve katkılarından dolayı TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Melih ÖZÇATAL

Temmuz, 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi

1. GİRİŞ	1
2. ARKEOMETRİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	10
2.1. Arkeometrik Karakterizasyon Yöntemleri	10
2.2. Arkeolojik Seramiklerin Bünyeleri ile İlgili Literatür Bilgileri	17
2.3. Yüksek Kurşunlu Sırlar	20
2.4. Arkeolojik Metal Eserler ile İlgili Yapılan Çalışmalar	28
3. YÖNTEM	30
3.1. Numunelerin Belirlenmesi ve Temizlenmesi	30
3.2. Toz Hazırlama	31
3.3. X-Işını Floresans Analizi.....	31
3.4. X-Işını Difraksiyon Analizi.....	31
3.5. SEM ve EDX Analizleri.....	32
3.6. Mikro - Raman Analizi.....	32
3.7. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Analizi	33
4. SONUÇLAR	34
4.1. SEM ve EDX Analizleri.....	34
4.1.1. Seramik Numunelerin SEM ve EDX Analizleri	34
4.1.2. Metal Eserlerin SEM ve EDX	56

4.2. Seramik Numunelerin XRD Analizi Sonuçları	82
4.3. Enerji Saçılımlı X-Işını Floresans (WDXRF) Analizi Sonuçları	92
4.4. Mikro-Raman Analizi Sonuçları	97
4.4.1. Mikro-Raman sırt analizi sonuçları	97
4.4.2. Mikro-Raman bünye analizi sonuçları	99
4.5. Kızılötesi Spektroskopisi Analiz Sonuçları	101

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	103
6. ÖNERİLER	108
KAYNAKÇA	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Arkeometrik analizlerin şematik uygulama alanları [1].....	2
1.2. Makedonya'nın konumu ve Üsküp-Prilep Bölgeleri	3
1.3. Üsküp Kalesi (Makedonya) kazılarında bulunmuş Bizans Dönemi numunelerinin fotoğrafları	3
1.4. Prilep (Makedonya) kazısından elde edilen Bizans dönemi numunelerinin fotoğrafları	4
1.5. Üsküp Kalesi (Makedonya) kazılarında bulunmuş Osmanlı Dönemi numunelerinin fotoğrafları	4
2.1. SEM 'de elektron demetinin numune ile etkileşim hacminin temsili gösterimi [15].....	14
2.2. Örnek bir Raman analiz sonucunda Raman bantlarında integrasyon alanının gösterimi ve polimerizasyon indeksi hesabı [18].....	16
2.3. Yüksek kurşunlu sırların hazırlanma süreçleri [39]	21
2.4. İspanyada 14.yy Hispano-Moresque seramiğin yüksek kurşunlu sırları, sırlı-bünye ara yüzeyinde oluşan etkileşim alanı ve bu etkileşim alanındaki kristallerin SEM görüntüsü [45].....	23
2.5. Kontrollü laboratuvar şartlarında üretilen yüksek kurşun sırlı seramiklerin SEM görüntüleri, a) Pişmemiş bünyeye uygulanan kurşunlu sırlı ve arayüzeyde büyük etkileşim alanı, b) Bisküvi pişirimi yapılmış bünyeye uygulanan kurşunlu sırlı ve arayüzeyde yok denecek kadar az etkileşim alanı.....	24
2.6. Pişirilmemiş ve bisküvi pişirimi yapılmış numunelere uygulanan kurşunlu sırlı pişirimisyonrası bünyeden sırlı doğru (orjin=0 mikron) Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oksitlerinin konsantrasyonlarının değişimi [42]	24
2.7. 75/25 PbO/SiO ₂ sırlarının kaolinitik killi bünyeye farklı sıcaklıklarda uygulanması ardından numunelerin sırlı-bünye arayüzeylerinin 100X ve 1200X büyütme SEM görüntüleri, A) 750°C'de pişirilmiş ve su verme işlemi uygulanmış numune, numunenin sırlı beyaz ok ile işaretlenmiş reaksiyona girmemiş kuvars taneleri [44]	26
2.8. %Ağırlıkça 70/30, 80/20 ve 90/10 PbO/SiO ₂ karışımlarından hazırlanan sırlar illitlik düşük kalkerli bünyelere uygulanmış sırlı ve arayüzey mikroyapıları. ..	27
3.1. Seramik Numunelerin Karakterizasyon Çalışmalarının Akım Şeması.....	30

4.1. 19 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	35
4.2. 26A1 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	36
4.3. 26A2 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	37
4.4. 28 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	38
4.5. 29 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	39
4.6. kale kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	40
4.7. 10-3 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	41
4.8. 22 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	42
4.9. 6-1 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	43
4.10. 17 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	44
4.11. 18 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	45
4.12. 30 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye	46
4.13. 19 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü b) EDX analizi spektrumu	48
4.14. 26A1 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü b) sırda bulunan kalıntı kuvars tanesine ait SEM-EDX analizi spektrumu	49
4.15. 28 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü ve tanelerin noktasal EDX analizi spektrumları b) Mikroklin fazı c) Kuvars tanesi	50
4.16. 6-1 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü ve tanelerin noktasal EDX analizi spektrumları b) Piroksen (öjit) fazı c) Plajiolklas (albit) fazı	51

4.17. 30 kodlu numuneye ait temsili a) temsili BSE görüntüsü ve tanelerin noktasal EDX analizi spektrumları b) Plajiyoklas (albit) fazı c) kuvars tanesi d) piroksen (kalsiyum demir alumina silikat).....	52
4.18. 30 kodlu numunenin demir minerali (hematit/maghemit) içeren a) temsili BSE görüntüsü ve bu minerale ait b) noktasal EDX analizi spektrumu.....	52
4.19. Numunelerin bünyelerinin SEM-EDX analizi sonuçlarına göre % ağırlıkça SiO ₂ / CaO oranları.....	54
4.20. Numunelerinin sırlarının SEM-EDX analizi sonuçlarına göre ağırlıkça % (Na ₂ O+K ₂ O) ve % PbO oranları	56
4.21. M1 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	57
4.22. M2 kodlu numunenin BSE görüntüsü ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	58
4.23. M3 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	59
4.23. (Devam) M3 kodlu numunenin arakesitinin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	60
4.24. M4 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	62
4.25. M5 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	63
4.26. M6 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	65
4.27. M7 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	66
4.28. M8 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	67
4.29. M9 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	68
4.30. M10 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	69

4.31. M11 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	70
4.32. M12 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	71
4.33. M13 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	72
4.35. M15 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	74
4.36. M16 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	75
4.37. M17 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	76
4.38. M18 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	77
4.39. M19 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	78
4.40. M20 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol).....	79
4.41. M21 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	80
4.42. M22 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)	81
4.43. 19 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	84
4.44. 26A1 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	84
4.45. 26A2 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	85
4.46. 28 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	85
4.47. 29 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	86
4.48. kale kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	86
4.49. 10-3 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	87
4.50. 22 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	87
4.51. 6-1 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	88
4.52. 17 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	88

4.53. 18 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.	89
4.54. 30 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği	89
4.54. Bünyelerin oksitlerinin % ağırlıkça (a) Fe_2O_3 , (b) Na_2O , (c) K_2O , (d) CaO ve (e) MgO miktarlarının $\%\text{SiO}_2$ miktarlarına göre değişim grafikleri	96
4.56. 28 ($I_p=0,07$), 30 ($I_p=0,22$) ve 10-3 ($I_p=0,40$) kodlu numunelerin sırlarına ait Raman spektrumları.....	97
4.57. Seramik numunelerinin sırlarında bulunan pigmentlerin mikro-Raman spektrumları	98
4.58. Numune sırlarının yüzeylerinde bulunan pigmentlere ait Raman spektrumları; a) red ochre (kırmızı toprak rengi), kalsit ve siyah karbon, b) kırmızı toprak rengi, c) siyah karbon d) kuvars e) lazurit	99
4.59. Seramik numune bünyelerinden elde edilen Raman analiz spektrumları a) hematit ve magnetit; b) maghemit; c) kuvars; d) anataz; e) rutil; f) titanit; g) albit; h) mikrokline; i) kalsit; j) siyah karbon; k) grafit; l) apatit	100
4.60. Numune bünyelerinin kızılötesi spektrumları; a) Osmanlı dönemi numuneleri, b) Bizans dönemi numuneleri.....	101

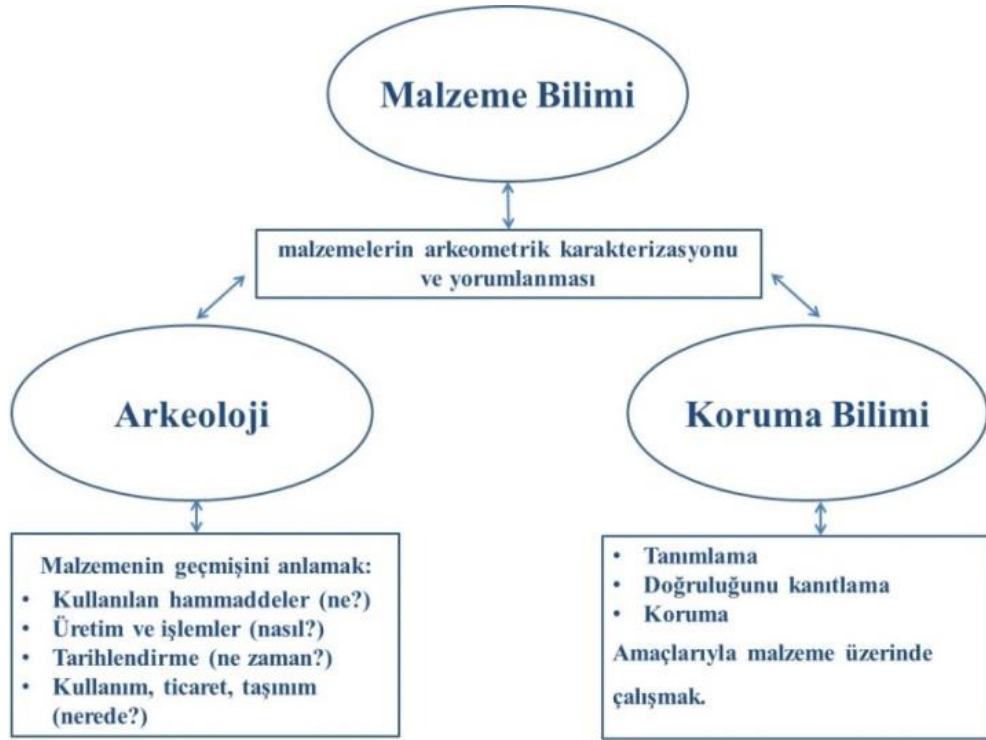
ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Arkeolojik seramiklerin özellikleri ve bu özelliklerden elde edilebilecek bilgiler [2]	2
1.2. Makedonya Müzesi'ne ait eserlerin; eser kodları, tanımları, ele geçirildiği bölgeler, ait olduğu yüzyıllar ve fotoğrafları.....	5
2.1. Arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan kimyasal analiz teknikleri [4]	11
2.2. Arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan fiziksel analiz teknikleri [4]	12
4.1. Numunelerin bünyelerine ait SEM-EDX sonuçları	53
4.2. Numunelerin sırlarına ait SEM-EDX sonuçları	55
4.3. Seramik numunelerin XRD paternlerinde bulunan fazların pikler üzerinde numara olarak karşılıkları ve kart numaraları.....	83
4.4. Numunelerin bünyelerinde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları.91	
4.4. (Devam) Numunelerin bünyelerinde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları.....	92
4.5. Numunelerin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonları (% ağırlıkça)	93

1. GİRİŞ

20. yüzyılın sonuna doğru yeni bir bilimsel alan olarak ortaya çıkan arkeometri, kültürel miras ile ilgili malzemelerin bilimsel ilke ve yöntemlerin kullanımı ile karakterizasyonu olarak tanımlanır. Arkeometri terimi, arkeometri dergisinin Oxford'da 1958'de kurulmasından bu yana yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Genel amacı antik ve sanat ürünlerin ve süreçlerin; doğasını anlamak ile ilgili sorunlara kantitatif olarak yardımcı olmak, insan kültür tarihi açısından bu malzemelerin yorumlanması ve bu nesnelerin gelecek için korunması ve saklanması yardımcı olmaktır. Bu yüzden bilimsel analizlere bakış açısından arkeometri ve koruma biliminin sınırları derinlemesine karıştırılır. Malzeme bilimi bakımından da geçmişin kültürel mirasını sınırlandırmak ve tanımlamak oldukça zordur. Kültürel miras ile ilgili malzemelerin tanımlanmasında malzeme bilimcilerin ve sanatçıların bakış açıları birbirinden farklıdır ve farklı disiplinlerin bir arada çalışmasını gerektirmektedir. Günümüzde eski malzemelerin korunması ve yorumlanarak sınıflandırılması ise farklı çalışma alanlarıdır. Aynı zamanda 20. yüzyılda gelişen ilk plastikler ve sanayi devrimiyle beraber ortaya çıkan yeni malzemeler (motor, metal parçalar ve takviyeli beton) arkeolojik malzemeler olarak kabul edilir ve bu malzemelerin korunması ve detaylı araştırmalara tabii tutulması gerekmektedir. Bu alanlar arkeometri ve koruma bilimi olarak malzeme biliminin çalışma alanlarına girer (Şekil 1.1) [1].

Arkeolojik nesnelerin fiziksel ve kimyasal tanımlamaları, geçmiş dönemlere ait birçok bilgi verebilir. Arkeolojik bir seramik parçanın incelenmesi ile elde edilebilecek örnek bilgiler aşağıda Çizelge 1.1'de verilmiştir [2]. Geçmişte yaşamın her alanında kullanılan bu seramik malzemeler en az 400°C'de pişirildikleri için kırık parçaları bile günümüze kadar ulaşmıştır. Bu yüzden, arkeolojik kazılarda en çok bulunan eserlerin seramik parçalar olduğu söylenebilir [3].



Şekil 1.1. Arkeometrik analizlerin şematik uygulama alanları [1]

Çizelge 1.1. Arkeolojik seramiklerin özellikleri ve bu özelliklerden elde edilebilecek bilgiler [2]

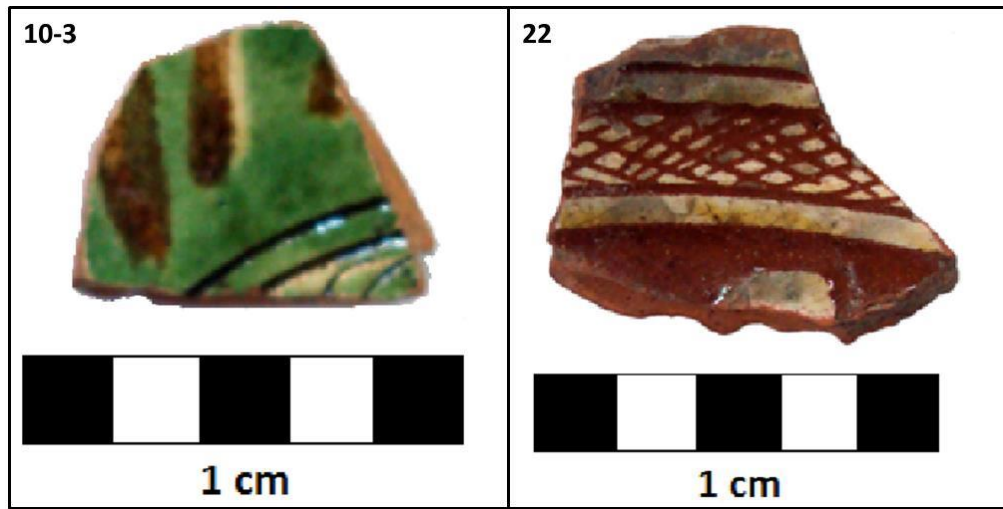
Seramik Özelliği	Elde Edilen Bilgi	
Teknik Yapı	Teknik Seviye	Kültür Seviyesi Kültürel Etkileşim Kültür Alanları
Şekil	Gereksinim	
Yüzey İşlemesi	Beğeni	
Üretim Sistemi	Sosyoekonomik Yapı	Yerleşim Dokusu Nüfus Alanları Coğrafi Sınırlar Zaman Dilimi
Coğrafi Yayınım	Sosyopolitik Yapı	
Stratigrafik Dağılım	Kullanım Süresi	

Bu çalışmada incelenen 12 adet seramik numune Makedonya’da Prilep ve Üsküp kalesi kazılarında elde edilmiştir. Bu bölgelerin haritası Şekil 1.2’de verilmiştir. Prilep (Makedonya) kazısından elde edilen Bizans dönemi numunelerinin temsili fotoğrafları Şekil 1.3’te, Üsküp Kalesi (Makedonya) kazılarında bulunmuş Bizans Dönemi numunelerinin fotoğrafları Şekil 1.4’te,

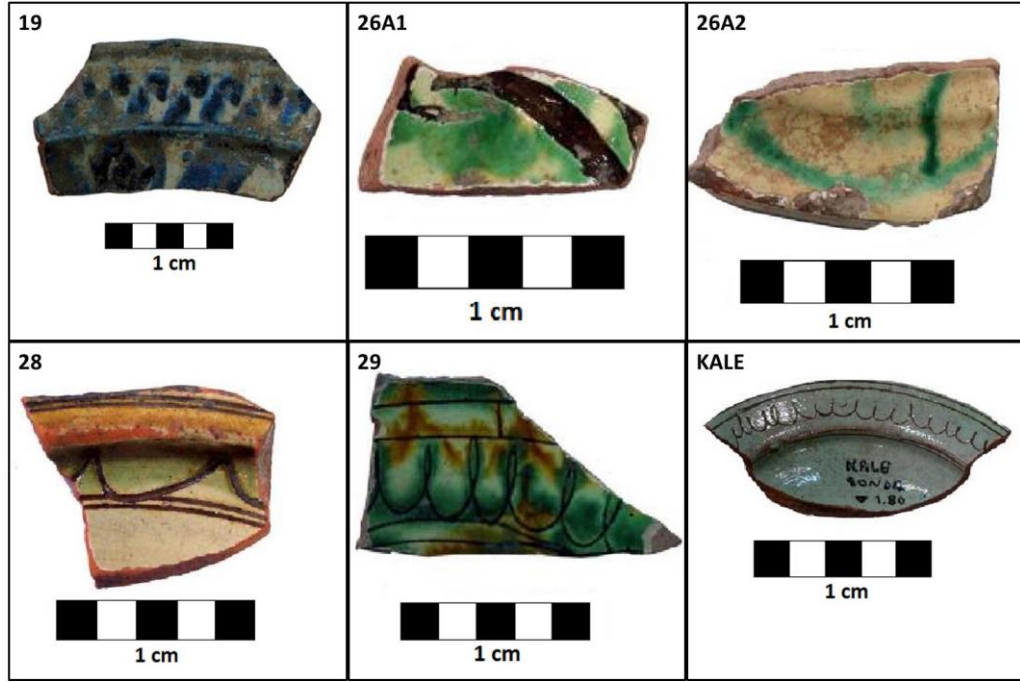
Üsküp Kalesi (Makedonya) kazılarında bulunmuş Osmanlı Dönemi numunelerinin fotoğrafları ise Şekil 1.5'te verilmiştir.



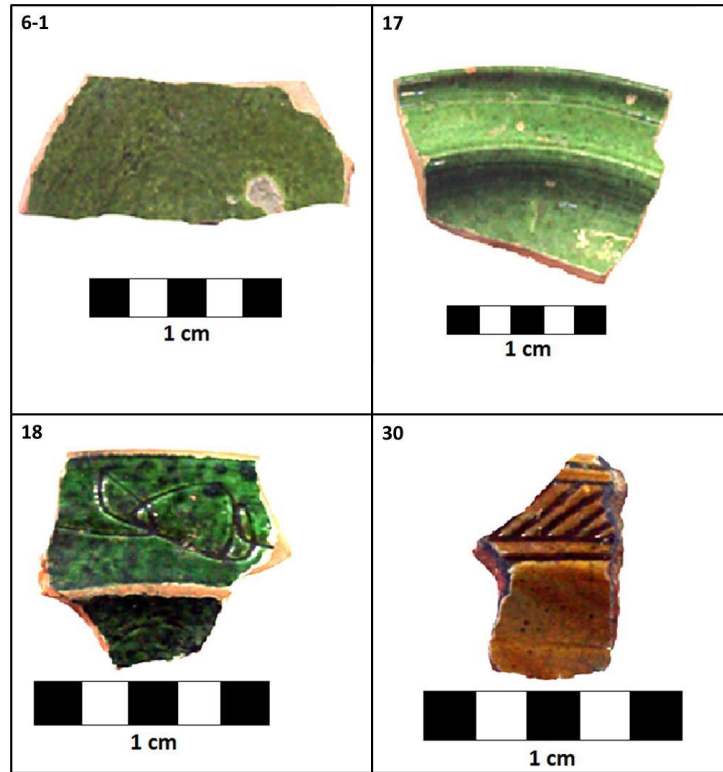
Şekil 1.2. Makedonya'nın konumu ve Üsküp-Prilep Bölgeleri



Şekil 1.3. Üsküp Kalesi (Makedonya) kazılarında bulunmuş Bizans Dönemi numunelerinin fotoğrafları



Şekil 1.4. Prilep (Makedonya) kazısından elde edilen Bizans dönemi numunelerinin fotoğrafları



Şekil 1.5. Üsküp Kalesi (Makedonya) kazılarında bulunmuş Osmanlı Dönemi numunelerinin fotoğrafları

Metal eserler ise toplam 22 adet olmak üzere Makedonya’da çeşitli bölgelerinden ele geçirilmiştir. Bu eserler arkeologlar tarafından 6. yy. ile 16. yy.’ lar arasında tarihlendirilmiştir. Metallerin eser kodları, ele geçirildiği bölgeler, ait olduğu dönemler ve fotoğrafları sırasıyla Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Makedonya Müzesi’ne ait eserlerin; eser kodları, tanımları, ele geçirildiği bölgeler, ait olduğu yüzyıllar ve fotoğrafları

NO	ESER TANIMI	KAZI BÖLGESİ	DÖNEMİ	ESER FOTOĞRAFI
M1	Küpe	Üsküp Kalesi/ Makedonya	XIV. yy.	
M2	Ayin Kasesi	Üsküp Kalesi/ Makedonya	XVI. yy.	
M3	Şişe Boyunluğu	Üsküp Kalesi/ Makedonya	X.-XII. yy.	

M4	Kutu Kilidi	Üsküp Kalesi/ Makedonya	XIII. yy.	
M5	Aslan Figürü İşlenmiş Yüzük	Üsküp Kalesi/ Makedonya	geç XIV. yy.	
M6	İğne, Saç Tokası	Üsküp Kalesi/ Makedonya	XIII. yy.	
M7	Haç, Kolye Ucu	Radolishta/ Makedonya	XI. yy.	
M8	Küpe	Bilinmiyor	XII. yy.	
M9	Mahmuz	Gradec/ Makedonya	XIV. yy.	

M10	3 Boncuklu Küpe	Viniciani/ Makedonya	VIII.-IX. yy.	
M11	Küpe, Yeni Ay Şeklinde	St. Erasmo- Ohrid/ Makedonya	VII.-VIII. yy.	
M12	Kemer Tokası (Küçük)	St. Erasmo- Ohrid/ Makedonya	VII.-VIII. yy.	
M13	Kemer Tokası (Büyük)	St. Erasmo- Ohrid/ Makedonya	VII.-VIII. yy.	
M14	Kemer Kolye	Radolishta/ Makedonya	VII.-VIII. yy.	

M15	Broş	Viniciani/ Makedonya	geç VI. yy.	
M16	Kolye, Süvari Figürü	Zovik-Bitola/ Makedonya	VI.-VIII. yy.	
M17	Küpe, Piramid Şeklinde	Bilinmiyor	VIII. yy.	
M18	Kemer Tokası	Bilinmiyor	VI.- erkenVII. yy.	

M19	Broş	Prilep/ Makedonya	geç VI. yy.	
M20	Kemer/ Broş	Drenovo/ Makedonya	VII.-VIII. yy.	
M21	Broş	Rakle/Prilep/ Makedonya	geç VI. yy.	
M22	Küpe, Yeni Ay Şeklinde	Radolishta/ Makedonya	VII.-VIII. yy.	

2. ARKEOMETRİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Arkeometrik Karakterizasyon Yöntemleri

Arkeolojik materyallerin karakterizasyonu, o dönemin üretim teknolojisinin belirlenmesinde büyük bir rol oynar. Arkeometrik materyallerin karakterizasyonunda, fiziksel ve kimyasal analiz teknikleri kullanılabilir. Literatürde, arkeometrik incelemeler için yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal analiz teknikleri Çizelge 2.1 ve 2.2’de verilmiştir [4].

Bir arkeolojik malzemenin karakterizasyonunda amaç; numuneye hiç tahribat vermemek veya minimum tahribat vermek olmalıdır. Karakterizasyon yöntemlerinin seçimi altyapılar doğrultusunda hangi bilgilerin elde edilmek istendiğine göre değişebilir. Her tekniğin birbirine göre avantajı veya dezavantajı olabilir. Örneğin, X-Işını Floresans (XRF) analizi arkeometri alanında çok yaygın olarak kullanılan spektroskopik bir analiz yöntemidir, nicel ve nitel güvenilir elementel bilgiler verir, orijin belirlenmesinde kullanılabilir. Fakat; XRF analizinde numunenin toz olarak hazırlanması gerekir ve eser (trace) elementlerin belirlenmesinde bazı sıkıntılar gözlenebilir [5,6].

Çizelge 2.1. Arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan kimyasal analiz teknikleri [4]

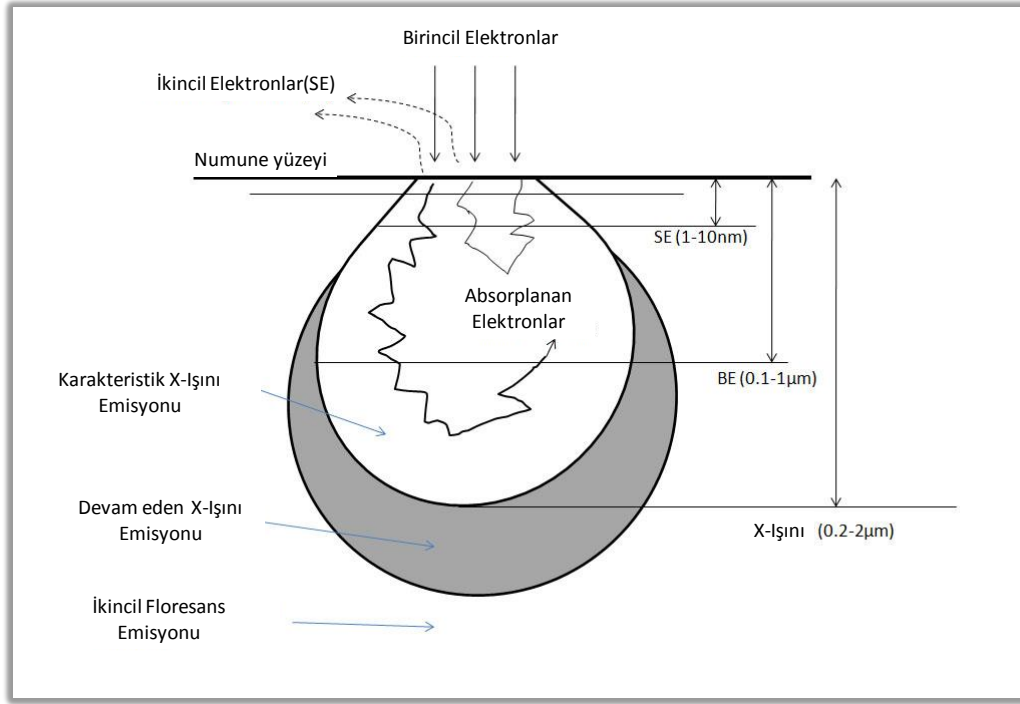
Karakteristik	Karakterizasyon Aracı
Bünye kompozisyonu	-İndüktif çift plazma emisyon spektroskopisi (ICP) -Yaş kimyasal analiz -Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) -X-ışını difraksiyonu (XRD) -X-ışını floresansı (XRF) -Nötron aktivasyon analizi (NAA)
Safsızlık kompozisyonu/ Konsantrasyon	-İndüktif çift plazma emisyon spektroskopisi (ICP) -Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)
Elementel dağılım/ Bölgesel kimya	-Optik mikroskop (OM) -Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışını spektroskopi (EDS) veya dalga boyu saçınımlı X-ışını spektroskopi (WDS) -Elektron prob mikroanaliz (EPMA) -Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) -Analitik elektron mikroskobu (AEM) -Taramalı TEM (STEM) EDS ve elektron enerji kayıp spektroskopisi (EELS) -X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS)
Yüzey/ Arayüzey kimyası	-X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, ESCA) -Auger elektron spektroskopisi (AES) -İkinci iyon kütle spektroskopisi (SIMS) -İyon saçınım spektroskopisi (ISS) -Ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS) -Kızılötesi spektroskopisi (IR) -Raman spektroskopisi
Kurutma/ Termokimyasal olaylar (dekompozisyon ve dehidrasyon)	-Termomekanik analiz (TMA) -Dilatometre -Termogravimetrik analiz (TGA) -Diferansiyel termal analiz (DTA) -Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) -Gaz kromatografi/kütle spektroskopisi (GC/MS)

Çizelge 2.2. Arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan fiziksel analiz teknikleri [4]

Karakteristik	Karakterizasyon Aracı
Yoğunluk	-Boyut ve kütle ile yoğunluk -Hidrostatik ağırlık (Arşimed metodu) -Piknometre -Ağır sıvılarla karşılaştırma
Yoğunlaşma	-Termomekanik analiz (TMA) -Dilatometre
Porozite	-Civa porozimetresi
Yüzey alanı/ Porozite	-BET gaz adsorpsiyon -Geçirgenlik -Küçük açı nötron saçınımı (SANS) -Küçük açı X-ışını saçınımı (SAXS)
Yoğunluk homojenitesi	-Civa porozimetresi -Optik mikroskop -Taramalı elektron mikroskobu (SEM) -X-ışını radyografisi -Ultrasound -Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) -Kalıp penetrasyonu
Tane boyutu, dağılımı, morfolojisi, ve dokusu	-Optik mikroskop (OM) ve kantitatif stereoloji -Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve kantitatif stereoloji -Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) -Taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) -X-ışını difraksiyonu (XRD)
Faz tanımlama/ Moleküler yapı	-X-ışını difraksiyonu (XRD) -Elektron difraksiyon (ED) -Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) -Raman spektroskopisi -Genişletilmiş X-ışını analiz ince yapı (EXAFS) -Nötron difraksiyonu
Termal olaylar (faz geçişleri ve dönüşümleri)	-Diferansiyel termal analiz (DTA) -Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) -Termomekanik analiz (TMA) -Dilatometre

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ise arkeometrik incelemelerde yaygın olarak kullanılan bir diğer cihazdır [7]. Elektronların numune ile etkileşimi sonucu bazı sinyaller elde edilir ve numunelerin topografik, morfolojik ve mikroyapısal görüntüsü alınır. Numunelerin mikroyapısında bulunan katkı maddeleri, porlar, varsa astar ve sır tabakaları, kristalize ve camsı bölgelerin her biri üretim teknolojisinin belirlenmesinde birer ipucu olabilirler. Aynı zamanda SEM, enerji saçılımlı X-Işını (EDX) detektörü ile birlikte kullanılarak bölgesel nitel ve nicel kimyasal bileşim bilgisi verir [8]. Bu özelliği, diğer kimyasal analiz yöntemlerine göre SEM analizini daha avantajlı hale getirebilir.

Fakat bu yöntemde; tam nicel analizlerde numune ile elektronun etkileşim hacminden kaynaklanan sorunlar yaşanabilir. Çünkü SEM-EDX analizi, numunenin iki boyutta olan mikroyapı görüntüsüne göre yapılır, üç boyutta analiz yapılan bölgenin alt derinliklerinde farklı fazların olup olmadığı bilinemeyebilir. Elektron Mikroskobunda elektronların numune ile etkileşim hacimleri Şekil 2.1’de verilmiştir. SEM-EDX analizinde numune ile elektronun etkileşim hacmi analiz sırasında sıkıntılar yaşıyorsa Geçirimli Elektron Mikroskobu ile kimyasal analiz (TEM-EDX), SEM-EDX analizine göre daha avantajlı hale gelebilir. Çünkü; TEM-EDX’ de elektronun numune ile etkileşim hacmi nanometre seviyelerindedir, bu sebeple, bu TEM-EDX analizi ile SEM-EDX analizine göre daha kesin kimyasal kompozisyon belirlenir. Aynı zamanda, ince taneli kil matrisleri bazen SEM’ de BSE görüntüleme modundaki çözünürlükten daha küçük olabilirler. TEM ise; neredeyse atomik boyutta çözünürlük sağlar [9]. Fakat bu tekniğin de dezavantajı numune hazırlık işlemlerinin zorluğu, maliyet ve zamandır [10]. Bu yüzden, TEM’ in genellikle arkeolojik seramiklerin sırlarında bulunan luster tabakasındaki nanometre boyutunda pigmentlere ve bazı sır-bünye arayüzeyinde oluşmuş kristallere uygulandığı görülmektedir [11-14], ama literatürde arkeolojik seramiklerin bünyelerinde kil matrisine de uygulanan TEM analizi çalışmaları mevcuttur [9].

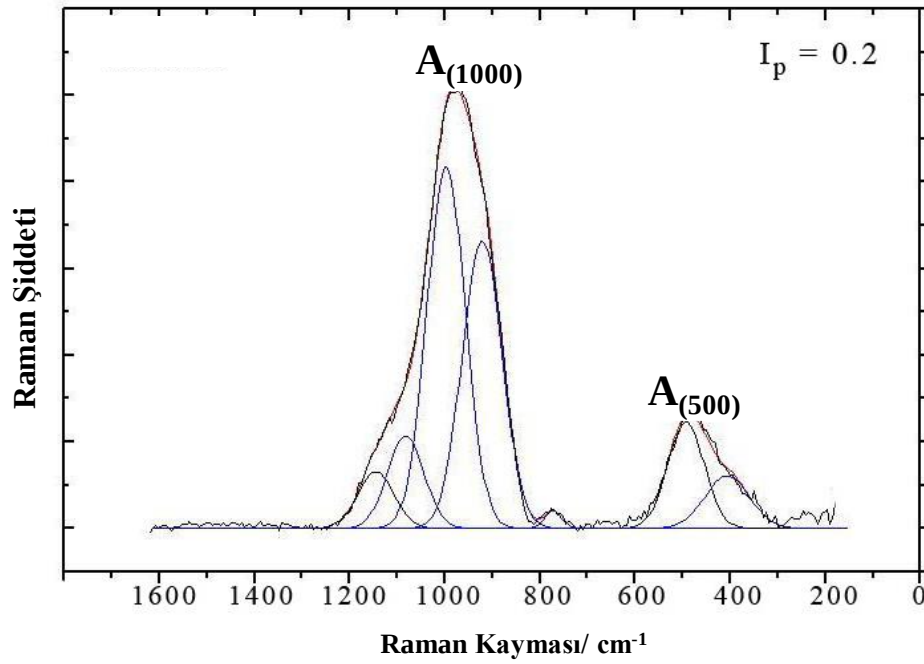


Şekil 2.1. SEM ‘de elektron demetinin numune ile etkileşim hacminin temsili gösterimi [15]

X-Işını Difraktometresi (XRD) ise kristalin fazda olan kültürel miras materyallerinin analizinde en çok kullanılan cihazdır. Mineralojik bilgi sağlar, kullanımı pratik ve düşük maliyetlidir [16,17]. Killer pişirim ardından yeniden yapılanırlar, ya amorf hale gelirler ya da yeni fazlara dönüşürler. Dolayısıyla, XRD ile killerin dönüştüğü yeni kristalin fazlar belirlenir ve buradan numunelerin pişirim sıcaklığı tahmin edilebilir. Fakat XRD paternlerinin diğer nümerik analiz sonuçları gibi yorumlanması kolay olmayabilir, çünkü çoğu mineraller çoklu difraksiyon piklerine sahiptir ve bazen minerallerin difraksiyon pikleri birbirleri ile çakışabilir. Yapıda varolan fazlar doğru olarak belirlendikten sonra, fazların pik alanları (pik yükseklikleri) ve miktarları ile ilgili ilişkiler kurulup, fazların miktarları yarı-nicel olarak hesaplanabilir [17].

Arkeolojik nesnelerin, faz analizinde yaygın olarak kullanılan tahribatsız bir diğer karakterizasyon cihazı ise Raman spektroskopisidir. Literatürde arkeometri alanında bu konu ile ilgili yapılan çalışmalar her geçen gün hızla artmaktadır [18, 19]. Raman Spektroskopisinin XRD’ ye göre avantajı, amorf fazları da analiz edebilir olmasıdır. Raman spektroskopisinin arkeometri dalında uygulanma alanı çok geniştir, arkeolojik cam, seramik bünyesi ve sırtı, duvar

boyaları, ikonlar ve nano boyutta renk verici pigmentlerin tamamı Raman spektroskopisi ile analiz edilebilir. Aynı zamanda bu analiz yöntemi ile, sırların silikat içeren camsı malzemeler olmasından yararlanılarak sırn pişirim sıcaklığının tahmini ilgili yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Cam yapısında bulunduğu gibi, SiO_4 tetrahedraları içinde silikat ağ örgüleri vardır. Bu SiO_4 tetrahedral bağları Al, Mg, Fe vb. alkali, toprak alkali iyonlarla yeniden şekillenir. SiO_4 tetrahedrası çok iyi tanımlanmış bir yapıdır ve bu yapının farklı yapılanmış halleri özel titreşim karakteristikleri verir [20]. Raman spektroskopisi, SiO_4 tetrahedrasında gerçekleşen, bu titreşim değişikliklerini raman bantlarının şiddetlerinden, en-boy oranlarından ve spektral bant pozisyonlarından ortaya çıkarabilir. Raman spektroskopisinde, iyonik bağ karakterinde olan Al-O bağlarının bantları ihmal edilir, kovalent bağlı olan, daha güçlü sinyal veren Si-O eğilme ve gerilme modları esas alınır. Pişirim sıcaklığının belirlenmesi yöntemi, camsı silikatların kompozisyona bağlı fonksiyonlarının gruplandırılmasını esas alır. Bu amaçla, “polimerizasyon indeksi (I_p)” olarak adlandırılan bir terim geliştirilmiştir. Polimerizasyon indeksi, Raman bantlarında eğilme Si-O-Si titreşim (A_{500}) ve gerilme Si-O titreşim (A_{1000}) integrasyon alanlarının birbirlerine oranıdır (A_{500} / A_{1000}). Camsı silikatlar, Colomban ve ark. [21], tarafından polimerizasyon indekslerine göre 7 gruba ($0 < I_p < 7$) ayrılmıştır. Farklı I_p değerlerinin farklı sır pişirim sıcaklıklarını verdiği, düşük I_p değerlerinin düşük pişirim sıcaklıklarını gösterdiği belirlenmiştir. Örneğin, $I_p < 0.8$ değerleri yüksek kurşunlu sırlarda düşük pişirim sıcaklıklarını ($600-800^\circ\text{C}$), $0.8 < I_p < 7$ değerleri yüksek alkali ve toprak alkali içerikli sırlarda daha yüksek pişirim sıcaklıklarını gösterir [18,20-23]. “ I_p ” değerini hesaplamada kullanılan “ A_{500} / A_{1000} ” raman bantlarının ve integrasyon alanlarının gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Örnek bir Raman analiz sonucunda Raman bantlarında integrasyon alanının gösterimi ve polimerizasyon indeksi hesabı [18]

Arkeolojik seramiklerin analizinde, silikatların titreşim modu bantlarından yararlanılan bir diğer analiz ise Kızıl Ötesi (IR) yöntemidir. IR analizi ile bir arkeolojik seramiğin bünyesinin ve sırnın fazları, sırı içerisindeki pigmentleri ve pişirim sıcaklığı belirlenebilir [22]. Literatürde, arkeolojik seramiklerin bünyelerinde bulunabilecek fazların absorpsiyon bantları bilinmektedir. Örneğin; volastonit; 1085 cm⁻¹, kırmızı kilden gelen kaolonit 1034 cm⁻¹, kuvars 692 cm⁻¹, gehlenit 647 cm⁻¹, hematit 531 cm⁻¹, mikroklin 466 cm⁻¹ absorpsiyon bantlarına sahiptirler [24] ve IR analizinde bu absorpsiyon bantları ile mineraloji belirlenir ve bu fazların oluşum sıcaklıklarına göre numunelerin pişirim sıcaklıkları tahmin edilebilir. Örneğin, 800°C'ye kadar kararlı olan hidroksil grubunun IR bantları yaklaşık 3630 cm⁻¹ aralığındadır. Mendolovici ve ark. [25], yaptıkları bir çalışmada IR analizinde 3628 cm⁻¹ aralığında IR bandı bulmuşlar ve numunenin yaklaşık 800°C' de pişirildiği belirtmişlerdir. IR analizi ile pişirim sıcaklıklarının tahmini ile ilgili başka bir yaklaşım da Shoval [26], tarafından geliştirilmiştir. Farklı pişirim sıcaklıklarına sahip birçok numunenin IR analizleri yapılmış ve silikatlarda maksimum olan Si-O modunda gerilme bandında pişirim sıcaklığı arttıkça dalga boyunun arttığı gözlenmiştir ve gerilme Si-O bantlarının

değerlerinin karşılık geldiği pişirim sıcaklıkları belirlenmiştir. Literatürde bu yöntem kullanılarak arkeolojik seramiklerin pişirim sıcaklıklarının belirlendiği çalışmalar da mevcuttur. Raskovska ve ark. [22], inceledikleri arkeolojik seramiğin Si-O gerilme bandını 1036-1088 cm⁻¹ aralığında tespit etmiş ve numunenin 700-800°C arasında pişirildiğini belirlemişlerdir.

2.2. Arkeolojik Seramiklerin Bünyeleri ile İlgili Literatür Bilgileri

Eski dönemlerde seramik endüstrisinin merkezlerinin kilce zengin bölgelerin yakınlarında bulunduğu ve seramik parçaların bünyelerinin genel olarak kil, kaolen, kuvars, feldispatik ya da mikaca zengin hammaddelerden hazırlandığı bilinmektedir [27]. Geleneksel seramiklerde; killer, kolay işlenebilirlik için ince tane boyutu ve plastik şekil vermeyi sağlarlar, feldispatlar, pişirme sıcaklığında yoğun bir sıvı oluşturmaya yardımcı olup pişmiş ürüne sağlamlık verirler. Kuvars ise oda sıcaklığında dolgu maddesi görevi görür, pişme sıcaklığında ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) yoğun bir sıvı oluşturur ve pişmiş parçaların ısıl genleşmesini önler [28].

Bir seramiğin pişirim sonrası bünyesinin nihai kompozisyonu bünyenin hazırlanma aşamasında kullanılan başlangıç kompozisyonuna (kil mineralleri, kalsit vb.), ve pişirim sürecine (pişirim sıcaklığı, süresi ve atmosferi, ısıtma/soğutma hızı vb.) bağlıdır [29]. Pişirim sırasında sıcaklığın yükselmesi ile; kil matrisi ve taneler arasında ilerleyerek artan etkileşimler, mineral fazlarda değişimler, kil matrisinde agregasyon oranının artması ile ikincil porozitelerin oluşması ve taneler arası köprülenmeler gerçekleşir [4]. Killi toprak ürünlerinde, pişirim sıcaklığının etkisini anlamak, o dönemin üretim teknolojisini anlamak için önemlidir. Antik zamanlarda Akdeniz çevresinde genellikle, seramik hammaddeleri olarak kalkerli killer kullanılırdı, kalkerli killerden üretilen seramiklerin genelde düşük sıcaklıklarda farklı vitrifikasyon özellikleri görülür (yoğun vitrifikasyon 850°C' de), özellikle kararlı yapılar ise 850-1050°C arasında gözlenir [30]. Kalsiyumca zengin killerde bulunan kalsiyum; gehlenit, anortit, volastonit ve diopsit gibi fazlara kolayca dönüşebilir. Fakat, kalsiyumca fakir killer ise kalsiyumca zengin killer gibi geniş kompozisyonel çeşitlilik

göstermezler [31]. Seramik bünyelerde pişirim sırasında meydana gelebilecek genel reaksiyonlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- (1) $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \text{ (dolomit)}) = \text{CaO (kalsiyumoksit)} + \text{MgO (periklas)} + 2\text{CO}_2$
(700°C)
- (2) $(\text{CaCO}_3 \text{ (kalsit)}) = \text{CaO} + \text{CO}_2$ (830-870°C)
- (3) $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{ (illit)} + 6\text{CaCO}_3 \text{ (kalsit)} = 3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \text{ (gehlenit)} +$
 $6\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2 \text{ (silika)}$ (800°C)
- (4) $\text{CaO (kalsiyum oksit)} + \text{SiO}_2 \text{ (silika)} = \text{CaSiO}_3 \text{ (volastonit)}$ (800°C)
- (5) $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \text{ (illit)} + 2 \text{CaCO}_3 \text{ (kalsit)} + 4 \text{SiO}_2 \text{ (silika)} =$
 $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \text{ (K-feldispat)} + (2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8) \text{ (anortit)} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (900°C)
- (6) $(\text{SiO}_2 \text{ (kuvars)}) + (\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \text{ (dolomit)}) = (\text{CaMgSi}_2\text{O}_6) \text{ (diopsit)} + 2\text{CO}$
(900°C)
- (7) $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \text{ (gehlenit)} + 2 \text{SiO}_2 \text{ (silika)} = \text{CaSiO}_3 \text{ (volastonit)}$
 $+ 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8 \text{ (anortit)}$ (T>950°C)
- (8) $3\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{ illit(muskovit)} + 2\text{SiO}_2 = 3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \text{ (sanidin)}$
 $+ \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} \text{ (Müllit)} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{eriyik}$

Bir seramik bünyenin analizinde bulunan karbonatlar, düşük sıcaklıklarda pişirime işaret ederler [32]. Karbonatlar genellikle 800°C’ den daha düşük sıcaklıklarda ergimeye başlarlar, karbonatların yapısındaki “Mg” ve “Ca” birer ergitici katkı maddesi olarak davranmaya başlarlar, ve 1000 °C’ den sonra karbonatların vitrifikasyonları gözlenir. Dolomit (1) ve kalsitin (2) dekompozisyonları 700°C altında başlar ve 850°C ‘de tamamlanır [33]. Karbonatların bozunumundan oluşan kalsiyum oksit (CaO), bünyede bulunan silika (SiO₂) ile reaksiyona girerek 800°C’ de volastonit (CaSiO₃) fazını (4) oluşturabilir [4]. Yapıda bozunumu tam gerçekleşmeyen dolomit ise, 900 °C’ de kuvars ile etkileşime girerek bir piroksen üyesi olan diopsiti (6) oluşturur [33]. Aynı zamanda, kalsit ile kilin ısıl genleşme katsayılarının birbirleri ile uyumlu oldukları bilinmektedir, seramiğin bünyesine ilave edilen kireç taşının ısıl stresi düşürmesi amaçlanabilir. Fakat bünyede çok fazla kalsit içeren numunelerin pişirim sıcaklığı tüm kalsitin bozunumuna yetecek kadar yüksekse, numunenin bünyesinde ısıl genleşme katsayısı uyumsuzluğu başlar ve önemli çatlaklar gözlenir [32].

Kaolinit, kararlılığını 500-600°C’de kaybederken, kil minerallerinden illit ve montmorillonit, “OH” su kaybederek kararlılıklarını 900°C’den sonra kaybederler [32]. Aynı zamanda, 800°C’ de illitin, bünyede bulunan kalsit ile reaksiyona girerek bir kalsiyum alimuna silikat fazı olan “gehlenit” fazını (3) oluşturduğu bilinmektedir [4]. Gehlenitin silika ile 950°C’den daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu volastonit ve anortit fazları (7) oluşur [27]. İllit ve kalsit, silika ile de reaksiyona girebilir. Bu durumda (5), 900 °C’ de potasyum feldispat (K-feldispat) ve anortit fazları oluşur [33]. Kuvars ve feldispat türleri kararlılıklarını 1050°C’ ye kadar koruyabilirler [34]. 1000-1100 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ise filosilkatların tamamen kaybolup sanidin ve müllit fazlarına dönüştükleri ve bir miktar eriyik bıraktıkları (8) gözlenmiştir [33]. Ayrıca literatürde, 1000°C’ den daha yüksek sıcaklıklarda ise illit fazının bozunumunun, spinel ($MgO.Al_2O_3$) ve hersinit ($FeO.Al_2O_3$) arasında bir ara faz oluşturduğu bilgisi mevcuttur [34].

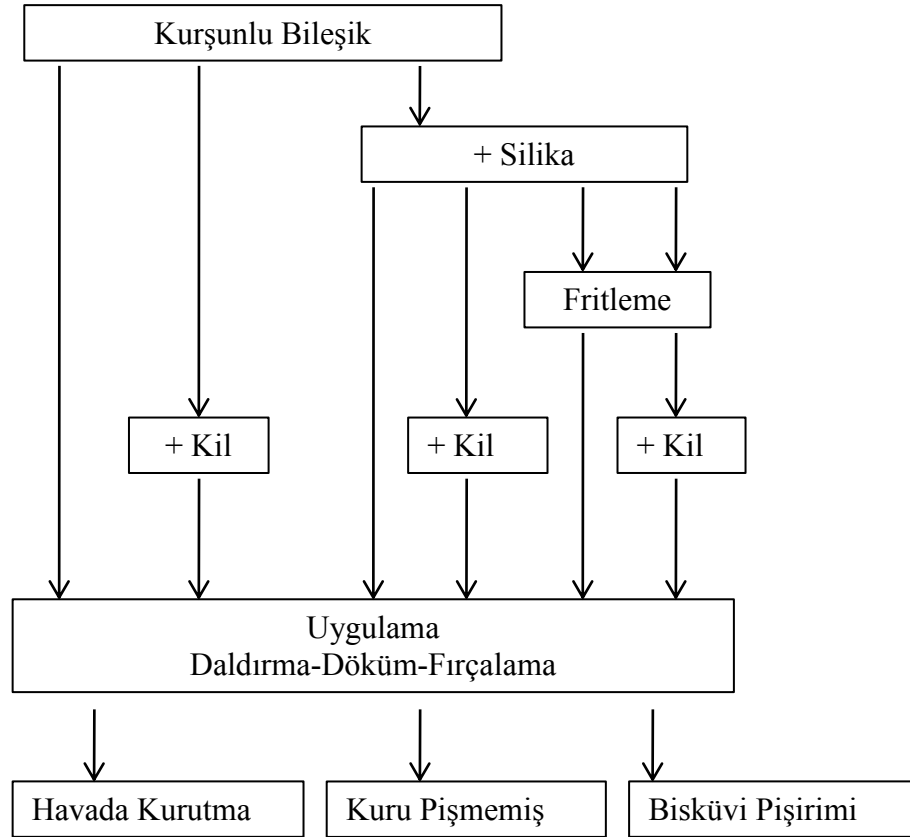
Seramik bünyelerde pişirim sürecinde gerçekleşen reaksiyonların bilinmesi, pişirim sıcaklıklarının belirlenmesine yardımcı olabilir. Faz karakterizasyonundan yola çıkarak pişirim sıcaklığı tahmin çalışmaları literatürde oldukça yaygındır. Örneğin; Sırbistan’da bulunan ortaçağ Bizans seramiklerinin faz analizleri PXRD (Toz X-Işını Difraktometresi) ile yapılmış ardından numunelerin pişirim sıcaklıkları belirlenmiştir. Faz analizi sonucunda numunelerin bünyelerinde genel olarak; kuvars, kil mineralleri (illit ve muskovit), albit, anortit diopsit, gehlenit, kalsit ve hematit fazları bulunmuştur, numunelerin genel olarak pişirim sıcaklıkları 800-900°C olarak belirlenmiştir. İçeriğinde gehlenit ve diopsit bulunan numunelerde pişirim sıcaklığının en az 800°C olduğu, hematit fazı bulunan numunelerin ise oksidatif atmosferde pişirildikleri belirtilmiştir [35]. Ayrıca, hematitin, bünyeye kırmızımsı renk verdiği bilinmektedir. % 1-1,5 (ağ.) arasında var olan hematit, bünyeye kırmızı renk vermek için yeterli olabilmektedir [36]. Redüktif atmosferde pişirilen seramiklerin bünyeleri ise siyah ya da grimsi renktedir, Mössbauer spektroskopisi bünyelerde varolan demirin oksidasyon durumu ile ilgili bilgi edinmek için kullanılan bir diğer analiz yöntemidir [37].

2.3. Yüksek Kurşunlu Sırlar

Bizans orta çağ dönemi sırlarının ortak özellikleri genellikle yüksek kurşun oksit (PbO) içermeleridir [38]. Transparan yüksek kurşunlu sırlar, ilk olarak Roma döneminde kullanılmaya başlanmıştır ve bu sırların kullanımları ortaçağ döneminde de devam etmiştir. Çünkü kurşunlu sırların alkali sırlara göre birçok avantajı vardır. Bunlar; sırnın hazırlanma ve uygulama aşamasının kurşunun düşük ergime sıcaklığından dolayı daha kolay olması, sır hatalarının olasılığının az olması ve yüksek optik özellikler elde edilebilir olmasıdır. İlk yüksek kurşunlu sırların tipik kompozisyonu % 45-60 PbO, % 2' den az alkali oksit ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) ve % 2-7 civarında Al_2O_3 şeklindedir. Bu kompozisyon, Roma dönemi, ortaçağda Bizans ve İslam dünyalarında da yaklaşık olarak aynı kalmıştır. M.S.Tite [39], 13. yüzyıl Bizans Dönemine ait bir seramik numunenin yüksek kurşunlu sırnın içeriğini SEM-EDX analizi ile “ % 69.6 PbO, %28 SiO_2 , %1.5 Al_2O_3 , % 0.1 Na_2O , % 0.2 K_2O , % 0.4 CaO, % 0.1 MgO ve % 0.1 FeO” olarak belirlemiştir. Bizans ortaçağ döneminde renksiz kurşunlu sır genellikle beyaz bir astar tabakası ile kaplanan bünye üzerine uygulanırdı ve daha sonra sır yüzeyi graffito oymaları veya boyama işlemi ile renklendirilip dekore edilirdi. Normalde parlak, düşük sıcaklıklarda opak bir görüntü veren yüksek kurşunlu sır, bakır (Cu) ve demir (Fe) gibi metal oksitler ile kolayca renklendirilebilir. Metal katyonların sıra renk verme olayı Ligand Alan teorisi ile açıklanabilir [40]. Oluşan renk, metal iyon cinsinin yanı sıra metalik iyonun değerliliğine de bağlıdır. Yüksek kurşunlu sırdaki yeşil renk genellikle sırdaki Cu^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının varlığına bağlıdır. Sarı ve kahverengi arası renkler ise Fe^{+3} oksitleri ve kompleksleri ile elde edilebilir. Kobalt (Co) bazlı pigmentler ise CoO_4 kompleksine bağlı olarak sıra mavi renk verirler. Mavi renk veren Co, Sn ve Ni ile birlikte bulunabilir [38]. Mn^{+2} katyonunun ise redüktif atmosferde kahverengi-sarı renk verdiği bilinmektedir, oksidatif atmosferde ise tüm mangan oksitlerin (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ve MnO) bazı parçacıkları siyah renk verebilir [41].

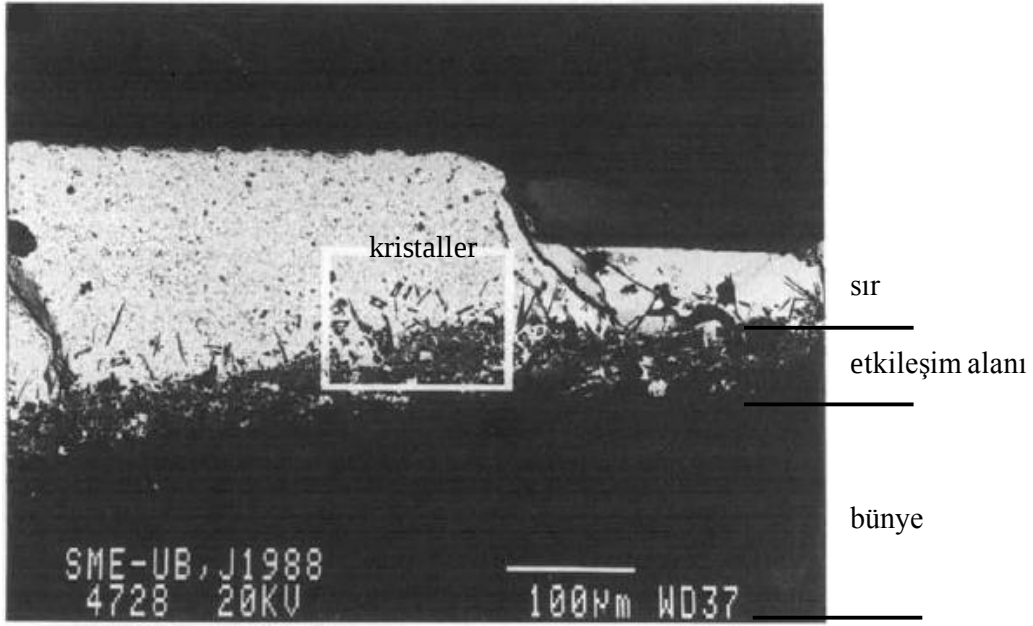
Sır yapımında kullanılan kurşun oksit fazları fırında ergimiş kurşun metalinin üzerindeki oksit tabakalarının toplanması ile elde edilebilir. Kurşunlu sırların uygulanmasında en basit yöntem, doğal kurşun oksit (PbO, litharge),

kırmızı kurşun (Pb_3O_4) , beyaz kurşun ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$ ya da galena (PbS) kurşun fazlarından hazırlanan sulu bir süspansiyonun direkt seramik üzerine uygulanmasıdır. İkinci yöntem ise kurşunlu bileşiğin kuvars kumu formunda öğütülmüş silika veya silikaca zengin killerle karıştırılmasıyla gerçekleşir. Ayrıca, kurşunlu bileşik ve silika frit haline getirilip, öğütülebilir ve sır süspansiyonu bu frit ile hazırlanabilir. Kurşunlu sırların yapımında olası süreçler Şekil 2.3'te verilmiştir. Tüm bu yöntemlerde sıra kil, sakız veya nişasta ilaveleri yapılabilir, bu şekilde plastiklik ve sır-bünye arasındaki bağlayıcılık sağlanır. Sır, daldırma, döküm veya fırçalama yöntemleri ile havada kurutulan, kuru pişmemiş, veya bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin bünyelerine uygulanır ve pişirilir. Transparan yüksek kurşunlu sırların (% 45-60 PbO , % 1 Na_2O+K_2O) 800-1050 °C arasında 104 poise viskoziteye sahip olduğu bilinir [39]. İspanyada Orta çağ fırınlarından bulunan kurşunlu sırların pişirim sıcaklıkları XRD ve Mössbauer analizleri ile 850-950 °C olarak tespit edilmiştir [42].



Şekil 2.3. Yüksek kurşunlu sırların hazırlanma süreçleri [39]

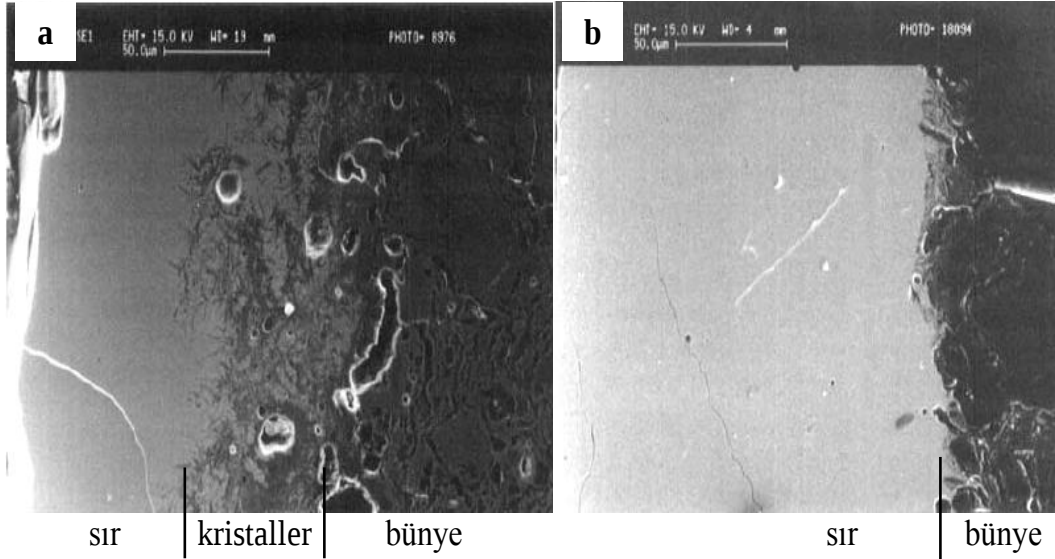
Kurşunlu bileşik, tek başına kullanıldığı zaman, kurşun elementi pişirim sırasında bünyeye doğru taşınır. Böyle durumlarda, en son üründe kurşun oksit içeriği sır kompozisyonundan çıkarılırsa, kalan oksitlerin kompozisyonları bünyenin kompozisyonu ile aynı ya da çok benzer olur. Sır bileşiminde, kurşun silika ile birlikte kullanıldığında ise kurşun ve silika birlikte reaksiyona girerek pişirim sırasında sıırı oluşturur ve bu sırada bünyeden bazı bileşenlerin (alüminyum, kalsiyum, demir ve alkaliler) sıra doğru taşınmaları gerçekleşir. Bu durumda sıran nihai kompozisyonu bünye kompozisyonu ile tutmaz, çünkü; nihai sır kompozisyonu bünye bileşenlerinin difüzyon özelliklerine bağlıdır [39]. Pişirim sırasında sır ve bünye arası oksitlerin difüzyonu sonucu sır ve bünye arasında bir etkileşim alanı oluşabilir. Sır-bünye arası iyonların difüzyonu sonucu arayüzeyde yeni fazlar yeni morfolojik yapılar oluşabilir. Arayüzeyde gerçekleşen bu reaksiyonlar birçok farklı parametrelere bağlıdır. Bunlardan bazıları; bünye-sır kompozisyonu, sır kalınlığı, pişirim sıcaklığı, sır viskozitesi ve proses (tek/çift pişirim) şeklidir. Aynı zamanda arayüzeyde oluşan yeni fazlar/kristallerin seramik ürünün; kimyasal, mekaniksel dayanım ve estetiksel görünüm gibi birçok özelliğini etkilediği bilinmektedir [43]. Kurşunlu sır ve bünye arası reaksiyonlar sonucu ise bünyeden ergimiş sıra “K, Al, Ca, Fe ve Si” elementlerinin difüzyonları, sırdan bünyeye doğru da Pb elementinin difüzyonu gerçekleşir [44]. Literatürde, bu etkileşim alanının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 2.4’te verilmiştir ve etkileşim alanında sır-bünye etkileşimi sonucu bazı iğnemsiz özşekilli (euhedral) yapıda kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu kristallerin SEM-EDX analizi ile ortalama kimyasal kompozisyonları “ % 6.93 Pb, % 9.14 K, % 0.31 Ca, % 0.08 Mg, % 8.22 Al, % 23.07 Si ve % 52.23 O ” olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre kristallerin kimyasal formülü “ $(K_{0.85}Pb_{0.12}Ca_{0.03})Al_{1.08}Si_{2.92}O_8$ ” olarak hesaplanmıştır ve hesaplanan kimyasal formül, bir potasyum feldispat fazı olan “sanidin $[(K,Na)(Si,Al)_4O_8]$ ” fazının kimyasal formülü ile uyuşmaktadır. Fakat, burada kurşun atomu ve potasyum katyonları (K:1.33Å, Pb:1.20Å) feldispat kristal sisteminde birbirleri ile yer değiştirip potasyum-kurşun feldispat yapısını oluşturmuştur. Bu kristallerin oluşumları ergimiş fazın yavaş soğutulması ile oluştuğu belirtilmiştir [45].



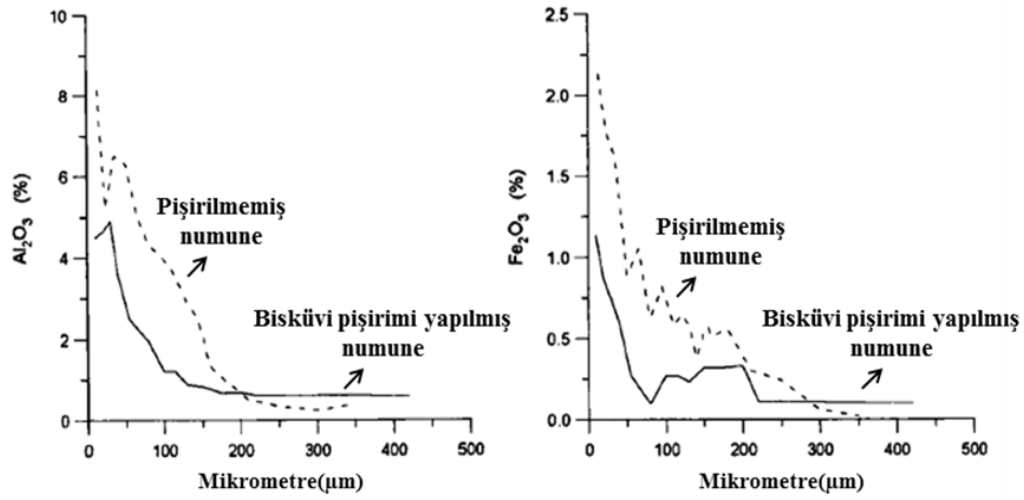
Şekil 2.4. İspanyada 14.yy Hispano-Moresque seramiğin yüksek kurşunlu sırsı, sır-bünye ara yüzeyinde oluşan etkileşim alanı ve bu etkileşim alanındaki kristallerin SEM görüntüsü [45]

Bir başka çalışmada ise, %75 PbO ve %25 SiO₂ karışımından hazırlanan transparan yüksek kurşunlu sır, kontrollü laboratuvar koşullarında önceden pişirilmemiş ve bisküvi pişirimi yapılmış bünyelere uygulanmış ve numunelerin sır-bünye ara yüzeyleri incelenmiştir. Pişirilmemiş ve bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 2.5’de verilmiştir. Pişirilmemiş numunenin sır pişirimi sırasında, bünyeden K, Ca, Mg, Al ve Fe elementlerinin sıra doğru difüzyonu sonucu sır bünye arayüzeyinde “Potasyum-Kurşun-Alimuna-Silikat (tipik formülü K_{0.4}Pb_{0.6}Al_{1.2}Si_{2.7}O₈) kristalleri” ‘nin oluştuğu belirtilmiştir, bisküvi pişirimi yapılan numunenin arayüzeyinde ise bu kristallerden çok fazla oluşmamıştır. Pişirilmemiş numunenin sır-bünye arayüzeyinde difüzyon olabilecek elementlerin konsantrasyonları daha fazla olduğu için bu numunede daha fazla potasyum kurşun feldispat kristalleri oluşmuştur. Bu durumun, pişmemiş bünyenin sır uygulamasından sonra sıvı sır fazı içinde çözünmesi ile reaktivitenin artmış olmasından kaynaklandığı açıklanmıştır. Numunelerin sır bünye arayüzeyinde Al₂O₃ ve Fe₂O₃ oksitlerinin arayüzey kalınlığına bağlı konsantrasyon değişimleri Şekil 2.6’da verilmiştir. Aynı arayüzey kalınlığında;

pişirilmemiş numune bisküvi pişirimi yapılmış numuneye göre aliminyum ve demirce daha zengindir [42].



Şekil 2.5. Kontrollü laboratuvar şartlarında üretilen yüksek kurşun sırlı seramiklerin SEM görüntüleri, a) Pişmemiş bünyeye uygulanan kurşunlu sır ve arayüzeyde büyük etkileşim alanı, b) Bisküvi pişirimi yapılmış bünyeye uygulanan kurşunlu sır ve arayüzeyde yok denecek kadar az etkileşim alanı [42]



Şekil 2.6. Pişirilmemiş ve bisküvi pişirimi yapılmış numunelere uygulanan kurşunlu sırların pişirimis onrası bünyeden sıra doğru (orjin=0 mikron) Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oksitlerinin konsantrasyonlarının değişimi [42]

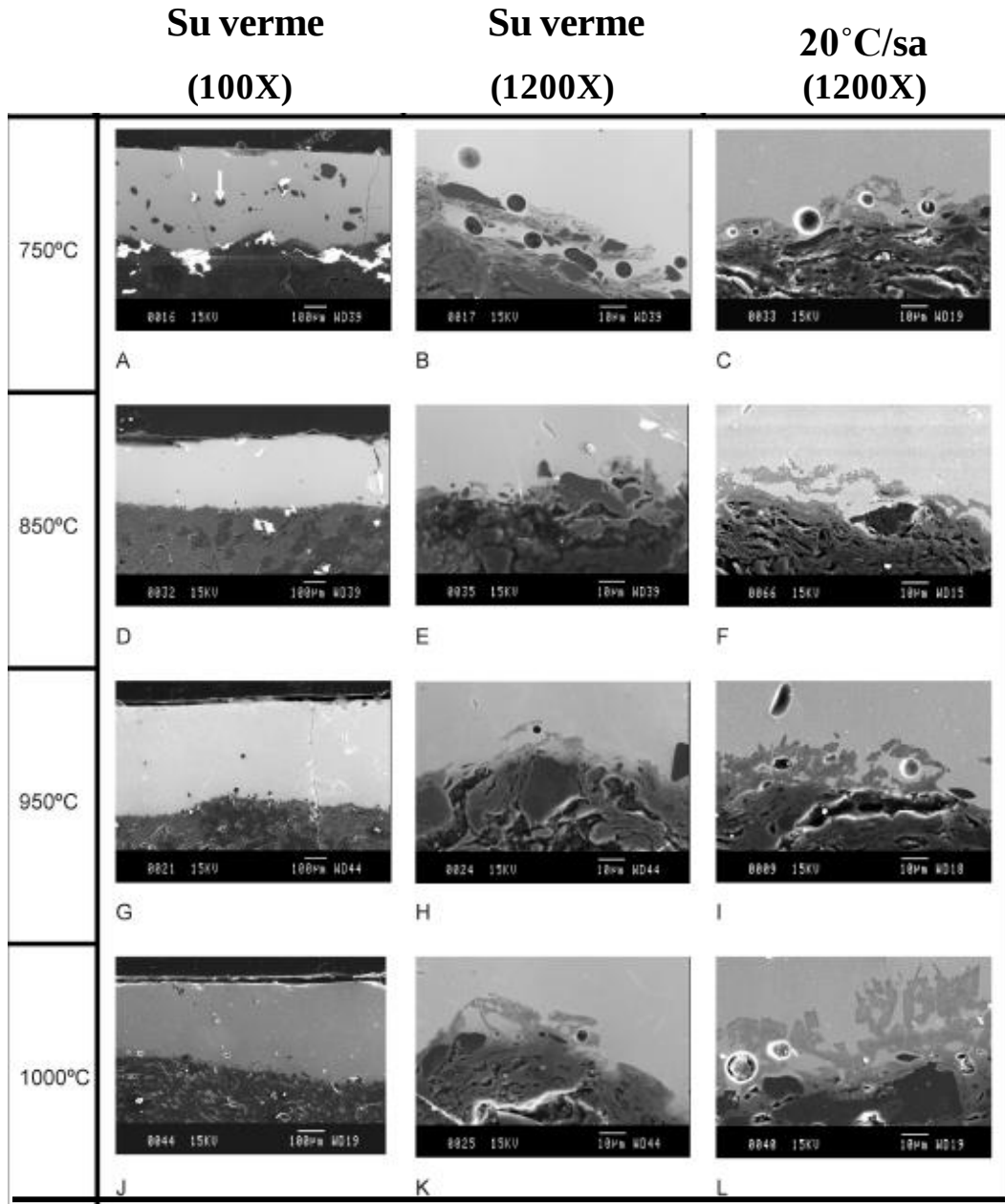
Aynı zamanda, arayüzeydeki kristallerin oluşmasına etki eden bir faktörün de sırların uygulama tekniği olduğu belirtilmiştir. Pişmemiş bünyeye fırçalama

tekniki ile uygulanan sır içinde bünye oksitleri fırçalama etkisi ile (daldırma veya dökme yöntemlerine göre) daha çok çözünebilir [42]. Sır-bünye etkileşim alanını belirleyen diğer etkenler ise; kil-bünye kompozisyonu, pişirim sıcaklığı ve süresi ve soğuma hızıdır [39].

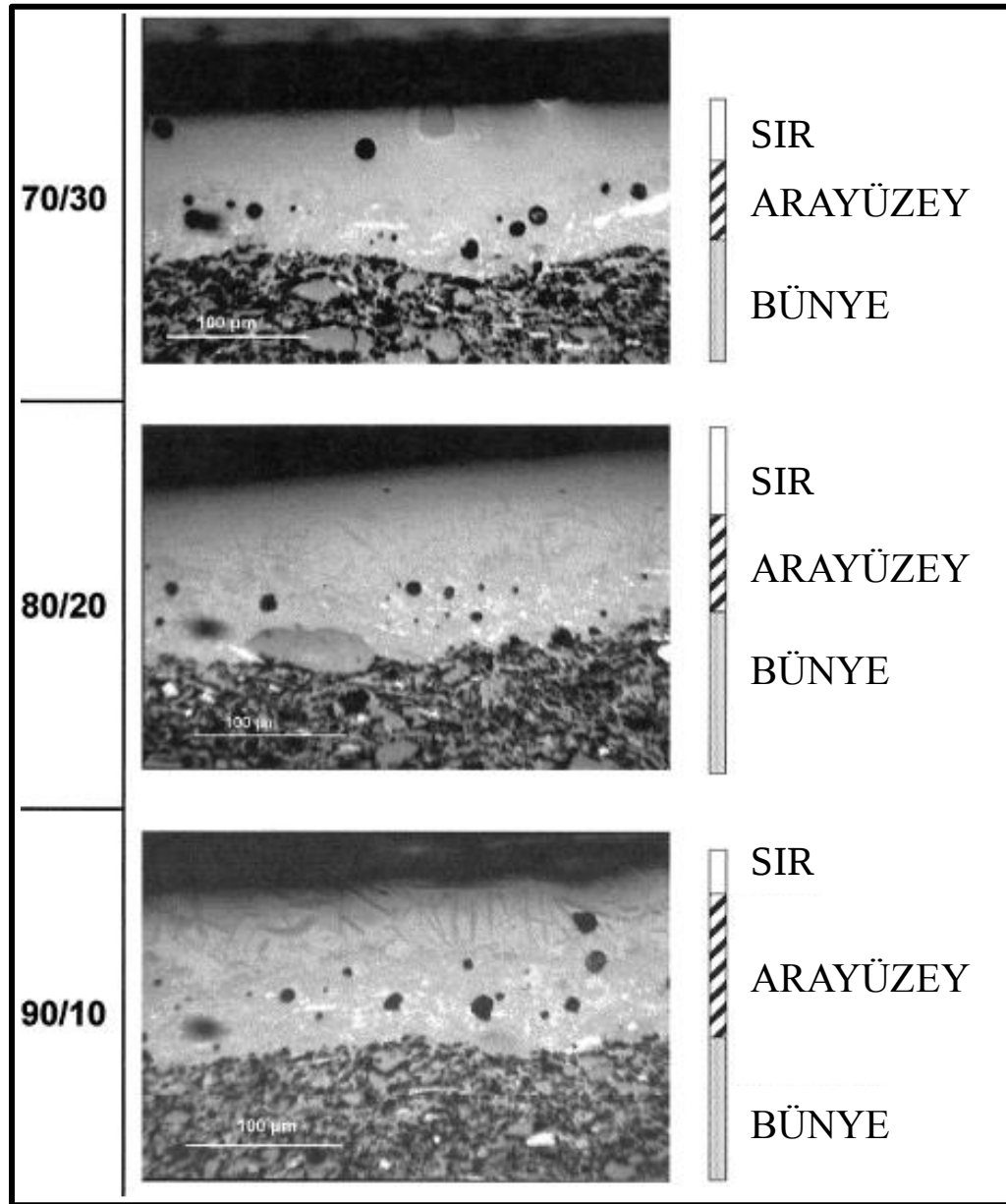
Pişirim koşullarının ve sır-bünye kompozisyonlarının sır-bünye arayüzeyi oluşumlarına etkisi J.Molera ve ark. [44], tarafından çalışılmıştır. % 75 PbO ve % 25 SiO₂ karışımından hazırlanan sır kaolinitik kalkerli olmayan bünyeye 600 - 1000°C arasında her 50°C 'de bir uygulanmıştır ve ardından su verme işlemi yapılmıştır. Numunelerin pişirim ardından mikroyapıları Şekil 2.7'de verilmiştir.

600-700° C arasında pişirilen numunelerde sır-bünye arayüzeyinde hiçbir etkileşim alanına rastlanmamıştır. 750°C üzerinde pişirilen numunelerde ise sır içinde bazı reaksiyona girmeyen kuvars taneleri gözlenmiştir ve bu sıcaklıkta sır-bünye etkileşim alanının kalınlığı; 5 µm, kristallerin olduğu bölgenin kalınlığı ise 1µm (Şekil 2.7.(A) ve (B) olarak ölçülmüştür. 750°C'den yüksek sıcaklıklarda etkileşim alanın kalınlığının aynı olduğu fakat bünyeden sıra doğru elementlerin difüzyonlarının arttığı belirlenmiştir. Pb konsantrasyonu ise sıran dış yüzeyinden etkileşim alanına doğru azalmıştır. Bu durum, yine bünyeden Si ve diğer elementlerin sıra doğru difüzyonları ile ilgilidir. Soğutma hızının etkisine bakıldığında, yavaş soğutma ve yüksek pişirim sıcaklıklarında etkileşim alanının arttığı gözlenmiştir. Kristallerin boyutu ise pişirim sıcaklığı arttıkça artmıştır (maksimum kristal boyutu (Şekil 2.7 (K,L)), bu kristaller yine ((K,Pb)AlSi₃O₈) kristalleri olarak tanımlanmıştır. Su verilen numunelerde sıcaklık, kristal boyutunu etkilememiştir (tüm numunelerde yaklaşık 1µm), yalnız yavaş soğutma ile daha büyük kristaller (5-10 µm) elde edilmiştir [44].

Sır kompozisyonun sır-bünye arayüzey etkisinin araştırılması için ağırlıkça 70/30, 80/20 ve 90/10 PbO/SiO₂ karışımlarından hazırlanan sırlar illitik düşük kalkerli bünyelere uygulanmış, 1000°C' de 4 saat pişirilmiş ve 100°C/sa hızla soğutulmuştur, numunelerin mikroyapıları Şekil 2.8'de verilmiştir. PbO/SiO₂ oranının arttıkça potasyum kurşun feldispat kristallerinin arttığı gözlenmiştir [44]. Aynı zamanda, orijinal sır içerisinde bulunan Al elementinin kurşunlu sırrı kararlı kıldığı, bünye ve sır arasındaki, katyonların difüzyon oranını azalttığı bilgisi eklenmiştir [44].



Şekil 2.7. 75/25 PbO/SiO₂ sırtının kaolinitik killi bünnyeye farklı sıcaklıklarda uygulanması ardından numunelerin sır-bünnyeye arayüzeylerinin 100X ve 1200X büyütmelede SEM görüntüleri, A) 750°C'de pişirilmiş ve su verme işlemi uygulanmış numune, numunenin sırında beyaz ok ile işaretlenmiş reaksiyona girmemiş kuvars taneleri [44]



Şekil 2.8. %Ağırlıkça 70/30, 80/20 ve 90/10 PbO/SiO₂ karışımlarından hazırlanan sırlar illitik düşük kalkerli bünyelere uygulanmış sır ve arayüzey mikroyapıları [44]

Yaygınöl [46] yaptığı çalışmada İzmir’de bulunan Osmanlı ve Bizans dönemlerine ait 14-15. yüzyıllar arasında tarihlendirilmiş sırlı seramik numunelerin XRD, XRF, Mikro-Raman, SEM ve EDX analizlerini yapmıştır. Numunelerin bünyelerini kalkerli ve kalkersiz bünyeler olarak iki gruba ayırmıştır. Bünyelerin pişirim sıcaklıklarını 600-1000°C arasında bulmuştur. Sır-

bünye arasında oluşmuş kristallerin TEM-EDX analizlerini gerçekleştirmiştir. Bu kristalleri kurşun-feldspat ve bakır-ferrit kristalleri olarak tanımlamıştır.

Arıkan ve arkadaşları [47] yaptığı bir çalışmada ise, Patara antik kenti içerisinde yer alan Hurmalık Hamamı kalıntılarından alınan harç ve sıva örneklerinin karakterizasyonunu yapmıştır. Yaptığı mikroskopik çalışmalar sonucunda seramik katkılı ve bağlayıcı faz arasında iyi adhezyon, kum katkılı harçlarda ise seramik katkılı harçlara göre daha düşük adhezyon olduğunu tespit etmiştir. SEM-EDX, XRD ve TGA analizleri ile bu bağlayıcı fazın kalsit olduğunu ve kalsitin seramik agregalar ile daha yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi sonucu bu sıcaklıklarda kalsit ile reaksiyonu sonucunda oluşan kalsiyum silikat hidrat ve kalsiyum alüminat hidrat amorf yapılarının oluşmasına bağlı olduğu sonucuna varmıştır.

2.4. Arkeolojik Metal Eserler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Figueiredo ve arkadaşları [48] micro-EDXRF ve SEM-EDS analiz teknikleri kullanarak İber Yarımadası'nda bulunan tunç çağına ait bazı metal eserlerin kompozisyonlarını ve inklüzyonlarını belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre; erken tunç çağına ait eserler saf bakır ve arsenik içerikli bakır ile yapılmış, geç tunç çağında ise bakır alaşımlandırılarak ağırlıkça ortalama ~ % 13 kalay (Sn) katkısıyla tunç eşyalar üretmişlerdir. Bu devirde inklüzyonlar büyük farklılıklar göstermekle beraber, en yaygın olanları Cu-S, Cu-As-O, Sn-O, Cu-Fe-S ve Pb' dir.

Ingo M. G. ve arkadaşları [49] Sardunya adasında (İtalya) bulunan 50 adet Aes Rude (Antik İtalya'da para olarak kullanılan ve dökme bozuk gibi görünen bir bakır-esaslı malzemenin şekilsiz ve düzensiz topaklar biçimindeki ham bakır veya bronz, kalın daha büyük parçaları) parçasının tarihlendirmesini kurşun izotopu analizi ile (LIA) yapmıştır. M.Ö. 300 ile M.Ö. 600 olarak tarihlendirilen bu parçaların kimyasal kompozisyonları belirlenmiş ve mikroyapısal analizleri yapılmıştır.

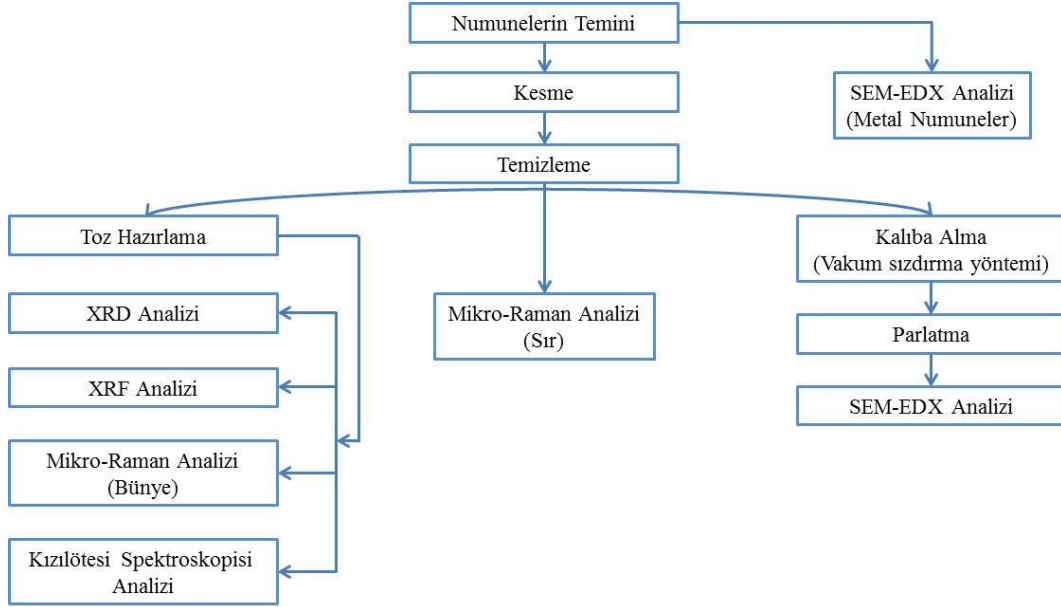
E. Gliozzo ve arkadaşları [50] X-ışınları floresansı (XRF) ve nötron difraksiyonu yöntemlerini (TOF-ND) kullanarak Rabat (Fas) bölgesinde bulunan Roma Dönemi'ne ait 26 adet (M.S. 1. yy.'dan M.S. 3. yy.'ın sonuna kadar) tunç

eserin kimyasal ve faz analizini yapmış ve alaşım elementlerinin (Pb, Sn, As) bakır (Cu) dökümüne etkilerini tartışarak bu eserler ile karşılaştırmışlardır.

Bakır (Cu) esaslı eserlerin kalay (Sn) oranı ağırlıkça % 5'in üzerindedir, dolayısıyla kalay katkısının kasıtlı olduğu düşünülmektedir [51]. Kalay katkısının bakır alaşımına birçok avantajı olduğu bilinmektedir. Kalay katkısı, bakır alaşımının sertliğini artırmakla beraber, sıvı metalin ergime sıcaklığını düşürmektedir (1085 °C saf bakır, ~1000 °C ağırlıkça % 10 kalay eklentisiyle), sıvı metalin döküm işlemini kolaylaştırır, akışkanlığı artırır ve aynı zamanda altın rengine benzer bir görünüm sağlar [52, 53]. Ayrıca, bakır metaline kurşun (Pb) katkısı kalay gibi çalışma sıcaklığını düşürür ve kolay döküm işlemi sağlar. Tunç alaşımına (Cu-Sn) % 25 kurşun katkısı alaşımın ergime sıcaklığını 800 °C'nin altına düşürmektedir [54]. Metal eserlerdeki kurşun katkısının da kalay gibi bilinçli olarak eklendiği düşünülmektedir. Teknik olarak karmaşık şeklindeki objelerin üretiminde (döküm), eriyik metalin viskozitesini metalin mukavemetini kötü etkilemeden düşürmek amacıyla kurşun eklenir [55]. Kurşun, döküm işlemine avantaj sağlamasına rağmen, katı çözelti oluşturmadığı ve alaşım yapısına girmediği için damlacıklar halinde yapıdan ayrışır ve bu yüzden dövme (hammering) işlemini zorlaştırır [53, 56]. Bunun yanı sıra, kurşunun kalaya göre daha yoğun ve ucuz olması, objelerin ağırlığını artırır ve üretim maliyetini düşürür [57]. Pirinç (Cu-Zn) ise döküm ve dövme işlemi için uygun bir alaşımdır. Eserlerdeki arsenik (As) ise düşük miktarda bulunduğu için safsızlık olarak düşünülebilir. Daha eski dönemlere ait Roma bakır alaşımlarında arsenik alaşım elementi olarak kullanılmaktaydı (ağırlıkça ~%15) [56]. Kalaya benzer olarak arsenik de bakır ve ya pirinç alaşımının döküm işlemini iyileştirmektedir [53].

3. YÖNTEM

Bu çalışmada incelenen seramik parçalarının, arkeometrik karakterizasyon çalışmalarının akım şeması aşağıda Şekil 3.1’de başlıklar halinde verilmektedir.



Şekil 3.1. Seramik Numunelerin Karakterizasyon Çalışmalarının Akım Şeması

Çalışmada incelenen Makedonya Müzesi’nden temin edilen metal eserlere ise zarar görmemeleri için herhangi bir numune hazırlama işlemi veya temizleme işlemi uygulanmamıştır. Eserler müze arkeologlarının refakatinde laboratuvarlara getirilerek aynı gün içinde analizleri yapılmış ve teslim edilmiştir.

3.1. Numunelerin Belirlenmesi ve Temizlenmesi

Seramik numunelerin en az tahribat ile numuneyi temsil edebilecek olan kısımlarını karakterize edilmek üzere belirlenmiştir. Seramik numunelerin belirlenen kısımları, hassas kesme cihazı ile numuneden ayrılmıştır. Seramik numunelerin üzerlerinde bulunan toprak altından gelen safsızlıklar karakterizasyon sürecinin olumsuz etkilenmemesi için deiyonize su ile yıkanarak temizlenmiştir.

Seramik numunelerin üzerlerine yapışmış daha büyük safsızlık ise el ile parlatma cihazında ince zımpara kağıtları ile temizlenip, tekrar deiyonize su ile yıkanmışlardır.

3.2. Toz Hazırlama

Seramik numunelerin bünyelerinin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonları X-ışını floresans (XRF), X-ışını difraksiyon (XRD), Raman Spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır. Bu teknikler, numunelerin bünyelerinden toz örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde bulunan sır ve astar/etkileşim tabakaları değişik numaralardaki SiC zımpara kağıtları ile aşındırılarak kaldırılmıştır. Yüzeyi aşındırılmış numuneler deiyonize suyla yıkanıp kurutulduktan sonra porselen havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir.

3.3. X-İşını Floresans (XRF) Analizi

Rigaku marka ZSX primus model dalga boyu saçınımlı X-ışını floresans (WDXRF) cihazında cam tabletler halinde hazırlanan numunelerin yarı-nicel yüzde ağırlıkça kimyasal analiz sonuçları elde edilmiştir. Cam tabletler ağırlıkça 1/10 oranında numune/ $L_{i2}B_4O_7$ karışımı ile platin krozelar içerisinde ergitilerek hazırlanmıştır.

3.4. X-İşını Difraksiyon (XRD) Analizi

Seramik bünyelerden alınmış toz numunelerin mineraloji ve faz bileşiminin belirlenmesi amacı ile Rigaku marka Rint 2200 model X-ışını difraksiyon cihazı kullanılmıştır. Seramik bünyelerin ve metal eserlerin difraksiyonu, 5-70° dereceleri arasında 2°/dakika hızla, sır-bünye arayüzeyinin difraksiyonu ise 20-40° dereceleri arasında 0.2°/dakika hızla, 40 kV ve 30 mA'de Cu-K α X-ışını kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Difraksiyon ardından, faz eşleştirmeleri için XRD cihazının JADE yazılımı kullanılmıştır.

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizleri

Seramik ve metal numunelerin mikroyapısal ve mikrokimyasal analizleri FE-SEM-Zeiss Supra 50VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve bu mikroskoba bağlı Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX-Oxford Inca) ile yapılmıştır. Keramik numuneler parlatma işleminden önce numuneye minimum zarar gelecek şekilde ve tüm numuneyi temsil edecek küçük parçalar olacak şekilde hassas kesme cihazında kesilmişlerdir. Ardından yüzeyleri ince zımpara kağıdı ile düzleştirilmiş ve vakum sızdırma yöntemi ile kalıba alınarak numunelerin mikroyapısında bulunan porlara, çatlaklara reçine sızdırılması ve numunenin tane atması problemlerine karşı desteklenmesi sağlanmıştır. Kalıba alınan numuneler, sırasıyla 120, 240, 320, 600, 1200 grid ortalama tane boyutlu parlatma diskleri kullanılarak 9, 3 ve 1,0 μm boyutlu elmas süspansiyonları ile otomatik parlatma cihazında (Struers Tegra Pol-25) parlatılmıştır. Parlatmanın son adımında 0,50 μm boyutunda koloidal silika kullanılarak hassas parlatma aşaması tamamlanmıştır. Her bir solüsyon değişimi sonrasında numuneler ultrasonik banyoda temizlenerek diğer parlatma adımına geçilmiştir.

SEM analizleri; 20 kV hızlandırma voltajı, 30 μm aperture açıklığı, 4.5 Amper ekstraktif voltaj ve 2.38 Amper prob akımı, 30-35 Pa değişken basınç (VP) şartları altında gerçekleştirilmiştir. Atomik kontrast farkının en belirgin olduğu geri saçınımlı elektron görüntüleri (BSE) elde edilmiştir. EDX analizleri ise; 8 mm çalışma mesafesinde, 9 slit açıklığında, % 20-30 ölü zaman aralığında ve 60 saniye analiz süresince yapılmıştır.

3.6. Mikro - Raman Analizi

Seramik numunelerin sır tabakalarına ait Raman spektrumları, Horiba Jobin-Yvon marka Labram 300 model cihazla malzemelerin doğrudan objektif altına konularak 50X büyütme arasında seçilen bölgelerin katı hal, 532 nm dalga boyu ve 3 mW güce sahip yeşil ışık lazer kaynağıyla, 100-1600 cm^{-1} bölgesinde 10-20 kez taranması sonucunda elde edilmiştir. Çözünürlük değeri 3 cm^{-1} , analiz

süresi 5-8 saniyedir. Çalışma ile sırdaki pigmentler belirlenmiştir. Aynı analiz, numunelerin bünyelerinin mineralojik kompozisyonlarının belirlenmesinde de kullanılmıştır. Numunelerin bünyelerine noktasal analiz ve haritalama uygulanmıştır, yukarıda belirtilen analiz koşullarından farklı olarak analiz süresi 15 saniyedir. Haritalama aşamasında, her bir numuneden yaklaşık 200 mg tozlar alınarak, numuneler pelet haline getirilmiştir. Her bir pelet için 100 Raman spektrumu kaydedilmiş, 10x10 nokta 70x70 μm^2 alana uygulanmış, her bir spektrum 6-7 μm ' de bir kaydedilmiştir.

3.7. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Analizi

Seramik numunelerin kızılötesi analizleri FT-IR Perkin Elmer 2000 interferometre ile KBr peletleri kullanılarak, 4000-400 cm^{-1} çalışma aralığında gerçekleştirilmiştir. Her bir seramik bünyeden yaklaşık 1 mg toz alınıp bir agat havan içerisinde 250 mg KBr ile karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Bu peletler 4 cm^{-1} çözünürlükte, 32 adet tarama sayısı ile oda sıcaklığında analiz edilmişlerdir.

4. SONUÇLAR

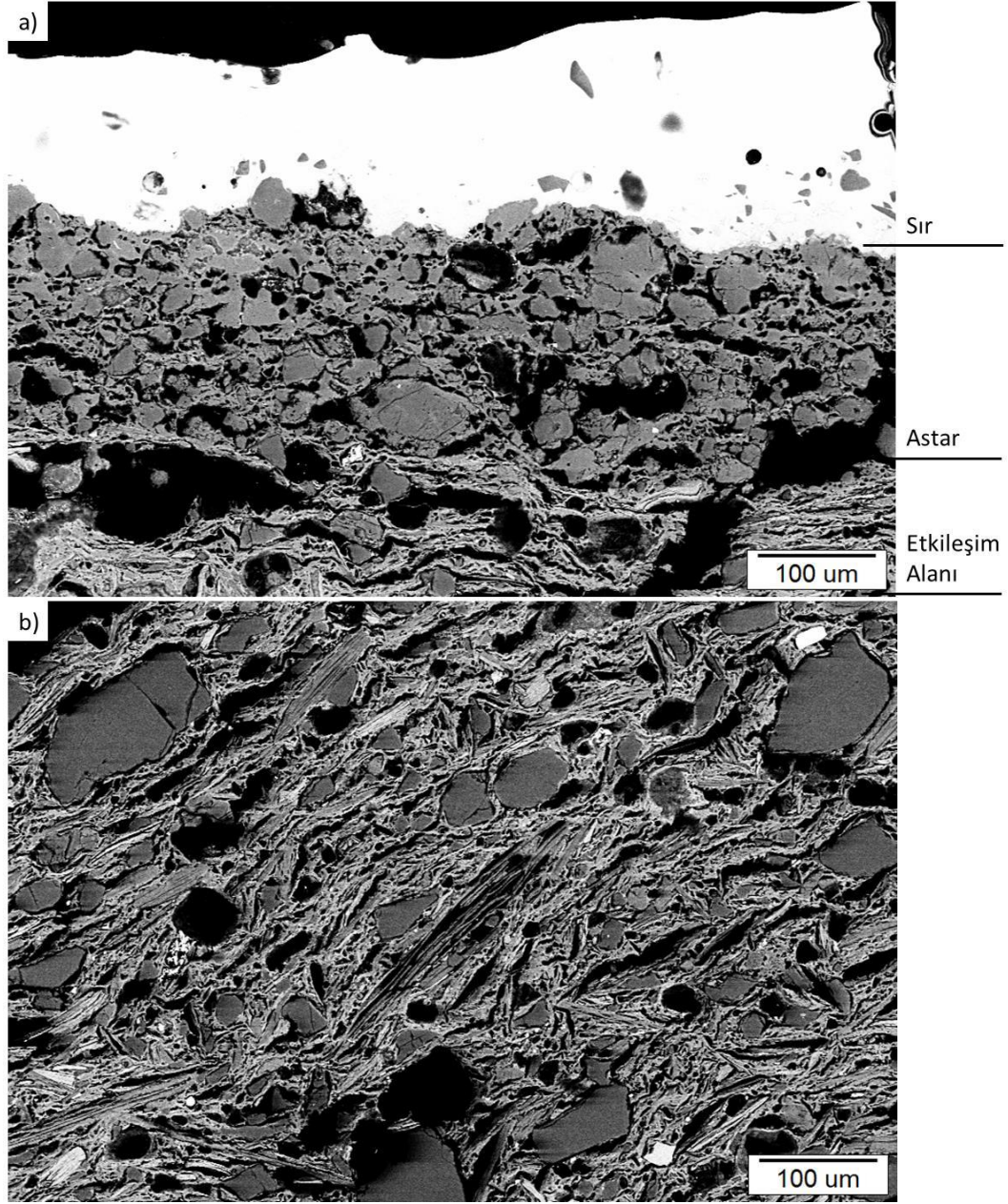
4.1. SEM ve EDX Analizleri

4.1.1. Seramik Numunelerin SEM ve EDX Analizleri

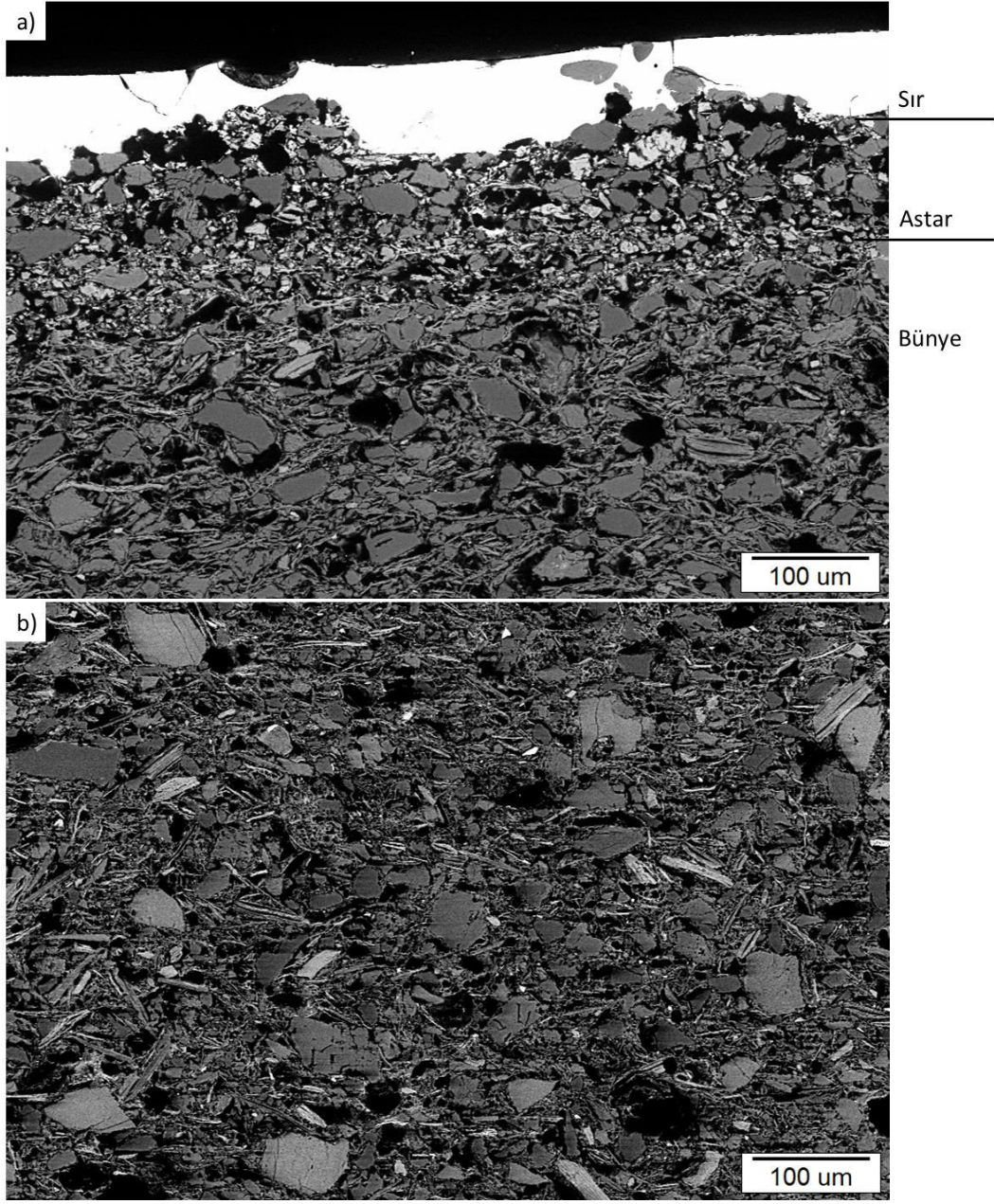
Bizans dönemi numunelerin bünye ve sır-bünye kesitlerine ait geri saçınımlı elektron (BSE) görüntüleri Şekil 4.1-4.8’de, Osmanlı dönemi numunelerinin bünye ve sır-bünye kesitlerine ait BSE görüntüleri Şekil 4.9-4.12’de verilmiştir. Makedonya tarafına ait numunelerin parlatılmış yüzeylerine uygulanan; bünye ve sırlarına ait SEM-EDX analizi sonuçları ise Çizelge 4.6 - 4.7’de verilmiştir.

Şekil 4.1-4.12’de verilen mikroyapı görüntülerine göre, numunelerin bünyelerinin (26A1, 29, 10-3, 22, 6-1, 17, 18, 30) genel olarak eş tane boyutu dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. Bünyelerin mikroyapısında, bazı aralıklarla bulunan büyük kuvars tanelerinin başlangıç hammaddelerinden kalıntı olarak geldikleri söylenebilir [58]. Fakat aynı durum 19, 26A2, 29 ve Kale kodlu numuneler için söz konusu değildir. Bu numunelerde iri ve keskin köşeli kuvars tanelerinin varlığı ve bu tanelerin homejen olmayan şekilde dağılımı gözlenmiştir.

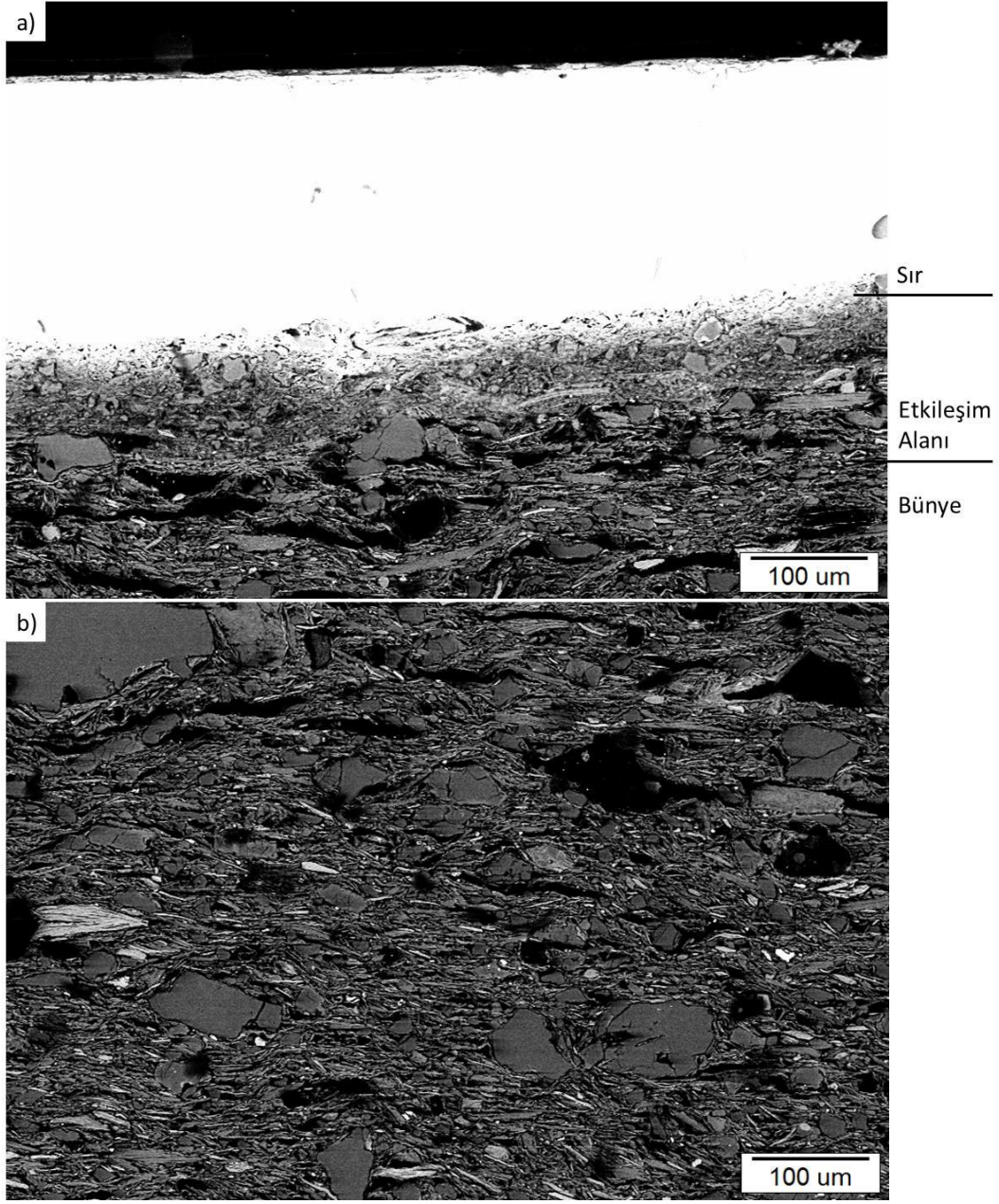
Osmanlı dönemine ait numunelerin Bizans dönemine ait numunelere kıyasla daha homejen tane boyut dağılımına sahip olduğu ve iri kuvars tanelerinin daha az olduğu gözlenmektedir. Heterojen tane boyutu dağılımına sahip numunelerin düşük sıcaklıklarda pişirildiği, homojen tane boyutu dağılımına sahip numunelerin daha yüksek sıcaklıklarda pişirildiği bilgisine göre; ilk grupta bulunan numunelerin ikinci grupta bulunan numunelere göre daha az sıcaklıkta pişirildikleri, ikinci grupta bulunan numunelerin en az 800-850 °C arasında pişirim sıcaklığına maruz kaldıkları öngörülmüştür [59].



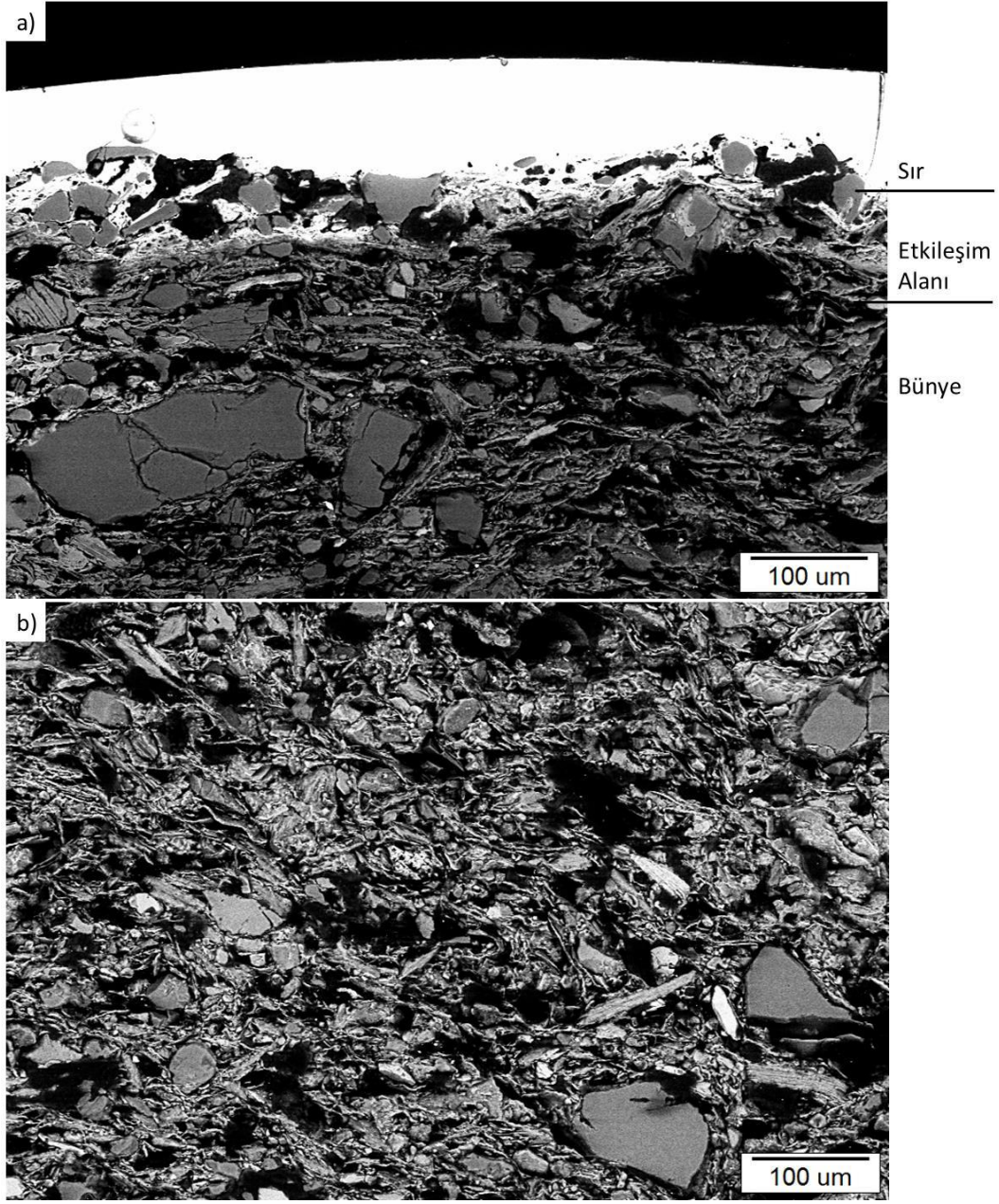
Şekil 4.1. 19 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



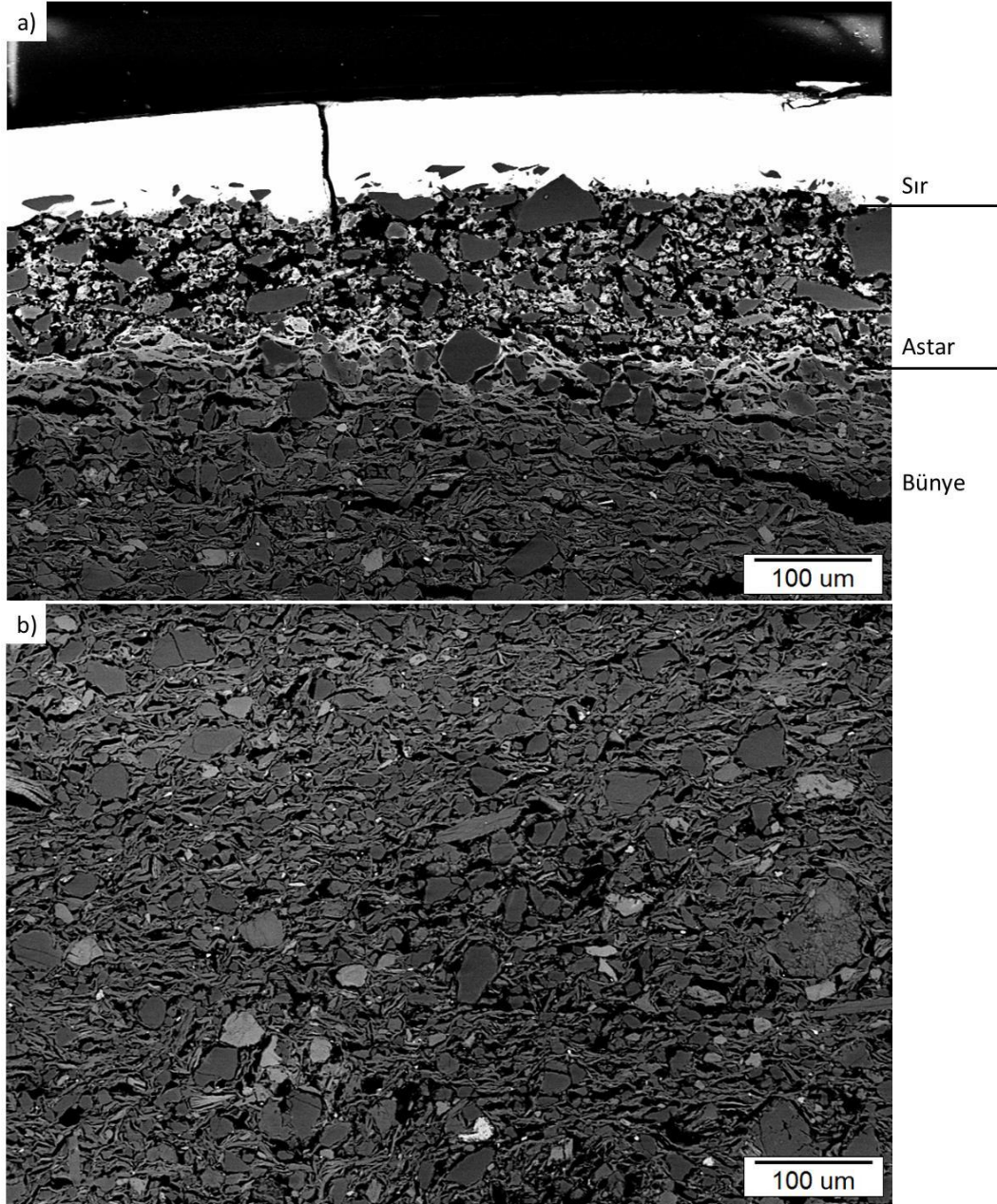
Şekil 4.2. 26A1 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



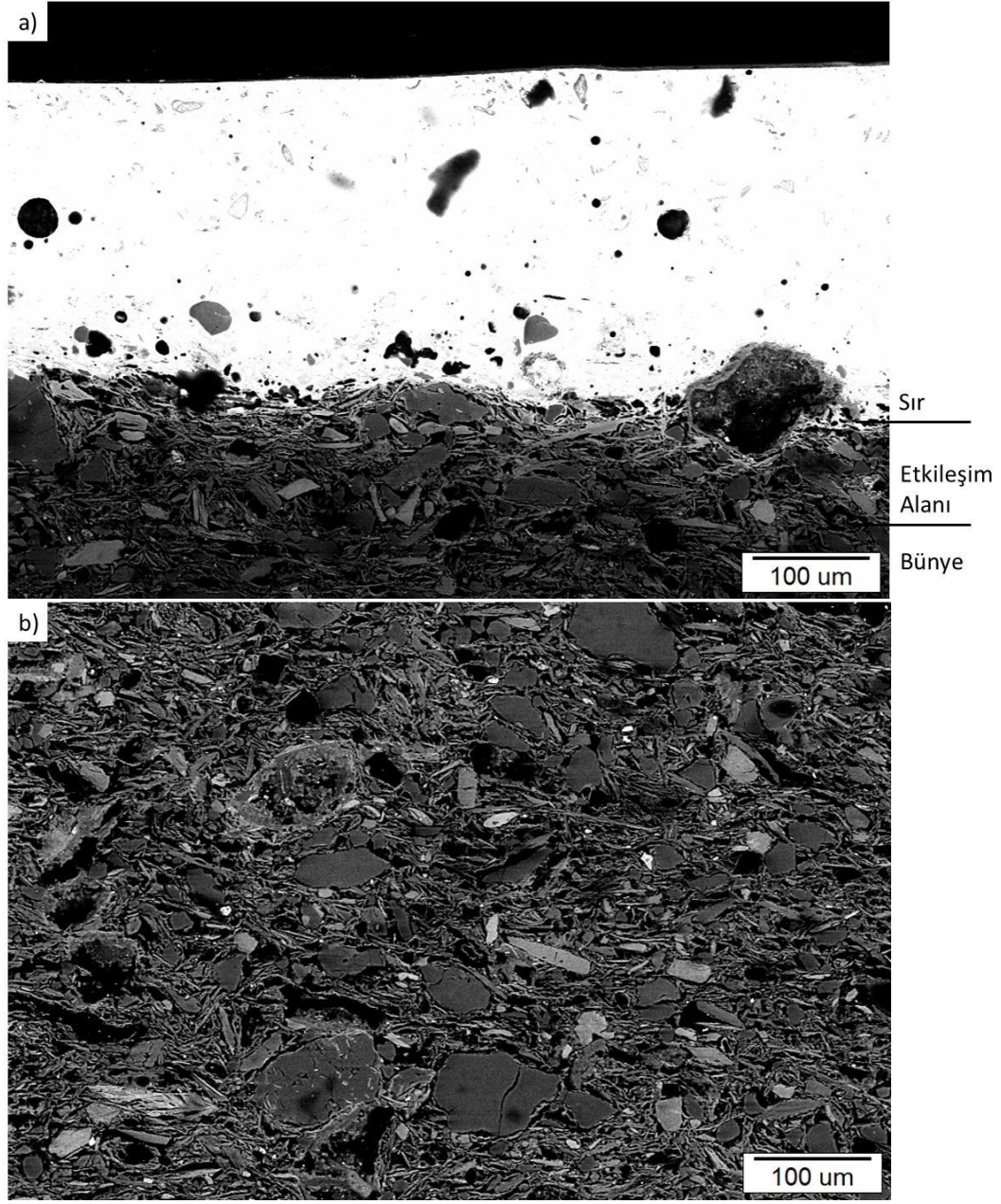
Şekil 4.3. 26A2 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



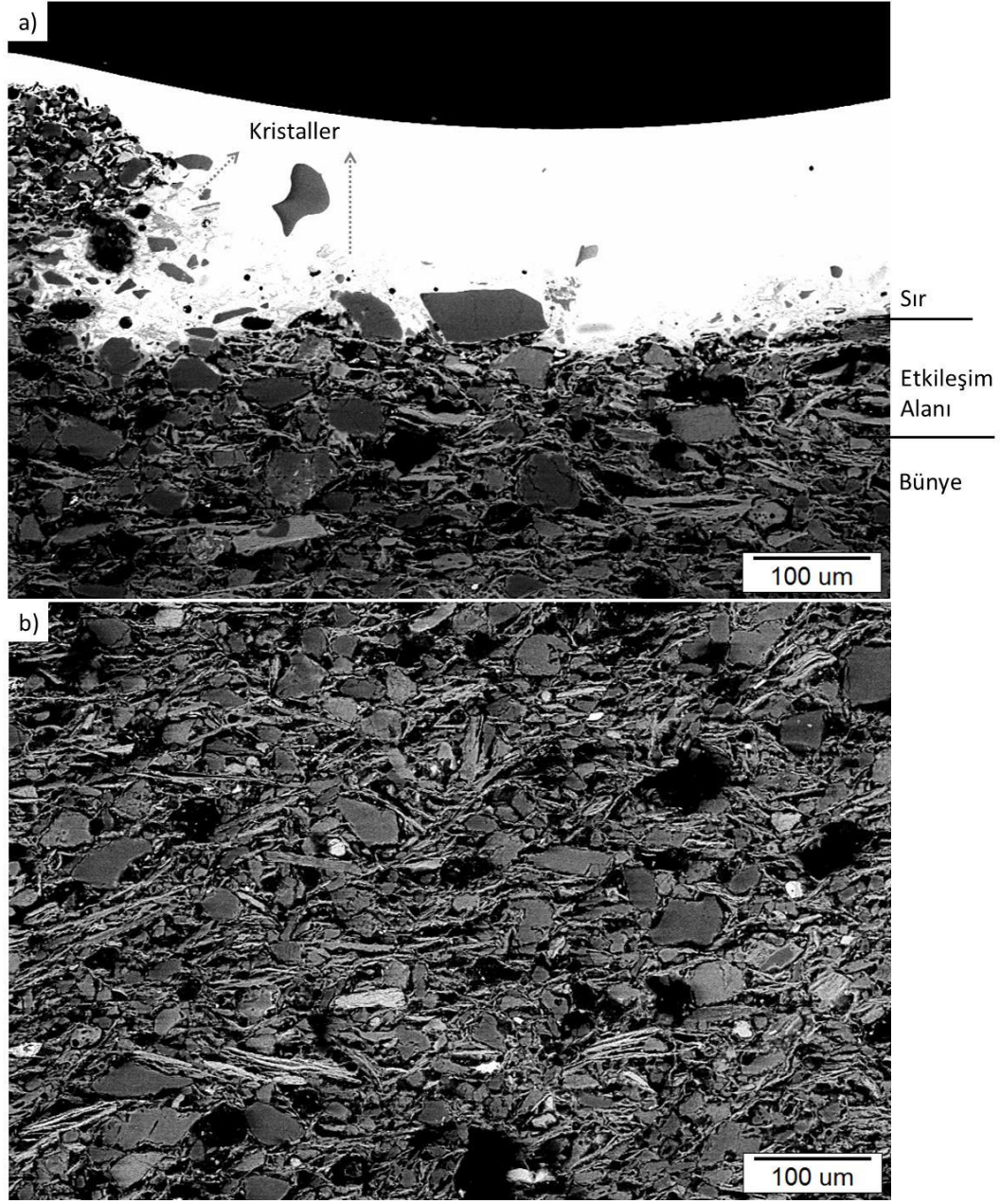
Şekil 4.4. 28 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



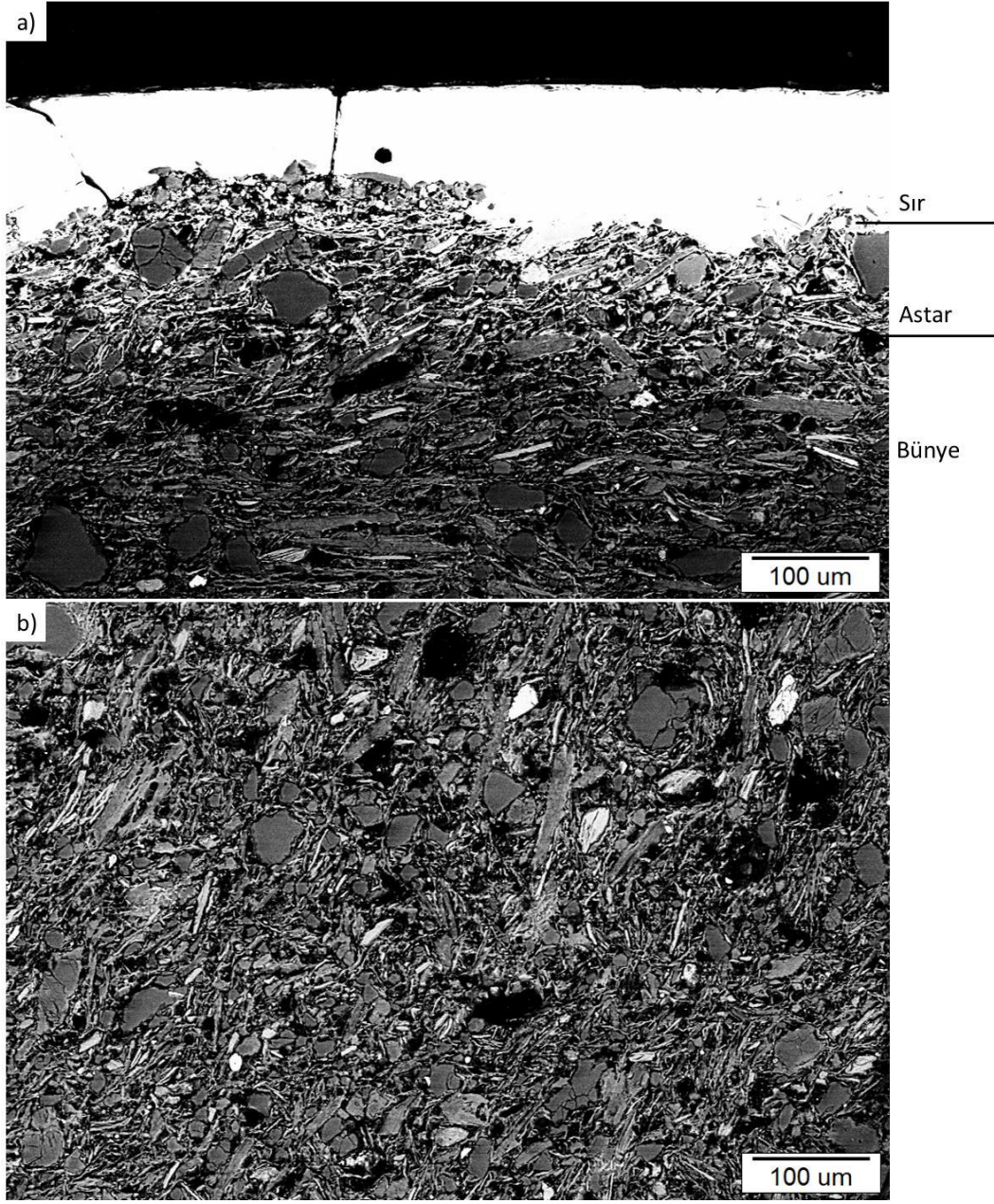
Şekil 4.5. 29 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



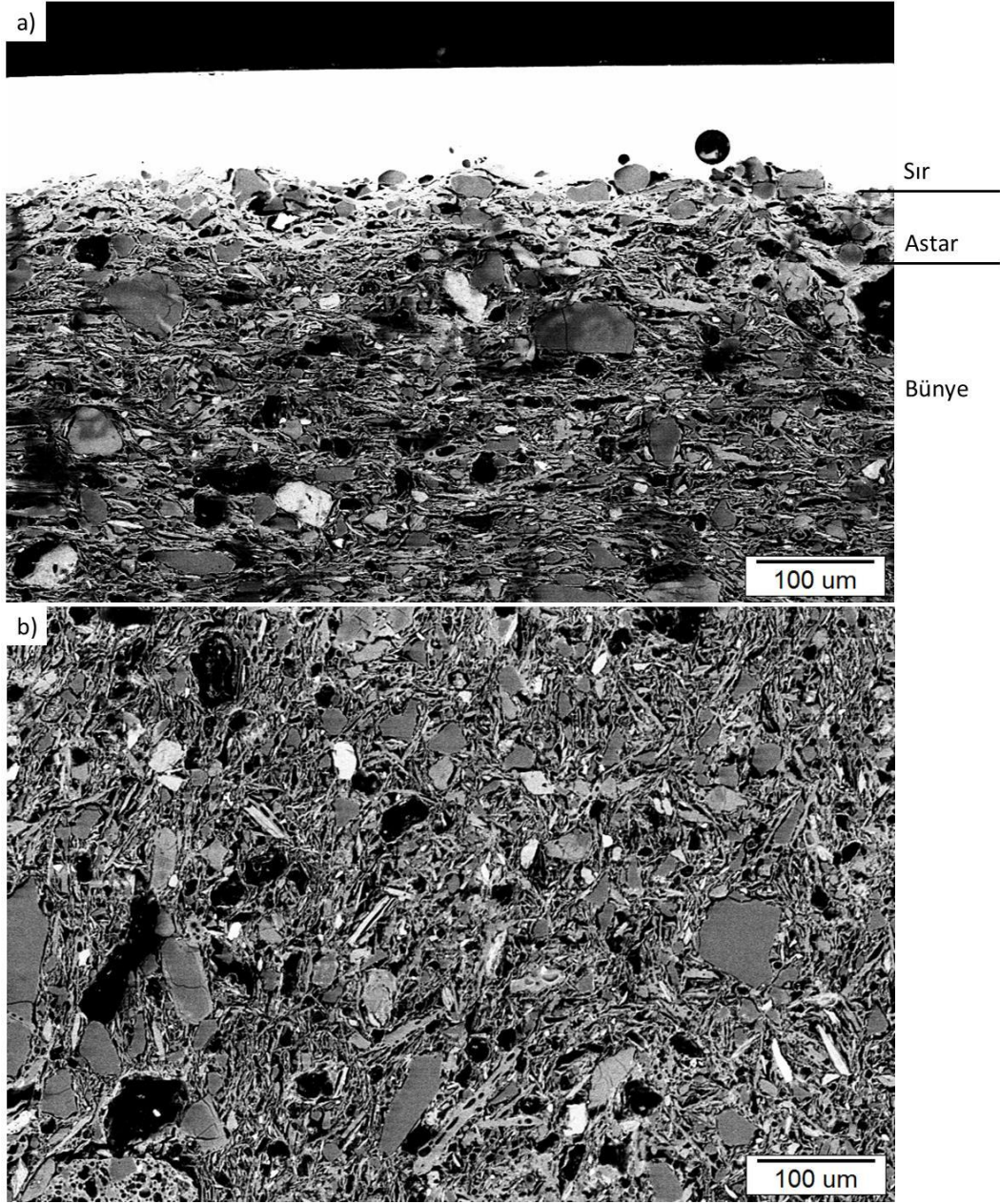
Şekil 4.6. kale kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



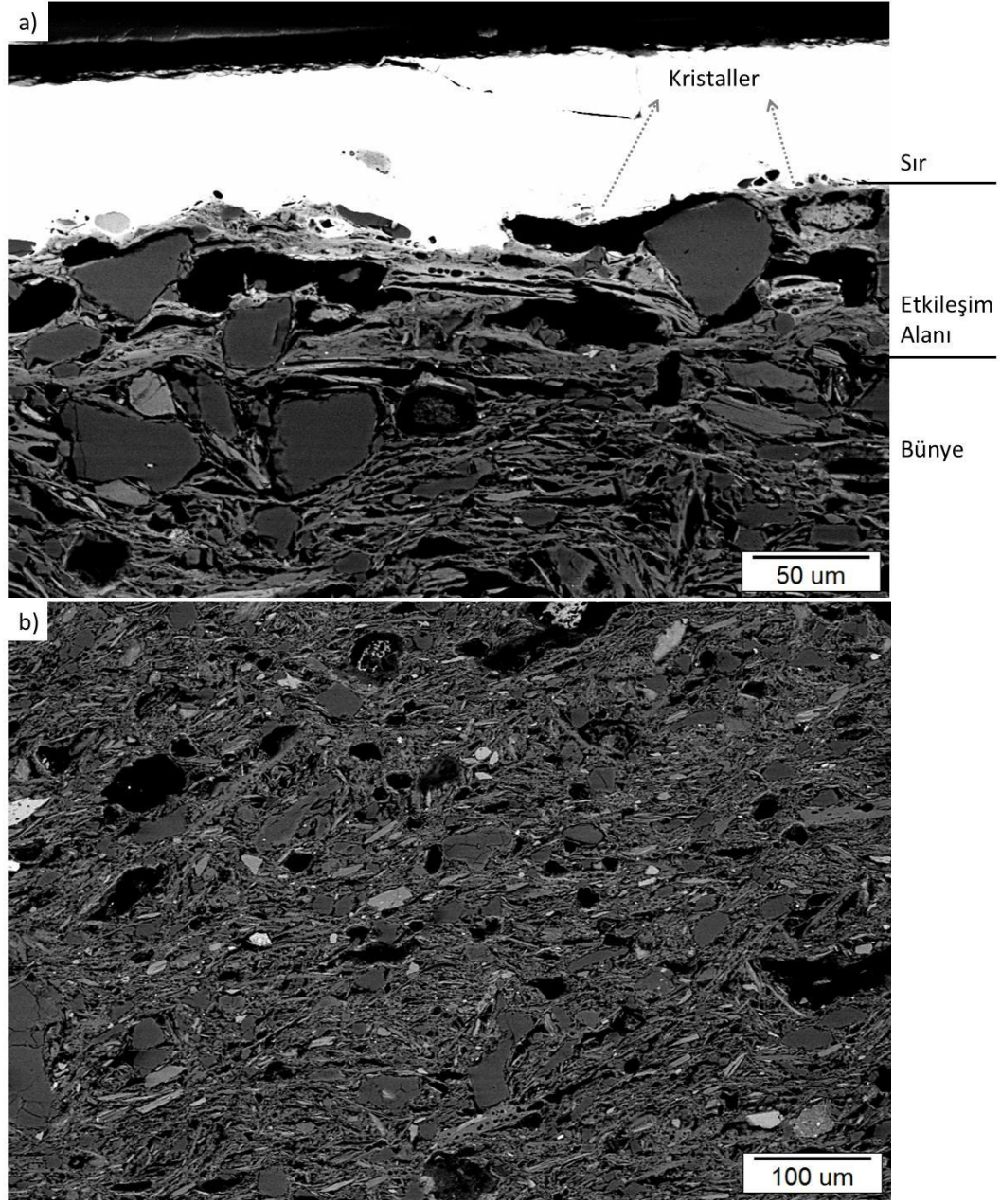
Şekil 4.7. 10-3 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



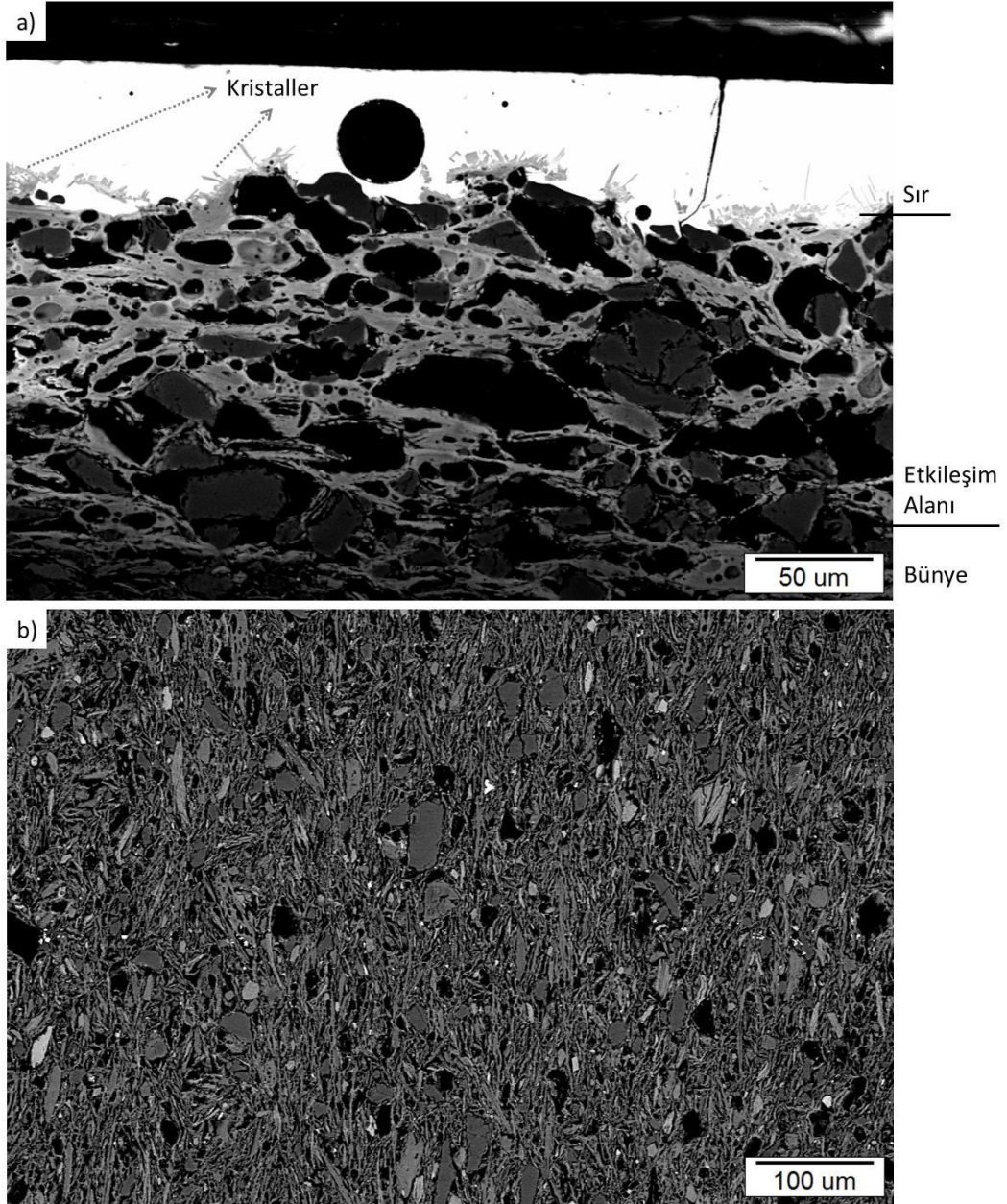
Şekil 4.8. 22 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



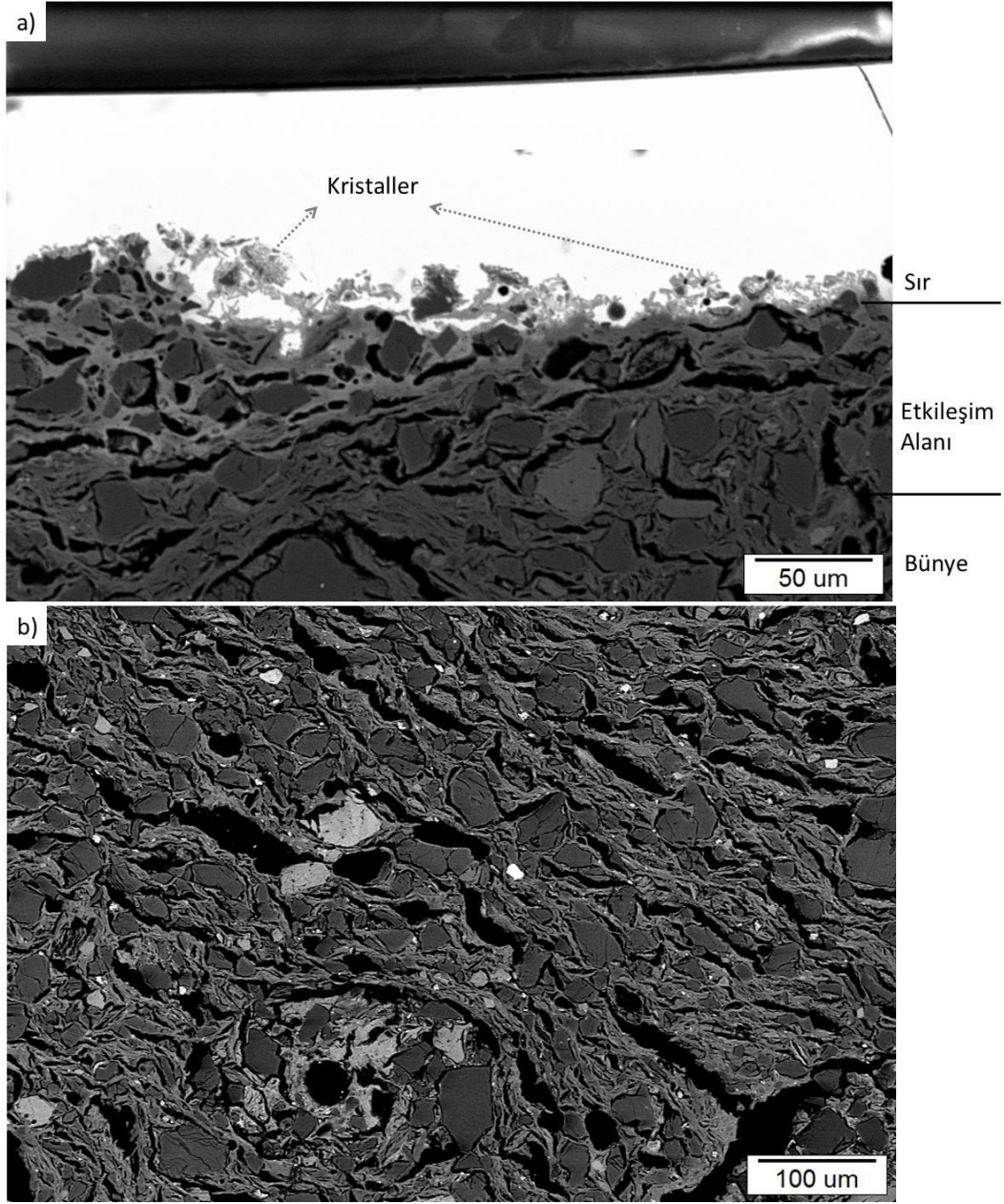
Şekil 4.9. 6-1 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



Şekil 4.10. 17 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye



Şekil 4.11. 18 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye

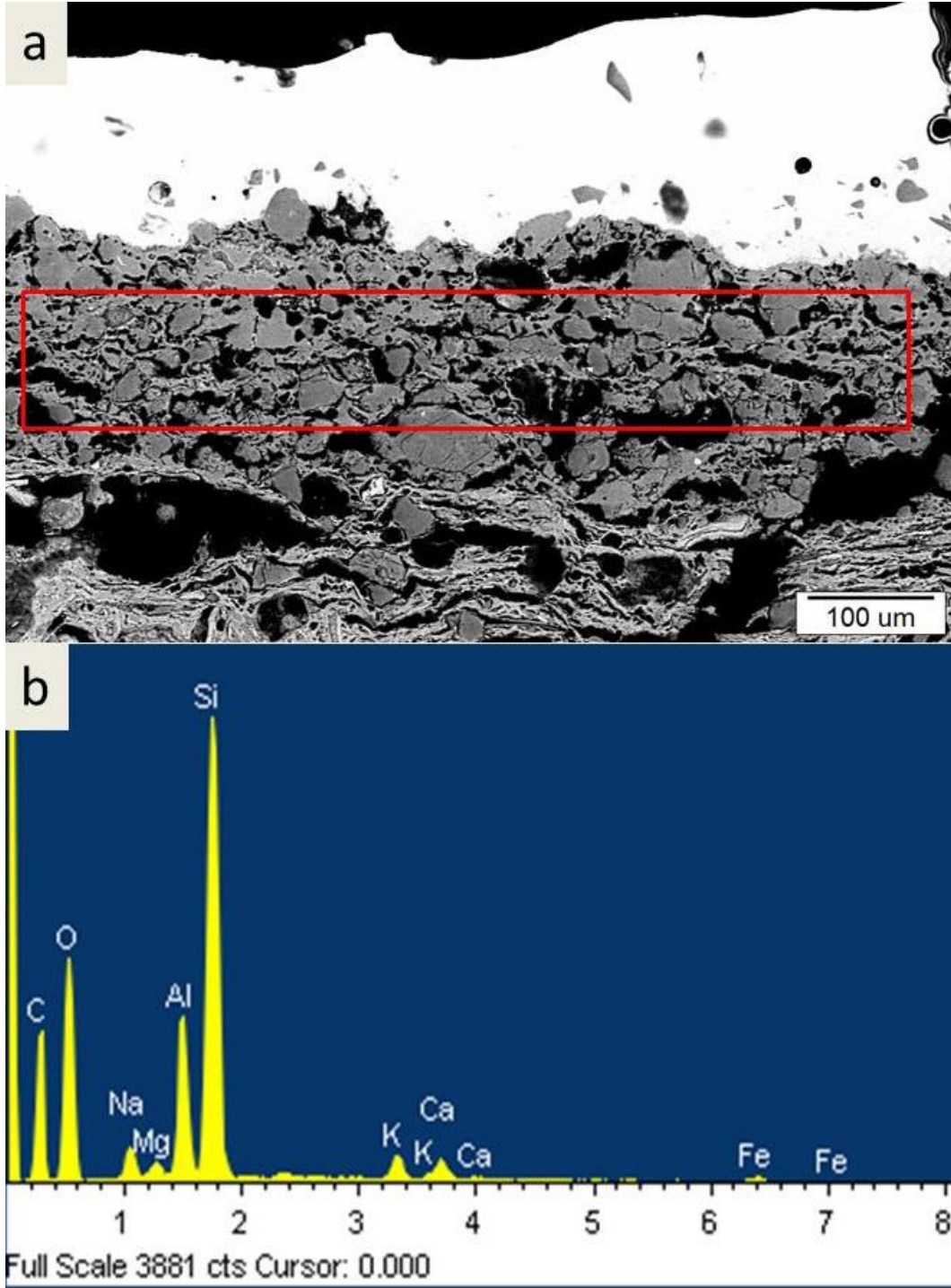


Şekil 4.12. 30 kodlu numuneye ait temsili BSE görüntüleri; a) sır-bünye kesiti, b) bünye

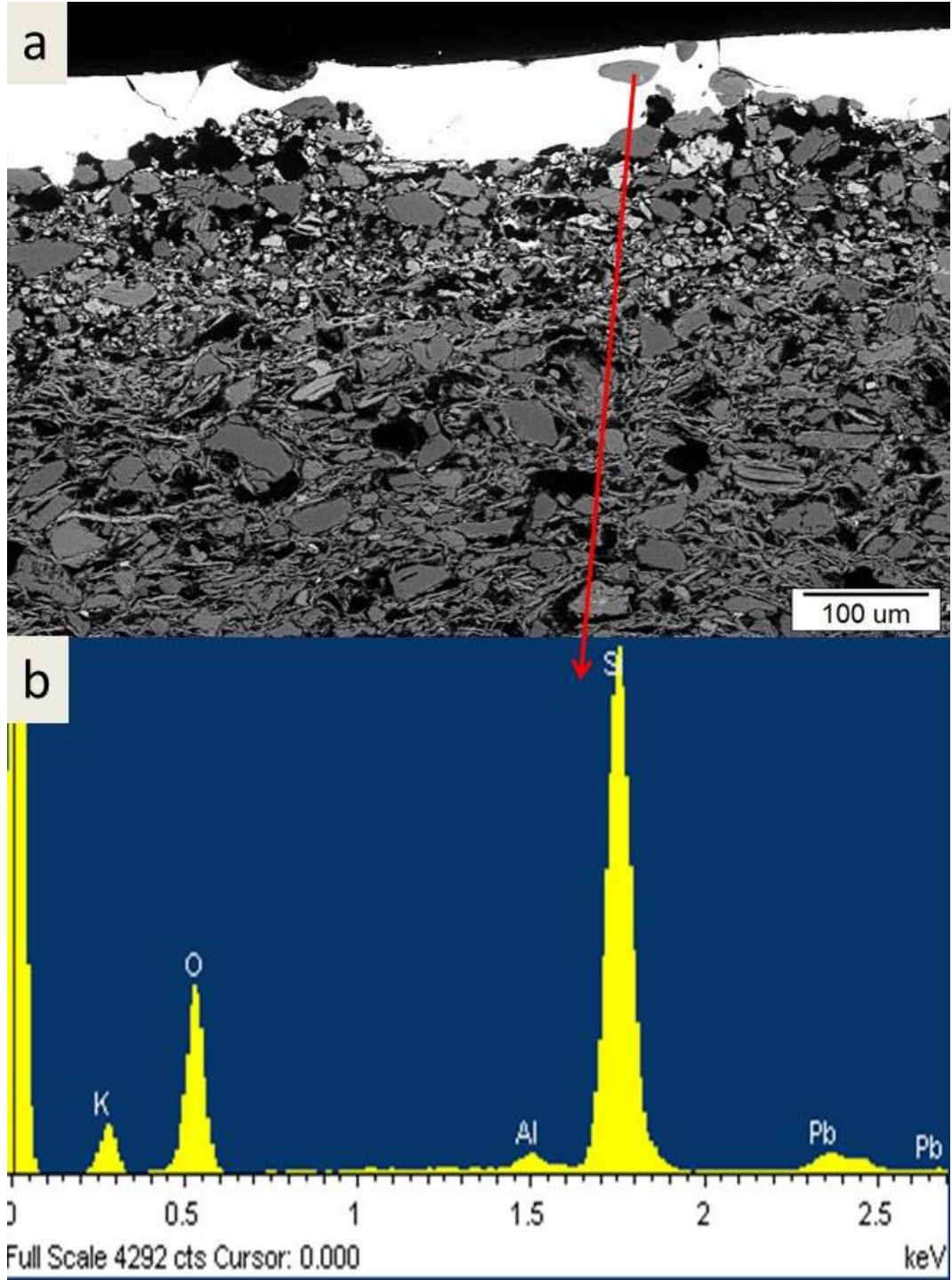
Kuvars ve feldispatların 1050°C' ye kadar kararlılıklarını korudukları bilinmektedir [34]. Tüm numunelerde keskin köşeli kuvars tanelerinin varlığı numunelerin bu sıcaklığa maruz kalmadıklarını gösterebilir. Numunelerin hammaddelerinin kuvarsca daha zengin olduğu görülmektedir. Bu durum SEM-EDX analizi sonuçları ile de uyusmaktadır. Reaksiyona girmemiş kuvars tanelerinin varlığı numunelerin pişirim sıcaklığının 1050°C'yi asla aşmadığını göstermektedir [34].

Genellikle tüm numunelerin mikroyapı görüntülerinde tane yönlenmesi gözükmemektedir. Bu tane yönlenmesi 17, 18 ve 19 kodlu numunelerde çok belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu durumun, el ile şekillendirme (torna) sırasında meydana geldiği öngörülebilir.

26A1, 29, Kale, 10-3, 18 ve 30 kodlu numuneler haricinde, numunelerde sır ve bünye arasında astar tabakasına rastlanmıştır. Bu numunelerde, astar tabakasının, sadece bünye rengini kapatıp sır rengini güzelleştirmek ve sıran bünyeye yapışmasını sağlamak amacıyla kullanıldığı söylenebilir. 19 kodlu numunenin astar tabakasına ait örnek SEM-EDX analizi spektrumu ve 26A1 kodlu numunenin astarından sıra kopan ve sır içinde büyüyen taneye ait SEM-EDX analizi spektrumu Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. Bu analizlere göre, numune astarlarının kuvarsca (SiO_2) zengin hammaddelerden hazırlandıkları belirlenmiştir.

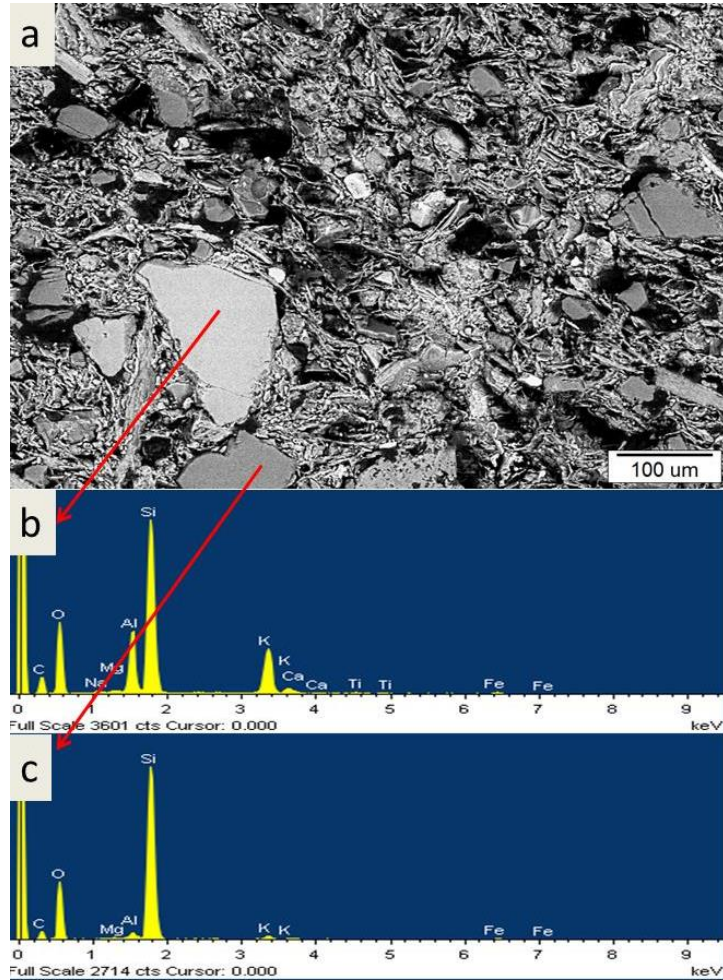


Şekil 4.13. 19 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü ve b) EDX analizi spektrumu

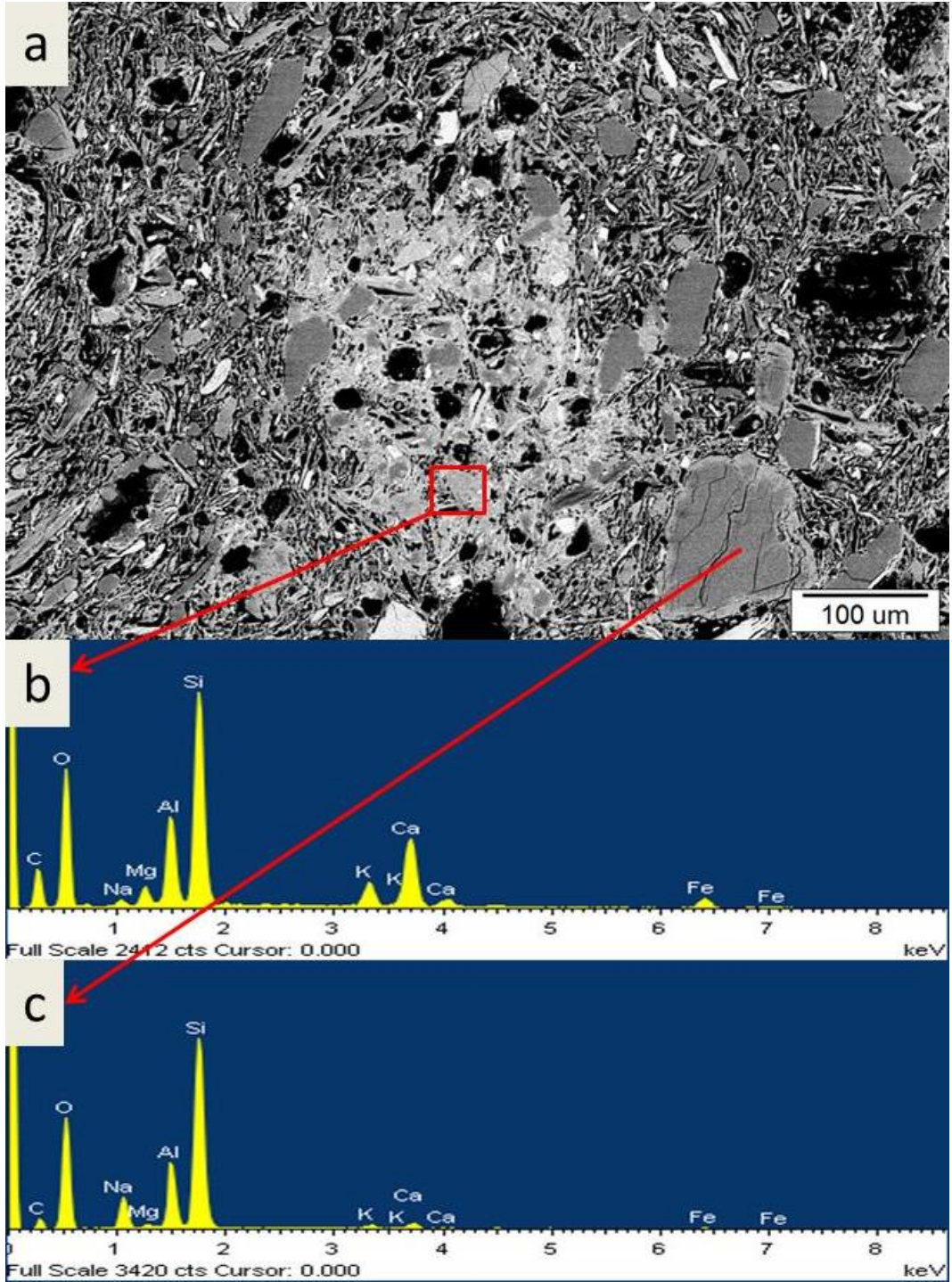


Şekil 4.14. 26A1 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü ve b) sırda bulunan kalıntı kuvars tanesine ait SEM-EDX analizi spektrumu

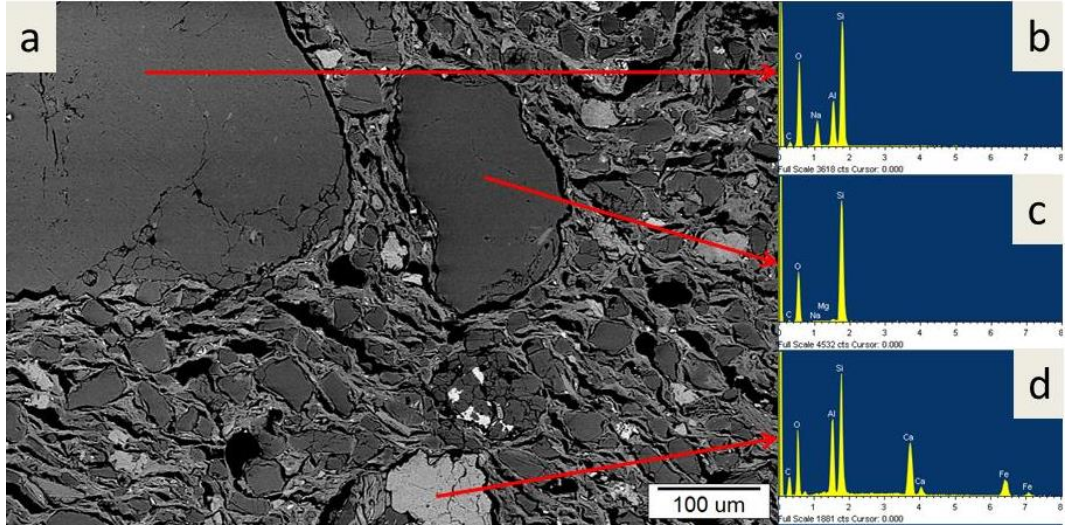
Taramalı elektron mikroskobu ile numunelerin mikroyapısında bulunan bazı tanelere noktasal yarı-kantitatif EDX analizi yapılarak, önceden XRD analizi ile bulunmuş olan bazı fazların doğruluğu gösterilmiştir. Şekil 4.15'te 28 kodlu numunede bulunan mikroklin ve kuvars tanelerinin, Şekil 4.16'da 6-1 kodlu numunede piroksen ve plajiyoklas tanelerinin mikroyapıları ve EDX analizi spektrumları verilmiştir. Şekil 4.17'de 30 kodlu numunede albit, kuvars ve kalsiyum demir alumina silikat olduğu düşünülen fazların SEM-BSE görüntüsü ve EDX spektrumları verilmiştir. Şekil 4.18'de ise 30 kodlu numunede var olan demir mineralinin (hematit/maghemit) mikroyapısı ve EDX spektrumu gösterilmiştir. Bu mineralin pişirim öncesinde hammadden gelebileceği gibi pişirim sırasında oluşabileceği de söylenebilir.



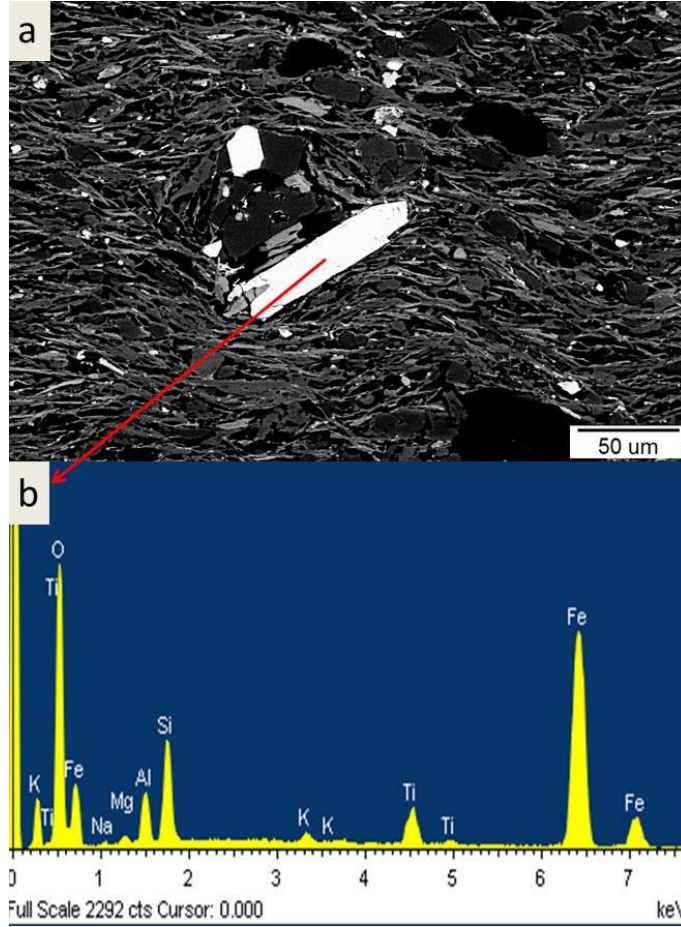
Şekil 4.15. 28 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü ve tanelerin noktasal EDX analizi spektrumları b) Mikroklin fazı c) Kuvars tanesi



Şekil 4.16. 6-1 kodlu numuneye ait a) temsili BSE görüntüsü ve tanelerin noktasal EDX analizi spektrumları b) Piroksen (öjit) fazı c) Plajiolklas (albit) fazı



Şekil 4.17. 30 kodlu numuneye ait temsili a) temsili BSE görüntüsü ve tanelerin noktasal EDX analizi spektrumları b) Plajioklas (albit) fazı c) kuvars tanesi d) piroksen (kalsiyum demir alumina silikat)



Şekil 4.18. 30 kodlu numunenin demir minerali (hematit/maghemit) içeren a) temsili BSE görüntüsü ve bu minerale ait b) noktasal EDX analizi spektrumu

Sır mikroyapılarında genellikle çapları 10-40 µm arasında değişen gaz kabarcıklarına rastlanmıştır. Bu kabarcıkların, sırn pişirimi sırasında sırn dekorasyon bölgesinde varolan organik malzemelerin yanması ile oluştuğu düşünülmektedir. Çünkü, antik dönemlerde de bazı organiklerin sır içerisinde bağlayıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Aynı zamanda, bu kabarcıklardan hiç birinin tam olarak sır yüzeyine ulaşamadıkları gözlenmiştir. Bu durum, sır viskozitelerinin çok düşük olmadığını gösterebilir [60].

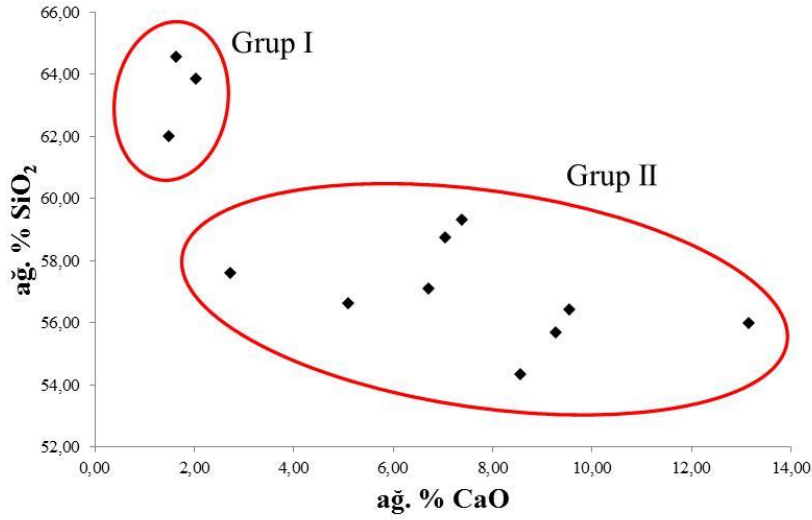
Atomik kontrast farkının belirgin olduğu SEM-BSE görüntülerinde, tüm numunelerde sır içerisinde bulunan kurşun elementinin sır ve astardan bünyeye doğru sızdığı ve sır-bünye arayüzeylerinde etkileşim alanları oluşturduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Numunelerin bünyelerine ait SEM-EDX sonuçları

No	19	26A1	26A2	28	29	Kale	10-3	22	6-1	17	18	30
Na₂O	0,71	2,13	1,35	1,02	2,32	0,71	1,65	1,01	0,88	0,78	0,90	2,65
MgO	3,41	2,80	3,07	2,86	2,27	3,06	2,44	2,78	3,47	4,08	4,11	1,61
Al₂O₃	16,35	19,24	18,82	16,51	18,79	15,62	16,05	18,69	17,31	18,68	18,56	18,10
SiO₂	59,30	58,74	61,98	57,60	63,85	55,99	55,68	56,61	56,41	57,08	54,33	64,56
K₂O	3,92	3,41	3,71	8,37	3,16	2,99	3,66	4,63	3,20	4,01	3,86	2,59
CaO	7,39	7,06	1,50	2,73	2,04	13,15	9,27	5,10	9,55	6,73	8,56	1,64
TiO₂	1,22	-	0,96	1,08	0,98	0,81	-	1,47	0,84	-	1,06	1,59
Fe₂O₃	7,70	6,62	8,60	9,83	6,59	7,66	6,72	9,71	8,34	8,65	8,62	7,25
P₂O₅	-	-	-	-	-	-	4,53	-	-	-	-	-

Numunelerin bünyelerinde; % 0.71-2.65 Na₂O, % 1.61-4.11 MgO, % 15.62-19.24 Al₂O₃, % 2.59-8.37 K₂O, % 54.33-64.56 SiO₂, % 6.59-9.83 Fe₂O₃, % 1.08-1.59 TiO₂ (% ağı.) bulunmuştur. Numuneler, “CaO” oranlarına göre genel olarak iki gruba ayrılmıştır (Şekil 4.19), ilk grubun; kalkersiz veya az kalkerli killerden, ikinci grubun kalkerli killerden hazırlandığı belirlenmiştir. Ayrıca, tüm numunelerin bünyelerinde bulunan Fe₂O₃ miktarı (ortalama %ağı. ~%10), seramik parçaların yapımında kullanılan kalkerli ve kalkersiz hammaddelerin demirce

zengin olduklarını göstermektedir. Bizans ve Osmanlı numuneleri arasında kalsiyum oranlarına göre bir belirgin fark bulunamamıştır.



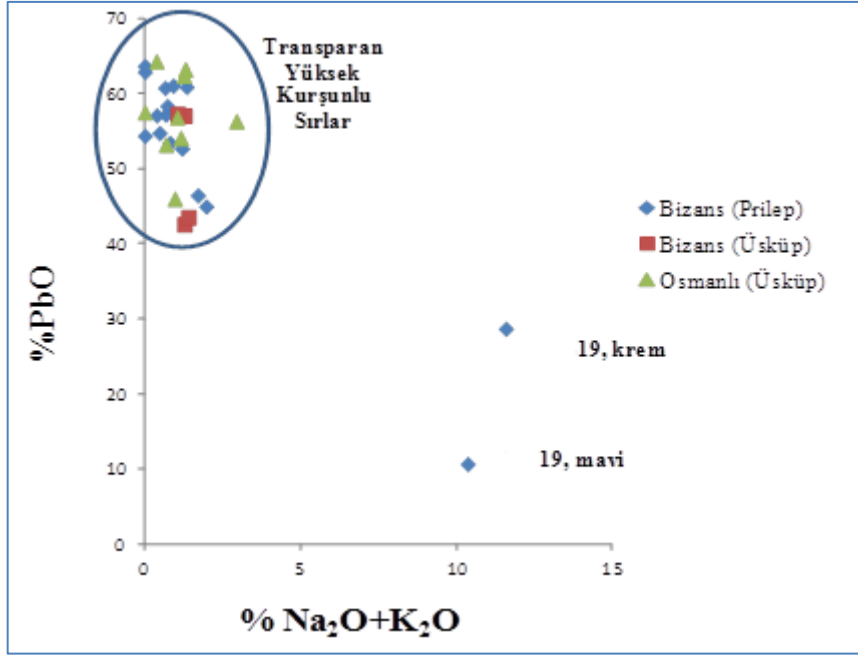
Şekil 4.19. Numunelerin bünyelerinin SEM-EDX analizi sonuçlarına göre % ağırlıkça SiO₂/ CaO oranları

Numunelerin sırlarının SEM-EDX analizi sonuçlarına göre; 19 kodlu numuneler hariç, tüm numunelerinin sır kompozisyonlarının transparan yüksek kurşunlu sır kompozisyonundan (% ağ. 0 - 2 alkali, 45 - 90 PbO) hazırlandığı belirlenmiştir [36]. Numunelerin sır kompozisyonlarında bulunan kurşun oksit ve alkali toplamaları oranını gösteren grafik Şekil 4.20’de verilmiştir. 19 kodlu numunenin sırlarının ise, alkali kurşunlu sır içerdiği belirlenmiştir. Tüm numunelerin sırlarının sadece kurşun oksitten hazırlandığı söylenebilir. Aynı zamanda Osmanlı ve Bizans numunelerinin sır kompozisyonlarında genel olarak aynı aralıkta değiştiği gözlenmiştir.

Tüm numunelerin sırlarının sadece kurşun oksitten hazırlandığı söylenebilir. 19 kodlu numunenin mavi renkli sırlarında ise kurşun oksit ve silika karışımı kullanıldığı düşünülmektedir. Çünkü, numunenin sırlarında bulunan % ağ. SiO₂ miktarı (60,35) bünyesinde bulunan % ağ. SiO₂ (59,30) miktarından daha fazla çıkmıştır. Bu durum, pişirim sırasında bünyeden sıra taşınan silikadan farklı olarak sır içerisinde de belirli bir miktarda silikanın varlığını göstermektedir. Benedetto ve ark. [61] tarafından yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Numunelerin sırlarına ait SEM-EDX sonuçları

	Numune Kodu	Sır Rengi	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	PbO	CuO	CoO	NiO
Bizans Dönemi Prilep Kazısı	19	Krem	9,70	0,54	3,67	54,43	1,88	1,20	-	-	28,57	-	-	-
	19	Mavi	7,82	0,49	2,44	60,35	2,54	1,15	-	11,16	10,56	-	2,27	1,20
	26A1	Kahverengi	-	-	4,41	34,94	0,67	2,88	-	-	57,10	-	-	-
	26A1	Yeşil	-	-	4,75	37,95	0,81	2,29	-	-	53,32	1,88	-	-
	26A1	Çok açık yeşil	0,36	0,77	6,61	42,18	1,61	2,85	-	0,75	44,87	-	-	-
	26A2	Kahverengi	-	0,44	2,90	33,48	0,65	0,76	-	1,11	60,67	-	-	-
	26A2	Yeşil	-	0,67	2,86	32,80	-	-	-	-	62,80	0,87	-	-
	26A2	Çok açık yeşil	-	0,33	2,44	33,65	-	-	-	-	63,57	-	-	-
	28	Kahverengi	0,33	0,63	6,10	28,13	1,01	0,99	-	2,02	60,80	-	-	-
	28	Çok açık yeşil	-	0,73	5,57	29,87	0,91	0,89	-	1,08	60,96	-	-	-
	29	Kahverengi	0,25	0,32	2,85	34,83	0,47	0,83	-	2,18	58,27	-	-	-
	29	Kahverengimsi	-	0,68	2,45	36,84	0,38	0,67	-	1,96	57,02	-	-	-
	29	Açık yeşil	-	0,38	2,94	39,01	0,47	0,78	-	-	54,64	1,78	-	-
	29	Koyu yeşil	-	-	2,64	40,52	-	-	-	-	54,28	2,56	-	-
	kale	Kahverengi	0,30	1,62	6,68	34,91	1,40	4,73	0,99	3,02	46,34	-	-	-
	kale	Açık yeşil	-	0,93	5,60	32,26	1,19	4,14	-	2,54	52,59	0,74	-	-
Bizans Dönemi Üsküp Kalesi Kazısı	10-3	Koyu yeşil	-	0,51	6,55	43,48	1,27	3,19	-	0,34	42,49	2,16	-	-
	10-3	Kahverengi	-	0,48	6,58	43,19	1,40	3,89	-	1,04	43,41	-	-	-
	22	Kahverengi	0,45	1,01	4,88	33,21	0,82	1,21	-	1,47	56,95	-	-	-
	22	Kahverengimsi yeşil	-	-	4,58	35,72	1,06	0,75	-	0,72	57,16	-	-	-
Osmanlı Dönemi Üsküp Kalesi Kazısı	6-1	Yeşil	-	0,85	8,40	37,25	0,96	2,81	-	1,49	45,91	2,33	-	-
	17	Yeşil	-	0,78	7,36	29,35	-	1,69	-	-	57,41	2,01	-	-
	18	Koyu yeşil	-	0,93	7,51	33,24	1,15	0,85	-	-	53,97	2,37	-	-
	18	Yeşil	-	1,15	8,33	34,32	0,68	0,89	-	-	53,12	1,51	-	-
	30	Kahvemsî yeşil	0,37	0,53	4,69	27,76	-	0,69	-	1,74	64,22	-	-	-
	30	Kahverengi	0,65	0,35	5,14	26,43	0,65	0,94	-	2,71	63,13	-	-	-



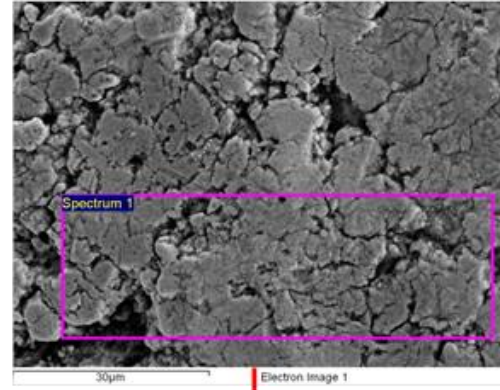
Şekil 4.20. Numunelerinin sırlarının SEM-EDX analizi sonuçlarına göre ağırlıkça % (Na₂O+K₂O) ve % PbO oranları

Numunelerin sırlarındaki renk verici pigmentler incelendiğinde ise, yeşil renkli numunelerin sırında yeşil renk verici oksit olarak CuO ve FeO birlikte kullanılmıştır. Aynı zamanda yeşil renk verici pigment olarak bakır oksitin yanı sıra Fe (II) oksitlerinde katkıda bulundukları bilinmektedir [62]. Krem rengi ve kahverengiye sahip sırların, Fe⁺³ oksitleri ve kompleksleri ile renklendirildiği düşünülmektedir [38]. 19 kodlu numunede ise mavi renk % 1,2 NiO ile birlikte bulunan % 2,27 CoO katkısı ile oluşmuştur [38].

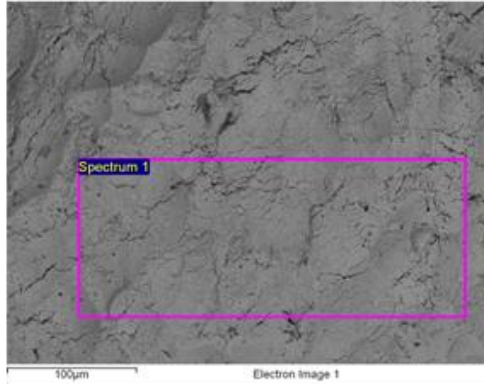
4.1.2. Metal Eserlerin SEMve EDX Analizleri

Makedonya'dan temin edilen 22 adet metal eserin SEM görüntüleri ve EDX analizi sonuçları Şekil 4.21-4.42'de verilmiştir. Tüm metal numunelerin genel kompozisyonları belirlenmiş ve oksit tabakalarının analizleri yapılmıştır.

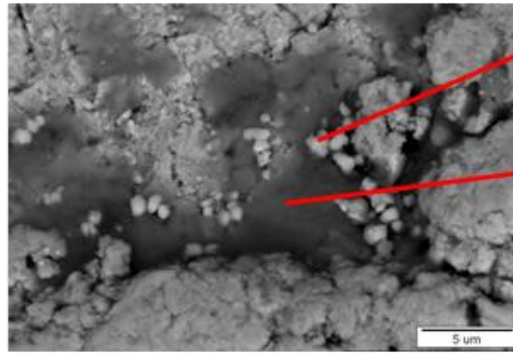
M1. Küpe, Üsküp Kalesi, XIV. yy.



Element	% ağı.	% mol
Cu	2,29	3,99
Ag	88,27	90,70
Au	9,44	5,31



Element	% ağı.	% mol
Cu	5,32	9,08
Ag	85,48	85,86
Au	9,19	5,06

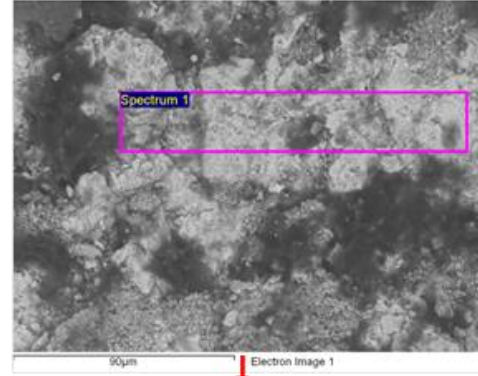


Element	% ağı.	% mol
S	10,79	28,91
Ag	89,21	71,09

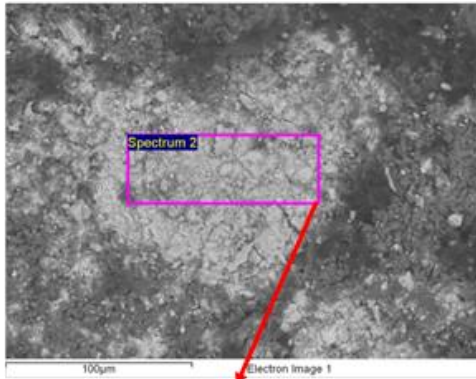
Element	% ağı.	% mol
Cl	0,68	2,03
Ca	0,88	2,33
Cu	2,48	4,16
Ag	88,65	87,53
Au	7,31	3,95

Şekil 4.21. M1 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

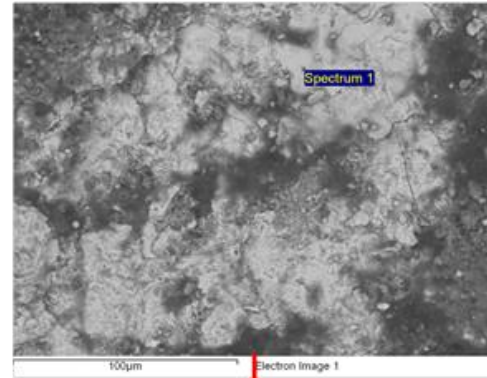
M2. Avin Kâsesi, Üsküp Kalesi, XVI. yy.



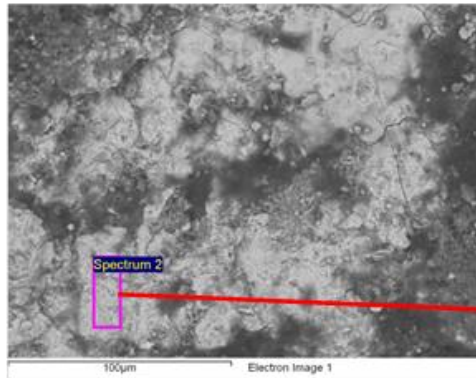
Element	% ağı.	% mol
Fe	0,42	0,79
Cu	14,83	24,40
As	1,91	2,67
Sn	80,58	71,00
Pb	2,26	1,14



Element	% ağı.	% mol
Cu	11,55	19,53
Zn	1,68	2,76
Sn	84,62	76,60
Pb	2,15	1,11



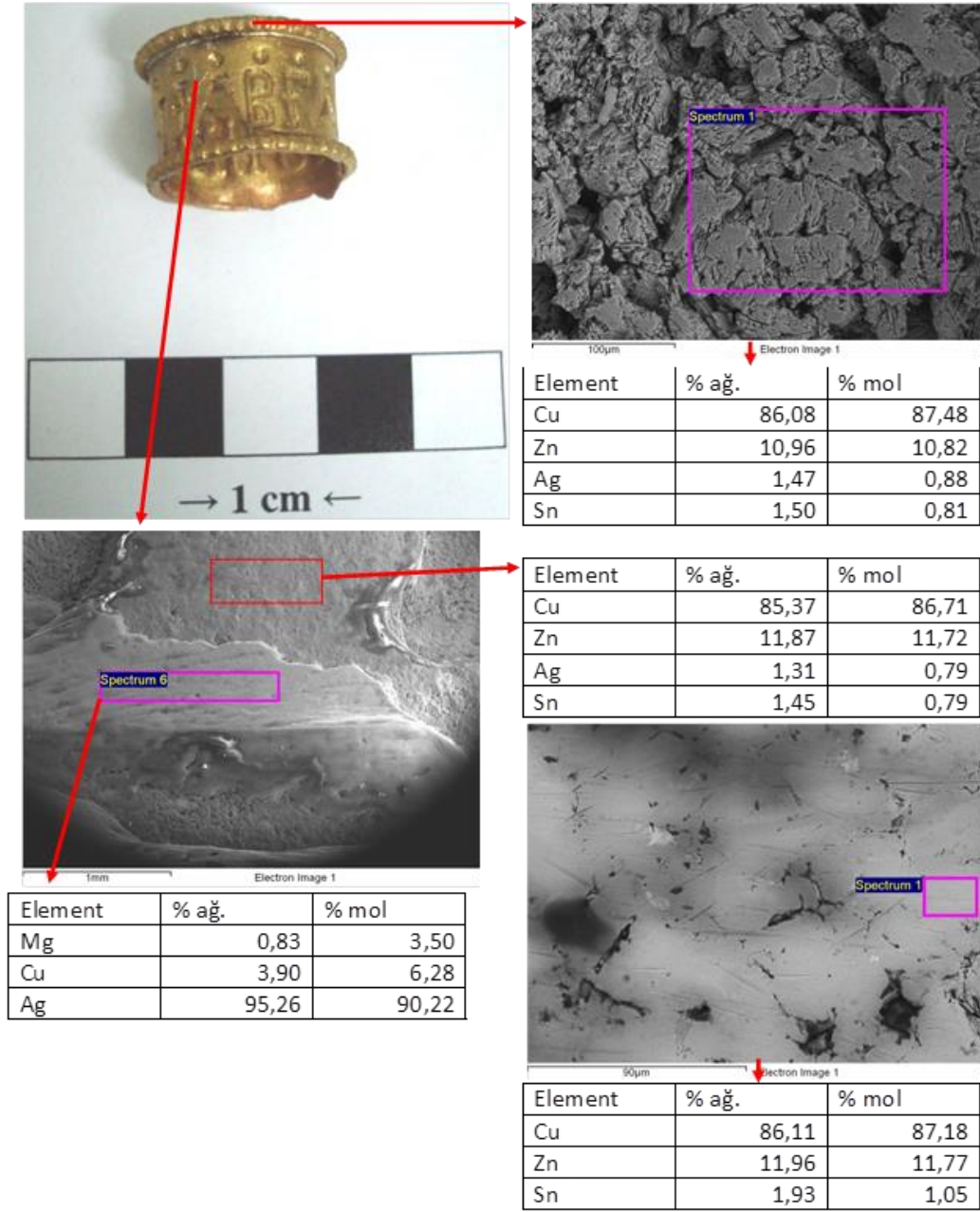
Element	% ağı.	% mol
Cu	8,19	14,48
Sn	88,40	83,67
Pb	3,41	1,85



Element	% ağı.	% mol
Cu	9,66	16,55
As	3,21	4,66
Sn	84,24	77,27
Pb	2,89	1,52

Şekil 4.22. M2 kodlu numunenin BSE görüntüsü ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

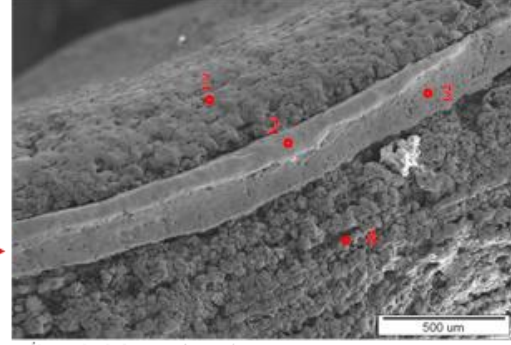
M3. Şişe Boyunluğu, Üsküp Kalesi, X.-XII. yy.



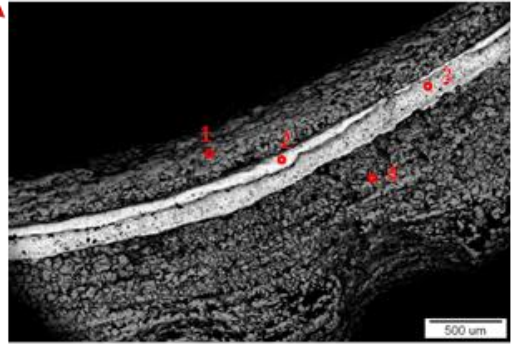
Şekil 4.23. M3 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M3. (Devam) arakesit

Şişe Boyunluğu, Üsküp Kalesi, X-XII. yy.



İkincil elektron (SEM) görüntüsü



Geri yansıyan elektron (SEM) görüntüsü

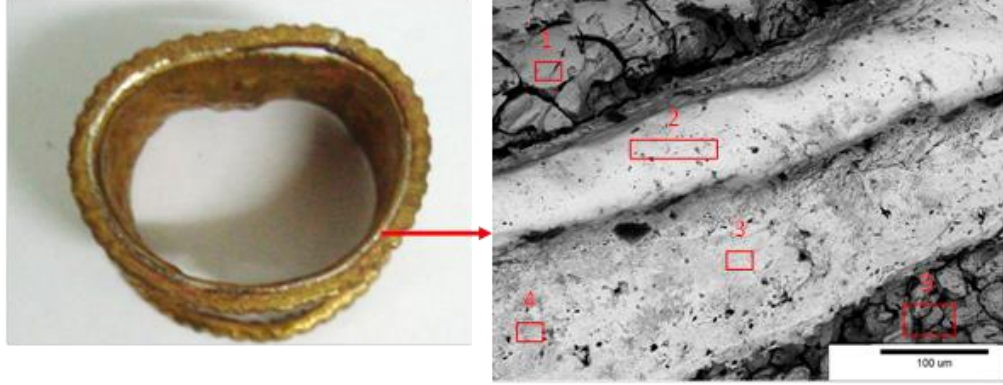
% ağı.				
Element/No	1	2	3	4
S	-	-	2,72	0,69
Cu	76,17	2,94	13,77	85,32
Zn	17,89	-	-	12,31
Ag	5,94	97,06	83,51	-
Sn	-	-	-	1,68

% mol				
Element/No	1	2	3	4
S	-	-	7,88	1,37
Cu	78,48	4,89	20,15	85,71
Zn	17,92	-	-	12,02
Ag	3,60	95,11	71,96	-
Sn	-	-	-	0,90

Şekil 4.23. (Devam) M3 kodlu numunenin arakesitinin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M3. (Devam) arakesit

Şiše Boyunluğu, Üsküp Kalesi, X-XII. yy.

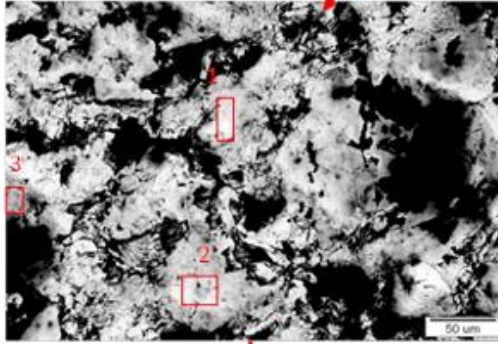


% ağı.					
No/Element	1	2	3	4	5
S	-	-	1,63	5,48	
Cu	86,37	4,76	7,75	22,11	97,29
Zn	12,09	-	-	-	2,71
Ag	-	95,24	90,62	72,41	
Sn	1,53	-	-	-	

% mol					
No/Element	1	2	3	4	5
S	-	-	5,02	14,36	-
Cu	87,29	7,82	12,03	29,24	97,37
Zn	11,88	-	-	-	2,63
Ag	-	92,18	82,94	56,40	-
Sn	0,83	-	-	-	-

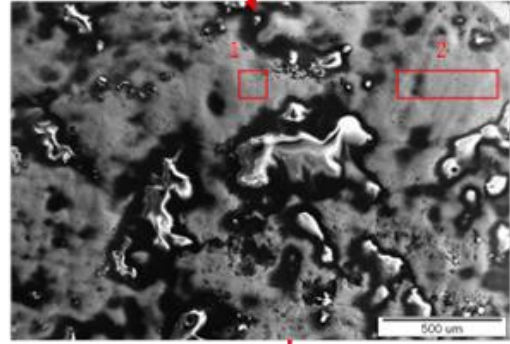
Şekil 4.23. (Devam) M3 kodlu numunenin arakesitinin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M4. Kutu Kilidi, Üsküp Kalesi, XIII. yy.



% ağı.			
No/Element	1	2	3
Fe	0,66	0,60	0,40
Cu	93,34	95,50	91,64
Sn	6,00	3,91	7,96

% mol			
No/Element	1	2	3
Fe	0,77	0,69	0,47
Cu	95,93	97,18	95,11
Sn	3,30	2,13	4,42



% ağı.		
No/Element	1	2
S	0,25	0,49
Cu	99,75	99,51

% mol		
No/Element	1	2
S	0,43	0,84
Cu	99,57	99,16

Şekil 4.24. M4 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M5. Aslan Figürü İşlenmiş Yüzük, Üsküp Kalesi, geç XIV. yy.

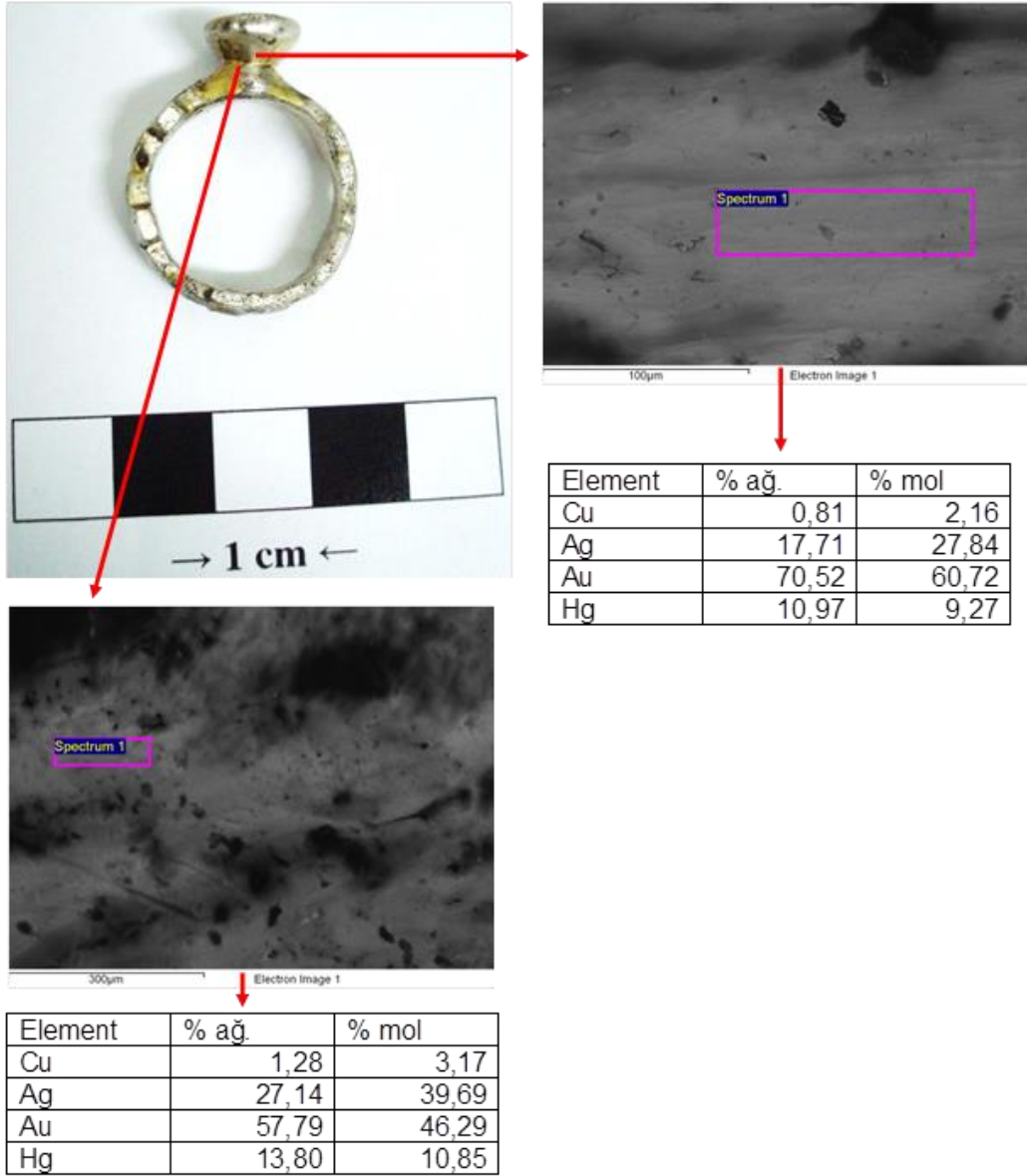


% ağı.			
No/Element	1	2	3
S	-	14,49	-
Mg	-	-	1,05
Cu	4,22	1,57	2,24
Ag	85,06	83,94	90,10
Hg	10,72	-	6,62

% mol			
No/Element	1	2	3
S	-	36,01	-
Mg	-	-	4,55
Cu	7,31	1,97	3,72
Ag	86,81	62,02	88,24
Hg	5,89	-	3,48

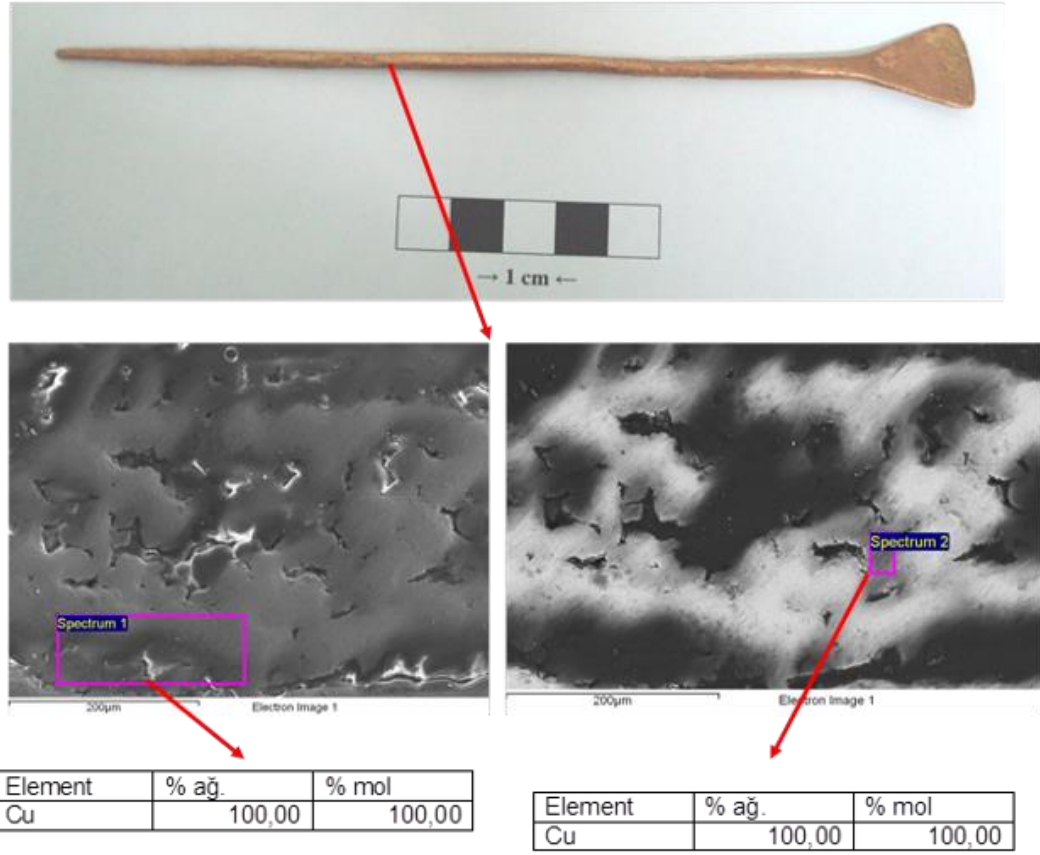
Şekil 4.25. M5 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M5. (Devam) Aslan Figürü İşlenmiş Yüzük, Üsküp Kalesi, geç XIV. yy.



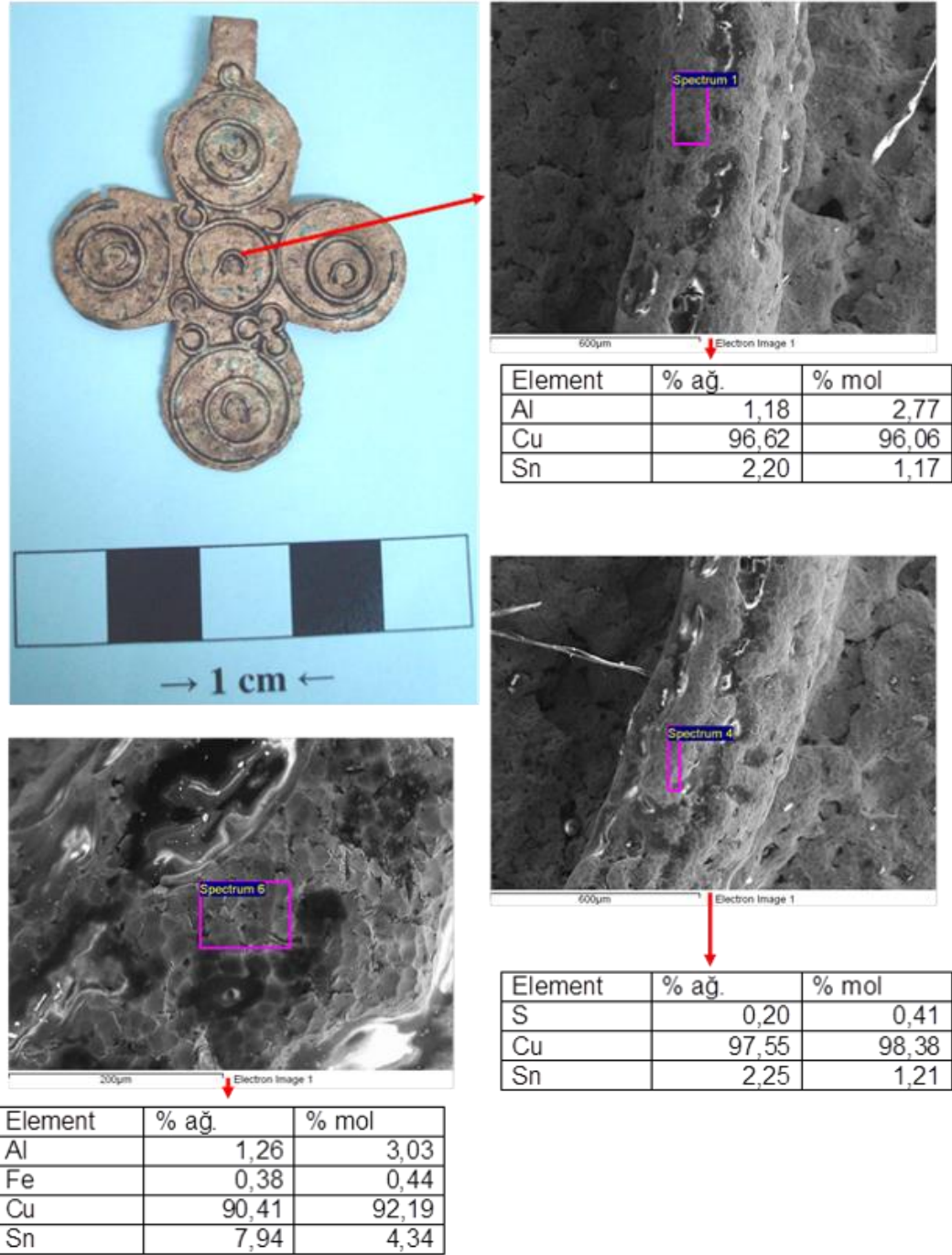
Şekil 4.25. (Devam) M5 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M6. İğne, Saç Tokası, Üsküp Kalesi, XIII. yy.



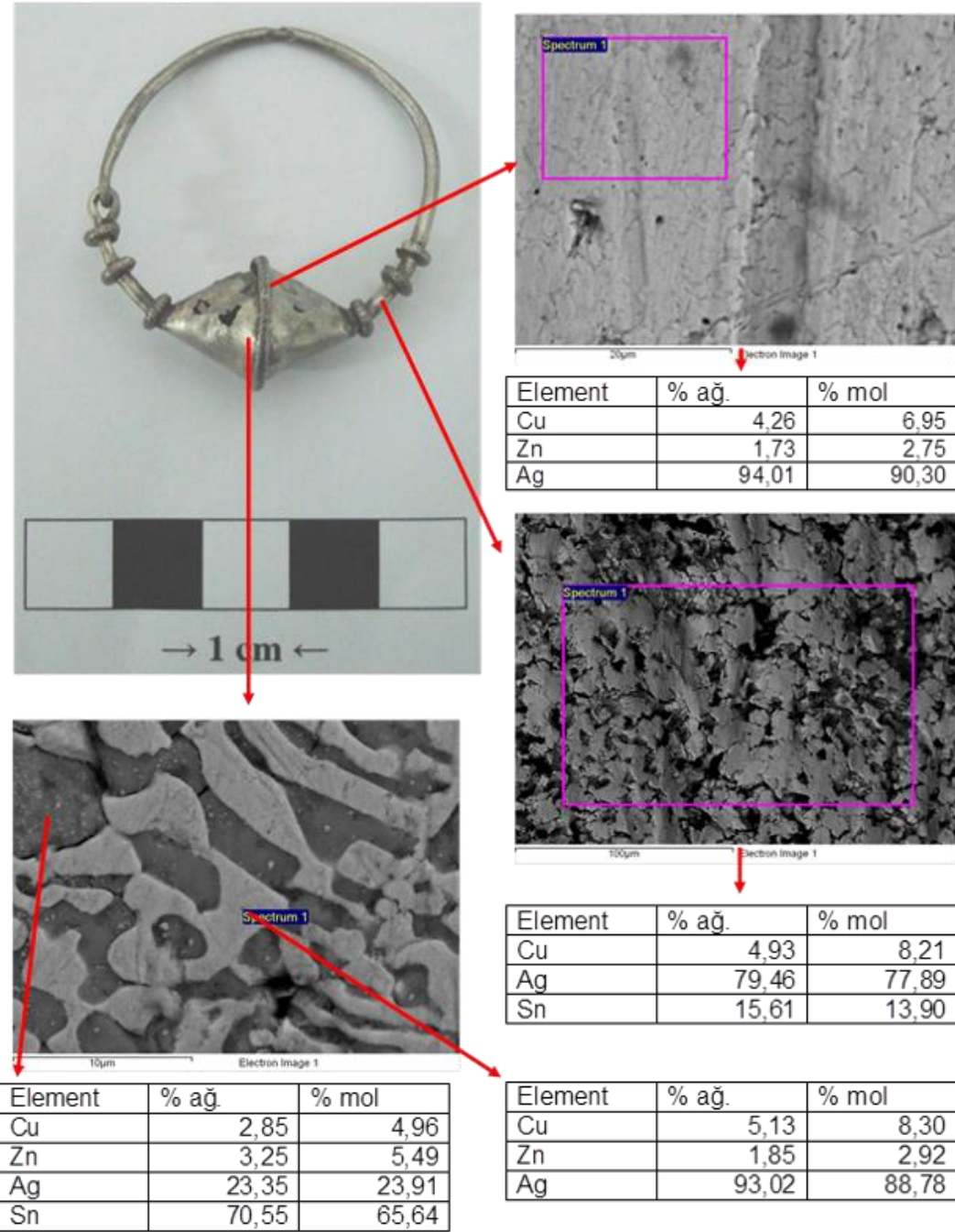
Şekil 4.26. M6 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M7. Haç, Kolye Ucu, Radolishta/Makedonya, XI. yy.



Şekil 4.27. M7 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M8. Küpe, XII. yy.



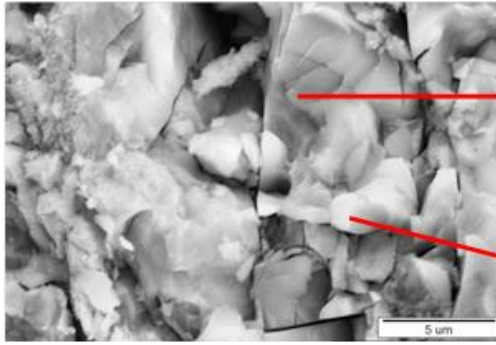
Şekil 4.28. M8 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M9. Mahmuz, Gradec/Makedonya, XIV. yy.



Element	% ağı.	% mol
F	3,36	8,74
Si	5,58	9,81
Ca	2,56	3,16
Fe	88,50	78,29

Element	% ağı.	% mol
C	3,93	16,00
Fe	96,07	84,00

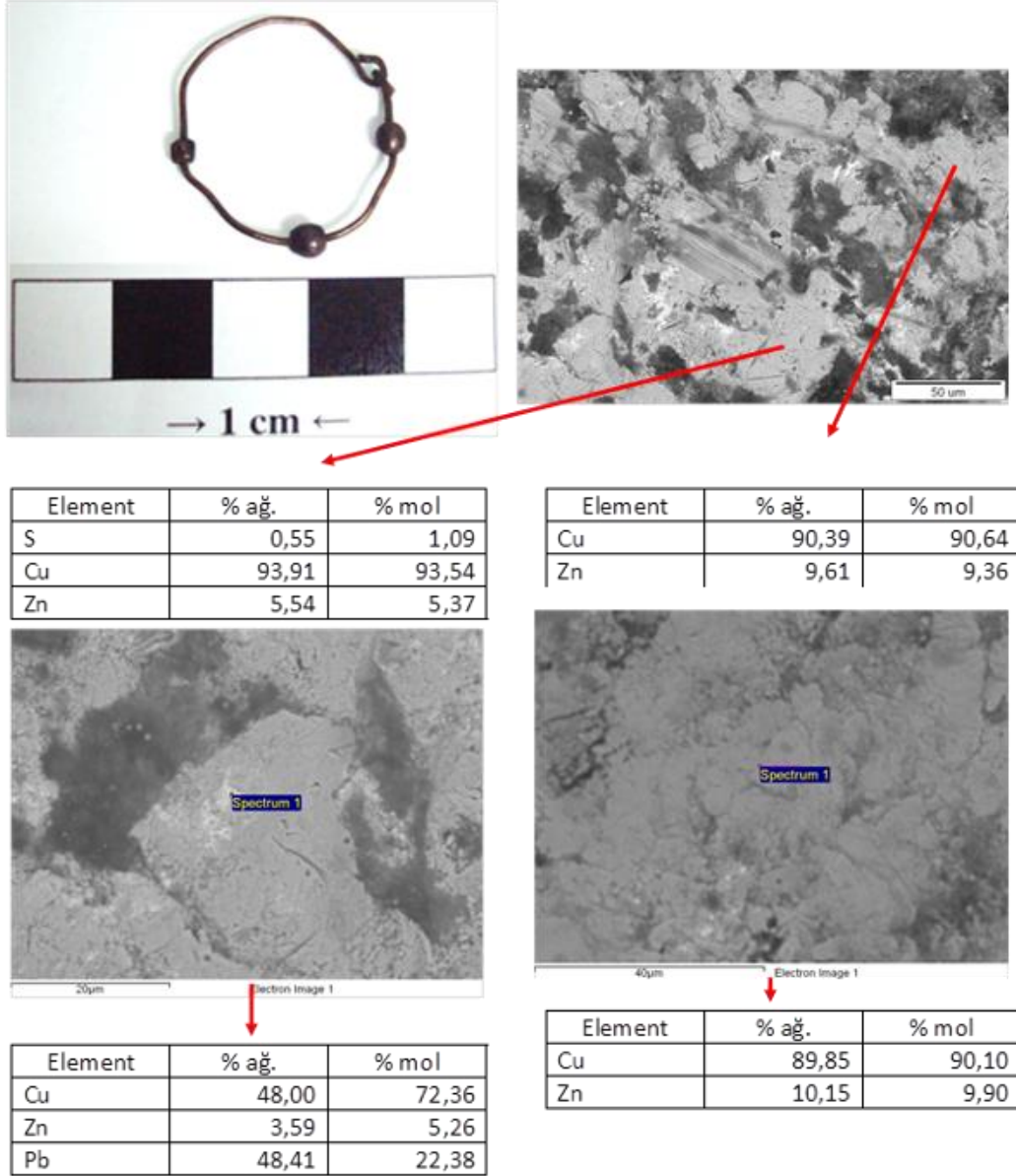


Element	% ağı.	% mol
Mg	0,83	1,75
Al	1,38	2,64
Si	4,80	8,80
Ca	2,85	3,67
Fe	90,14	83,14

Element	% ağı.	% mol
Mg	1,33	2,92
Si	2,32	4,42
Ca	1,29	1,71
Fe	95,06	90,95

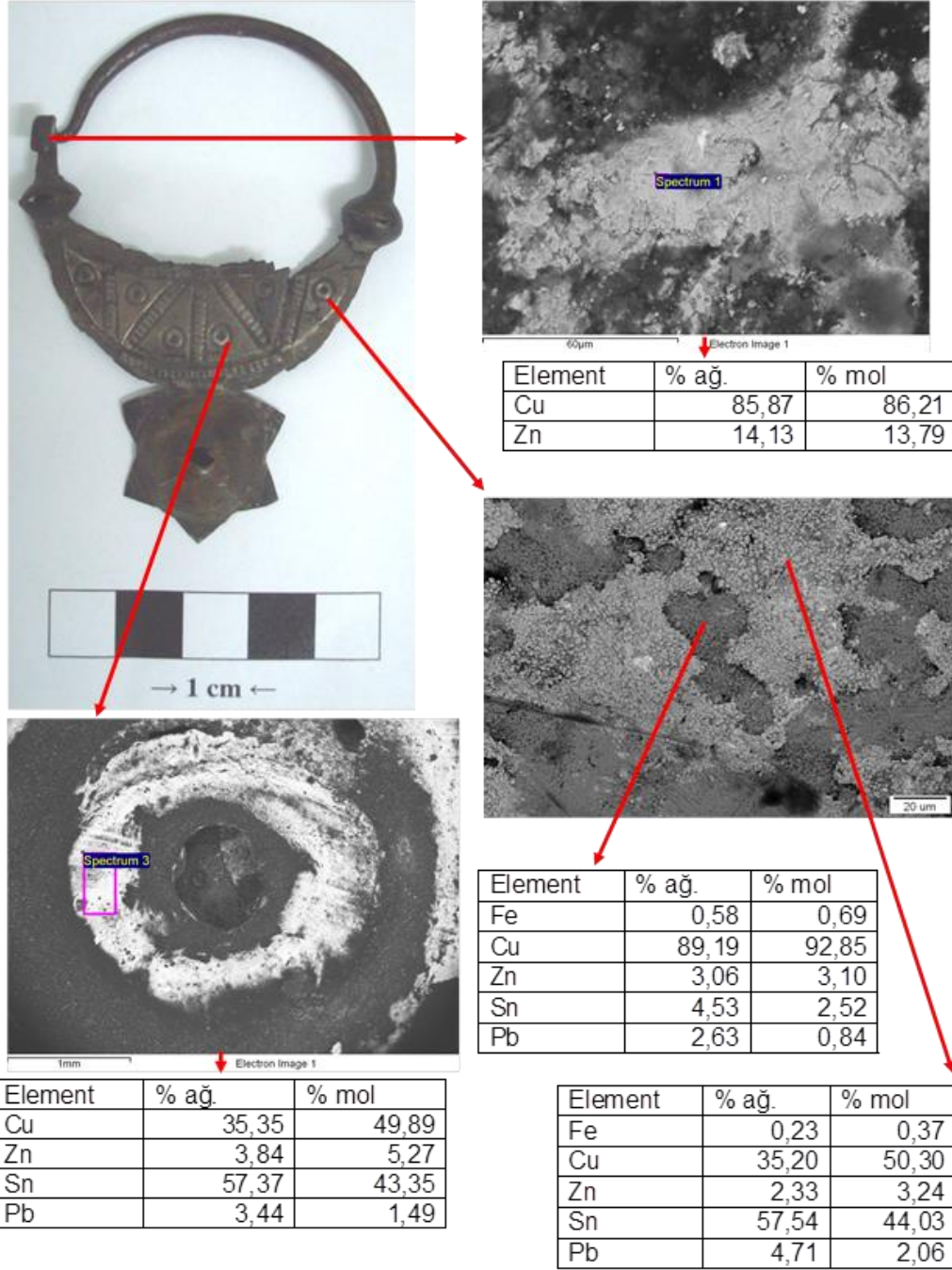
Şekil 4.29. M9 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M10. 3 Boncuklu Küpe, Vinicani/Makedonya, VIII.-IX. yy.



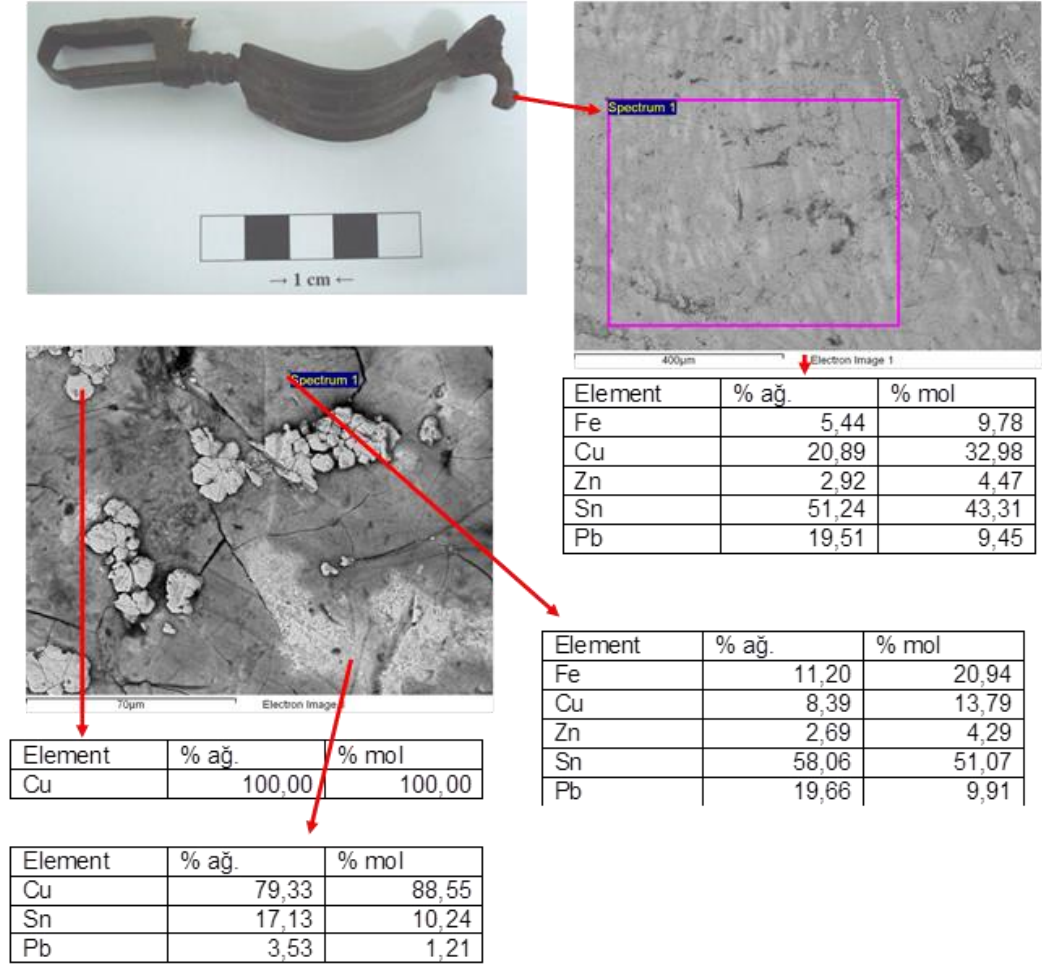
Şekil 4.30. M10 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M11. Küpe, Yeni Ay Şeklinde, St. Erasmo-Ohrid/Makedonya, VII.-VIII. yy.



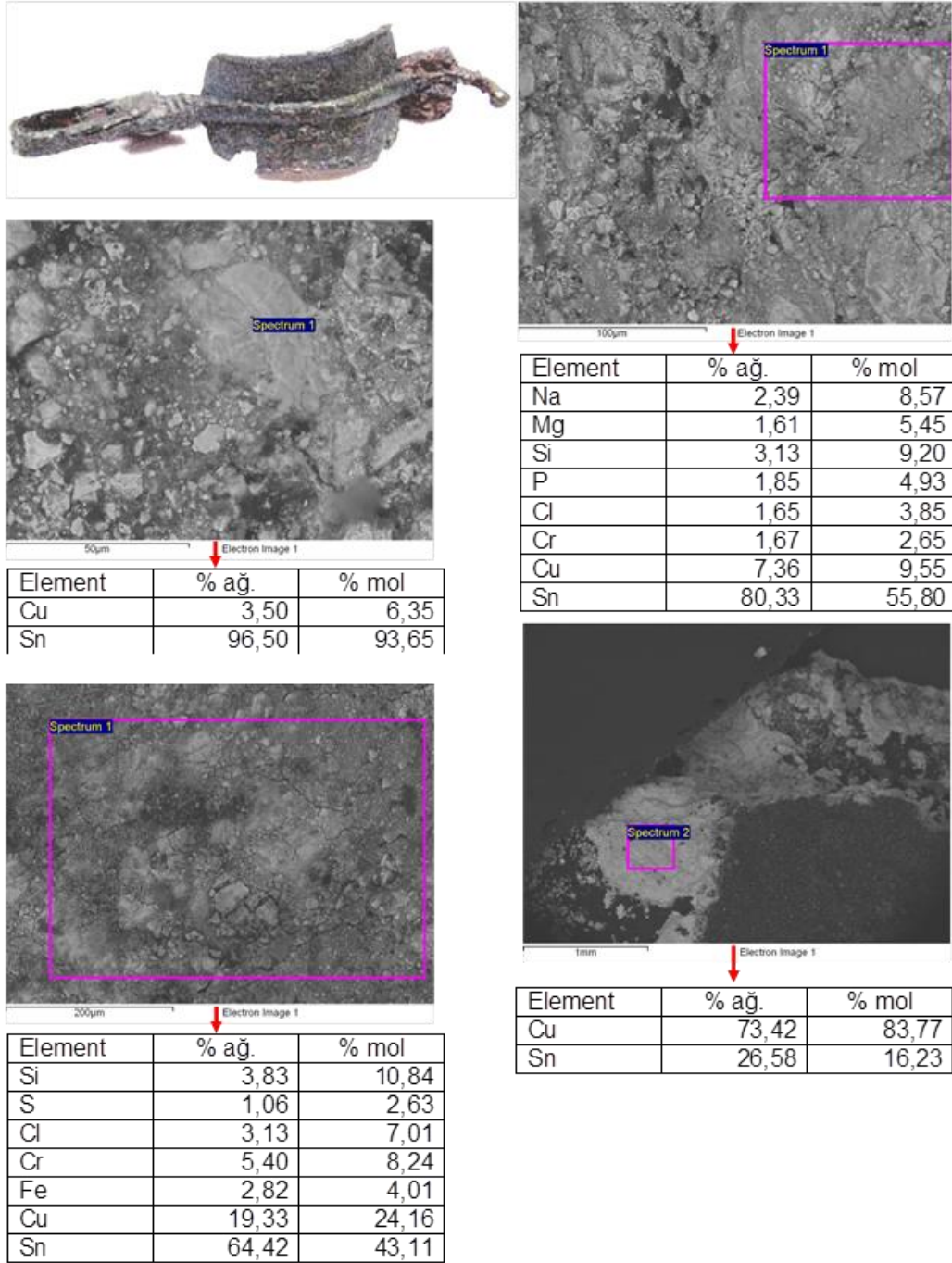
Şekil 4.31. M11 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M12. Kemer Tokası (Küçük), St. Erasmo-Ohrid/Makedonya, VII.-VIII. yy.



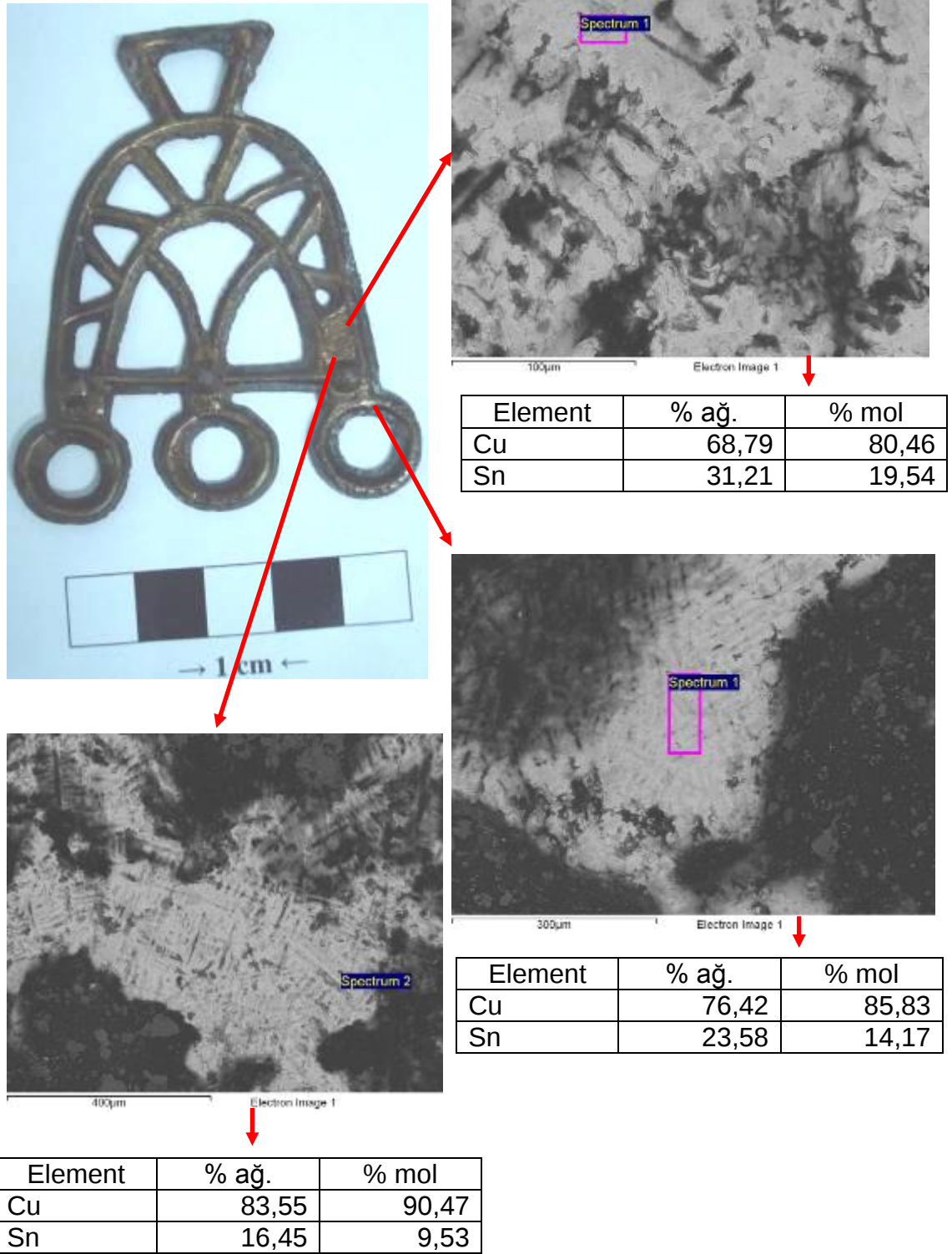
Şekil 4.32. M12 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M13. Kemer Tokası (Büyük), St. Erasmo-Ohrid/Makedonya, VII.-VIII. yy.



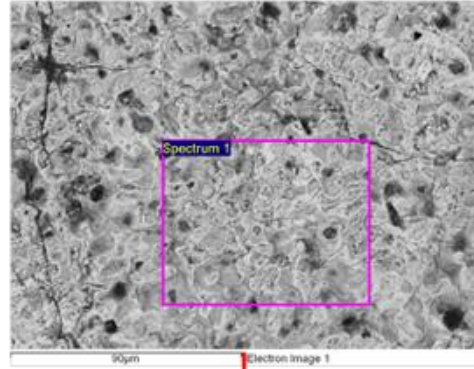
Şekil 4.33. M13 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M14. Kemer Kolye, Radolishta/ Makedonya, VII.-VIII. yy.

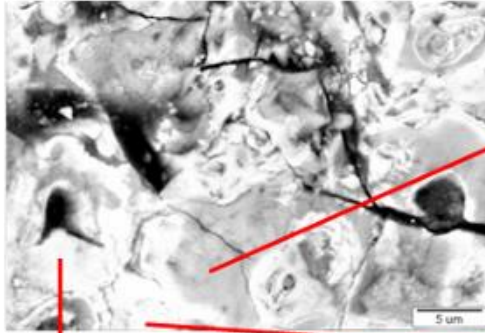


Şekil 4.34. M14 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M15. Bros, Vinicani/Makedonya, geç VI. yy.



Element	% ağı.	% mol
P	3,42	12,18
Cl	3,24	10,09
Cu	6,99	12,15
Zn	1,84	3,12
Sn	43,89	40,82
Pb	40,62	21,64



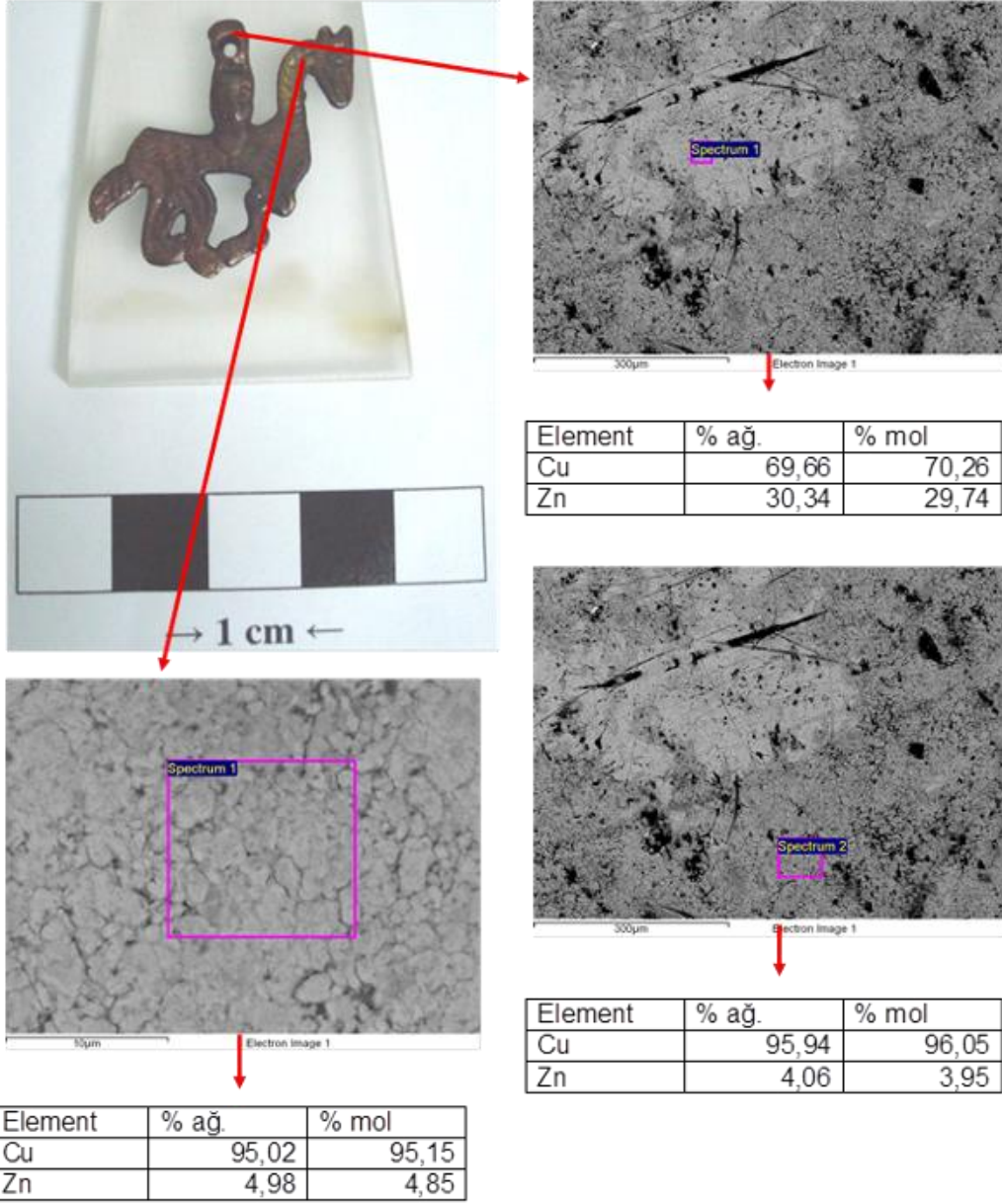
Element	% ağı.	% mol
P	3,31	11,34
Cl	4,01	12,03
Fe	0,81	1,54
Cu	9,32	15,58
Sn	44,96	40,24
Pb	37,60	19,28

Element	% ağı.	% mol
P	9,87	29,93
Cl	4,06	10,76
Ca	9,52	22,32
Fe	0,00	0,00
Cu	2,22	3,29
Pb	74,33	33,71

Element	% ağı.	% mol
P	4,99	19,92
Cl	4,21	14,67
Fe	0,42	0,93
Sn	23,75	24,73
Pb	66,63	39,75

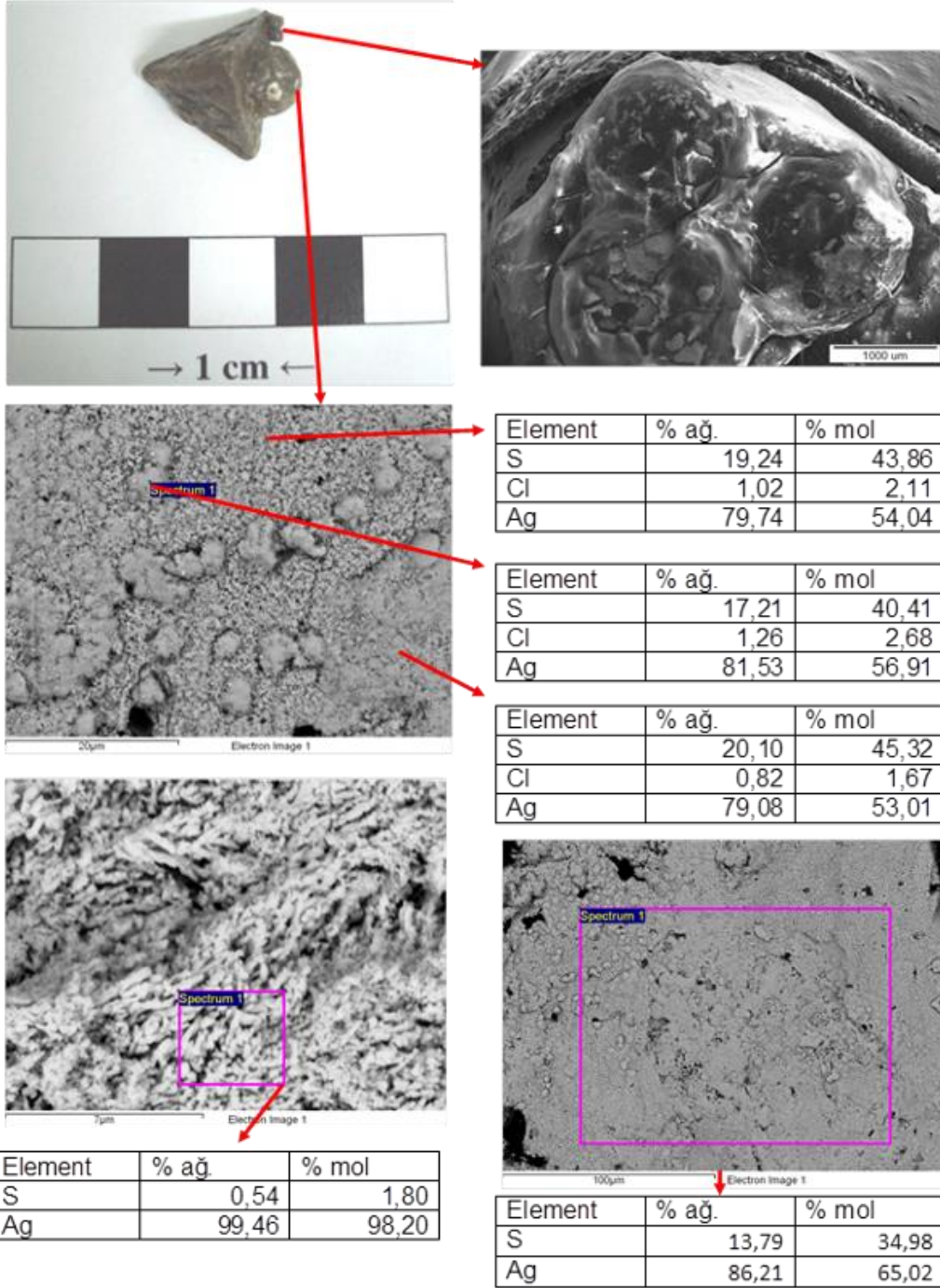
Şekil 4.35. M15 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M16. Kolye, Süvari Figürü, Zovik-Bitola/Makedonya, VI.-VIII. yy.



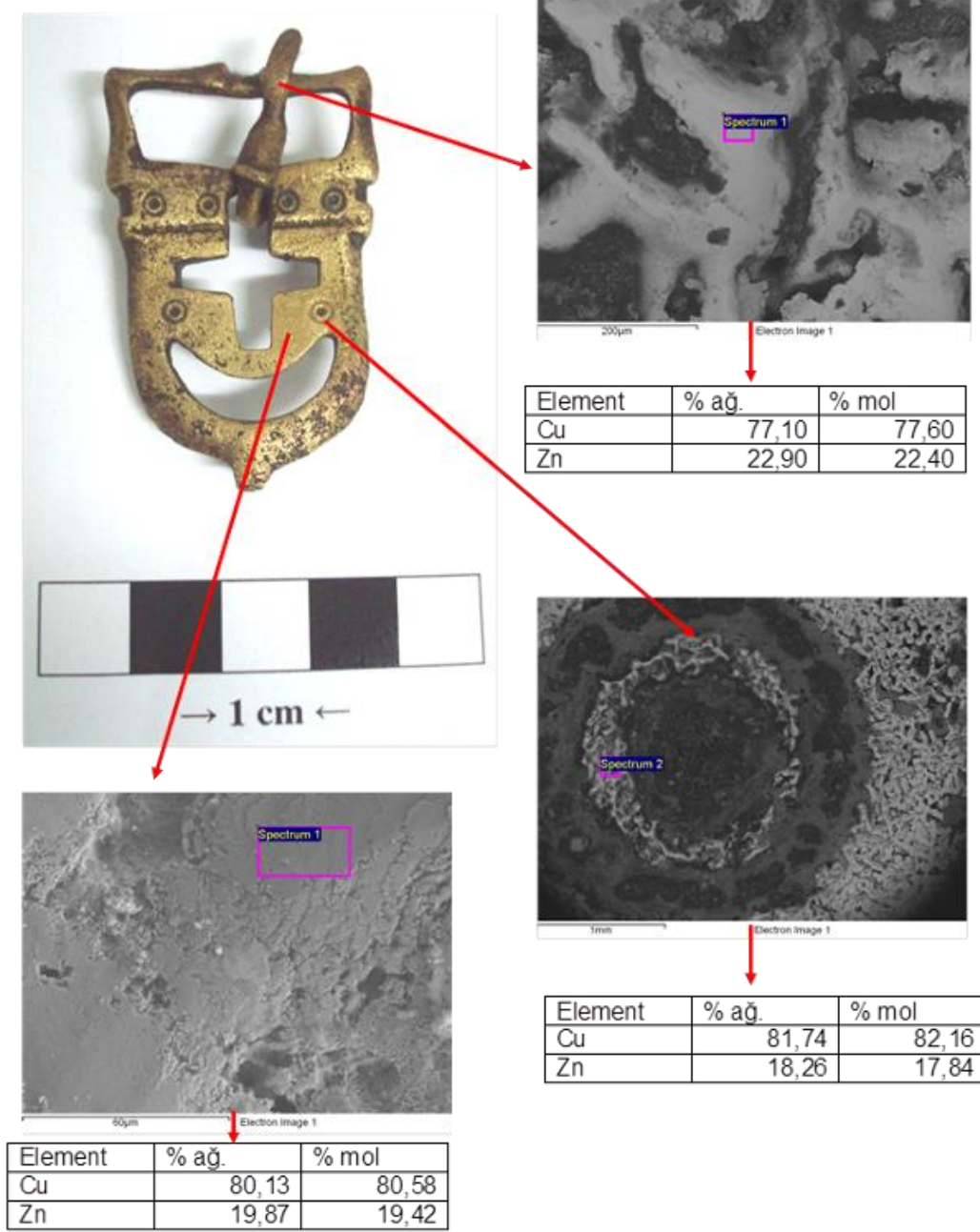
Şekil 4.36. M16 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M17. Küpe, Piramid Şeklinde, VIII. yy.



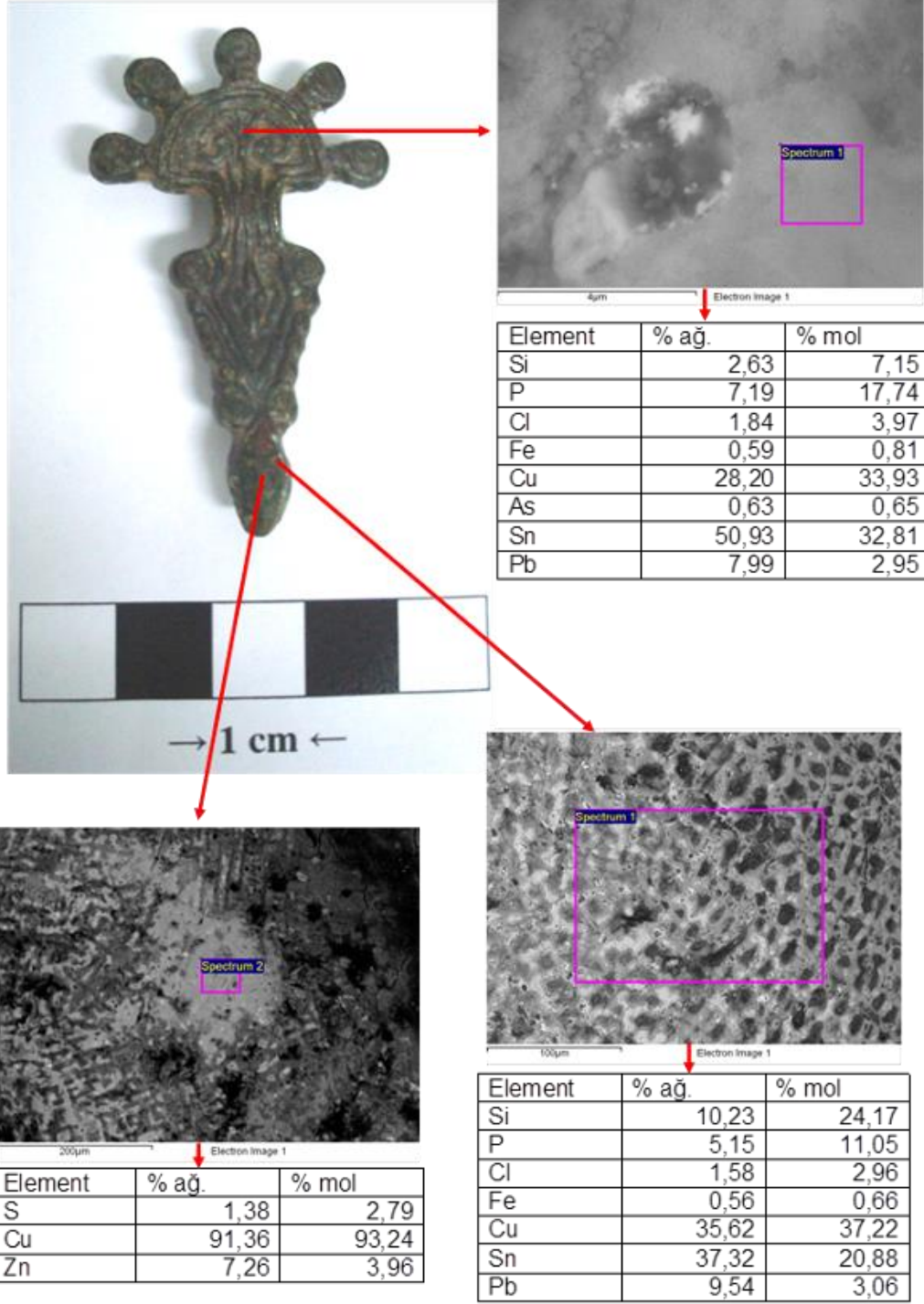
Şekil 4.37. M17 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M18. Kemer Tokası, VI.-erken VII. yy.



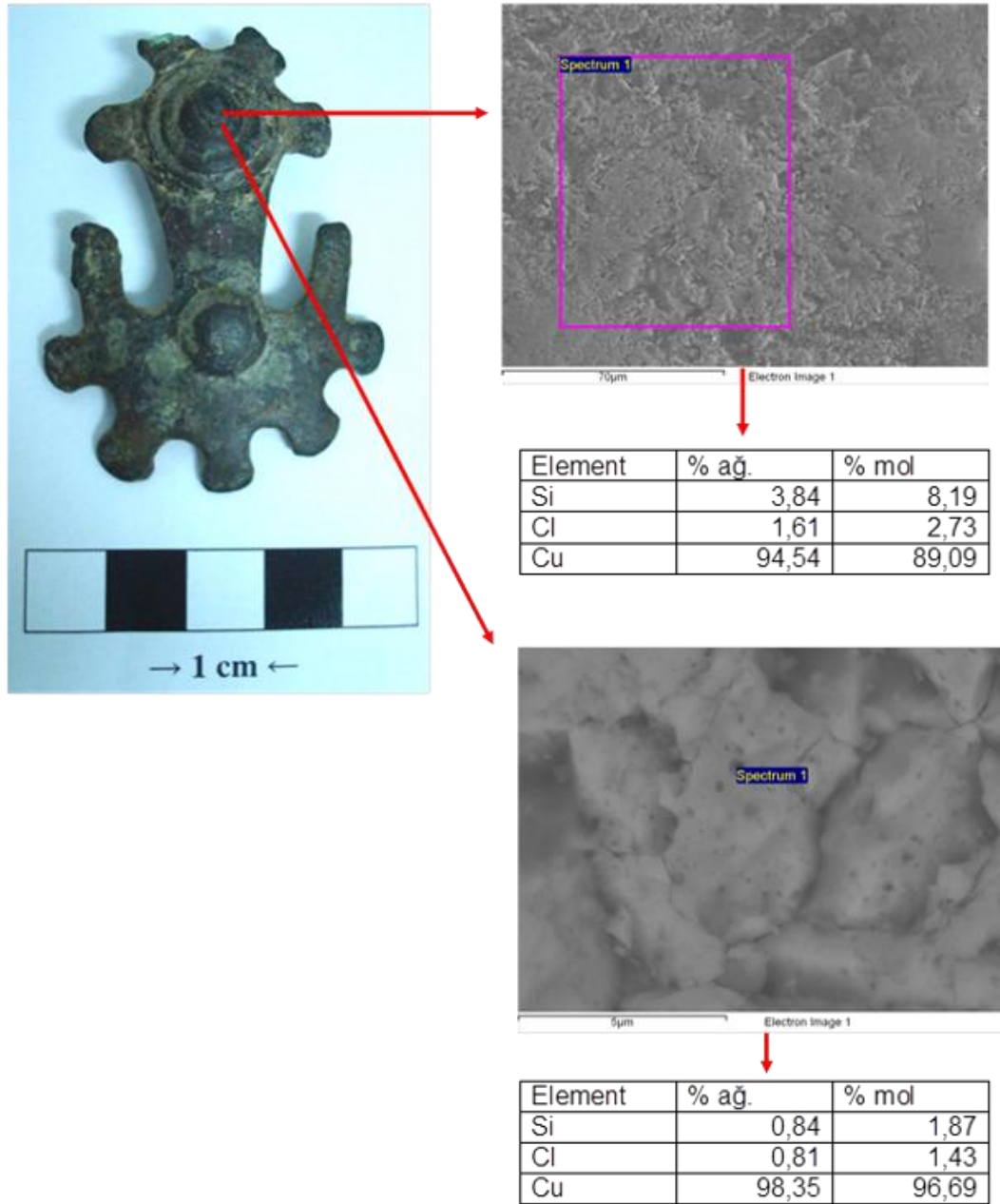
Şekil 4.38. M18 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M19. Broş, Prilep/Makedonya. geç VI. yy.



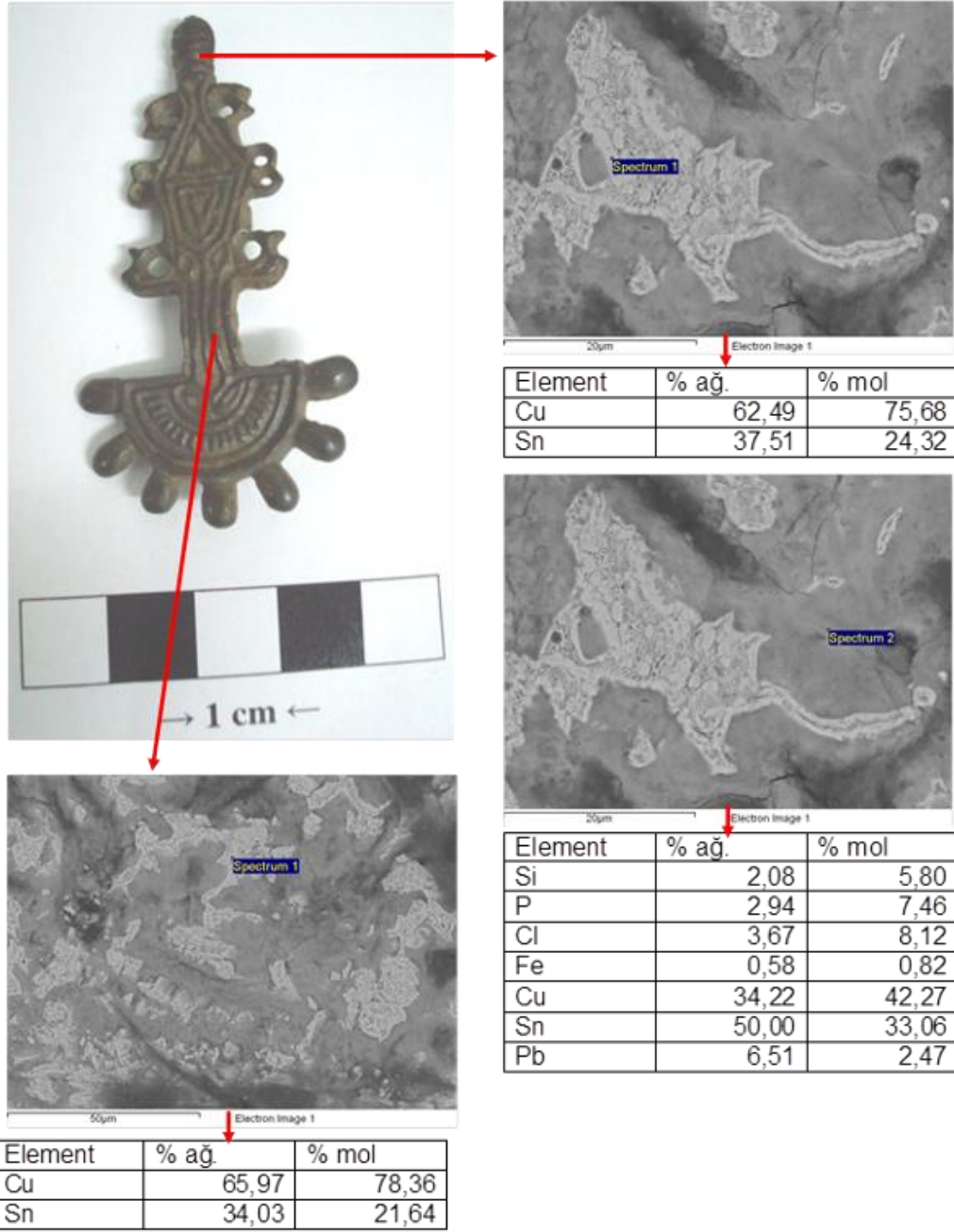
Şekil 4.39. M19 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M20. Kemer/Bros, Drenovo/Makedonya, VI.-VIII. yy.



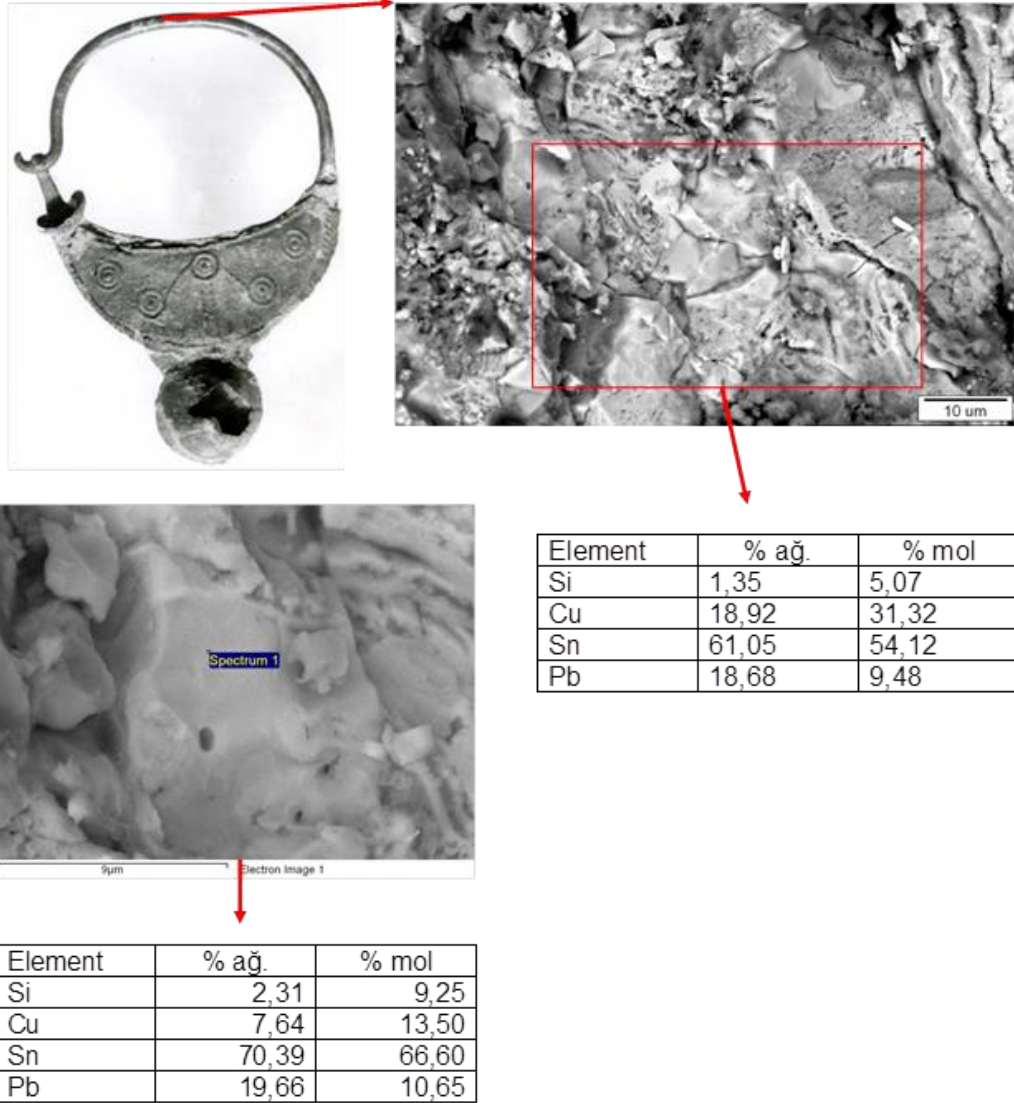
Şekil 4.40. M20 kodlu numunenin SE ve BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M21. Bros, Rakle/Prilep/Makedonya, geç VI. yy.



Şekil 4.41. M21 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

M22. Küpe, Yeni Ay  eklinde, Radolishtha/ Makedonya, VII.-VIII. yy.



Şekil 4.42. M22 kodlu numunenin BSE görüntüleri ve çeşitli noktaların yarı kantitatif EDX analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

Şekil 4.21-4.42'de verilen SEM görüntüleri ve SEM-EDX sonuçlarına göre tüm metal eserlerin yüzeylerinde toprak oksitleri tespit edilmiştir. Bu oksitlerin varlığı eserlerin toprak altından çıkarılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Eserlerin tam kompozisyonlarının belirlenebilmesi amacıyla SEM-BSE görüntülerindeki yüksek kontrastlı bölgelerden SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Ayrıca yüzeylerde korozyon tabakaları belirlenmiş ve bu bölgelerin de kompozisyonları belirlenmiştir.

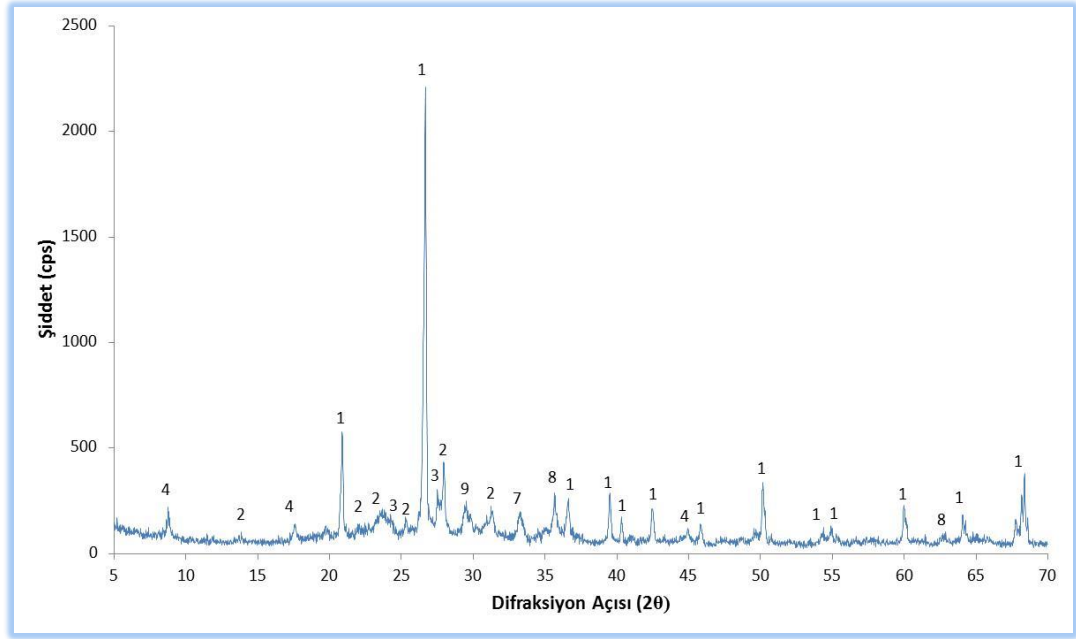
4.2. Seramik Numunelerin X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi Sonuçları

XRD analizi sonucu seramik numunelerin bünyelerinde varolduğu tespit edilen fazlar, XRD paternleri üzerinde numaralarla işaretlenmiştir. Bulunan fazların paternler üzerindeki numara olarak karşılığı ve J.I.P kart numaraları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bizans Dönemi Prilep kazısı numunelerinin XRD paternleri Şekil 4.43-4.48 arasında, Bizans Dönemi Üsküp Kalesi kazılarında elde edilen numunelerin bünyelerine ait XRD paternleri Şekil 4.49-4.50 arasında Osmanlı dönemi Üsküp kalesi kazısı numunelerinin XRD paternleri Şekil 4.51-4.54 arasında, verilmiştir.

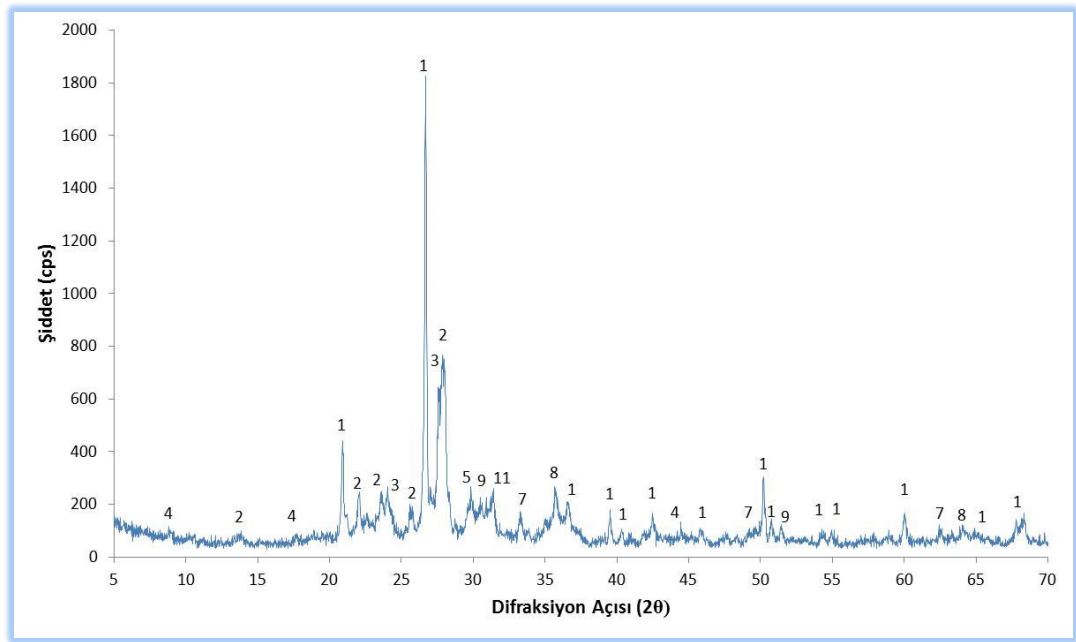
İllit/muskovit ve mika yapısının 900-1000°C arası bozunduğu bilinmektedir [63-66]. Pişirim sıcaklığının bu sıcaklık aralığını geçmediği sürece, seramik bünyesinde kil ve mika fazlarının bulunduğu söylenebilir. Bu fazların bozunumları tamamlandıktan sonraki sıcaklıklarda ise spinel ($MgO.Al_2O_3$) ile hersinit ($FeO.Al_2O_3$) arası bir ara faz oluştuğu bilinir [67]. Kalsitin, CaO ve CO_2 'e ayrışması ise 650°C' de başlayıp 900°C' den sonra tamamlanır [65, 68]. Fakat, toprağa gömülme sonrası yapıda bulunan CaO, tekrar karbonizasyona uğrayarak kalsit fazını oluşturabilir [65]. Kuvars ve feldispatlar kararlılıklarını 1000°C'ye kadar korurken [69], 850°C'de CaO ve illitin reaksiyonu sonucu gehlenit fazı oluşur [33].

Çizelge 4.3. Seramik numunelerin XRD paternlerinde bulunan fazların pikler üzerinde numara olarak karşılıkları ve kart numaraları

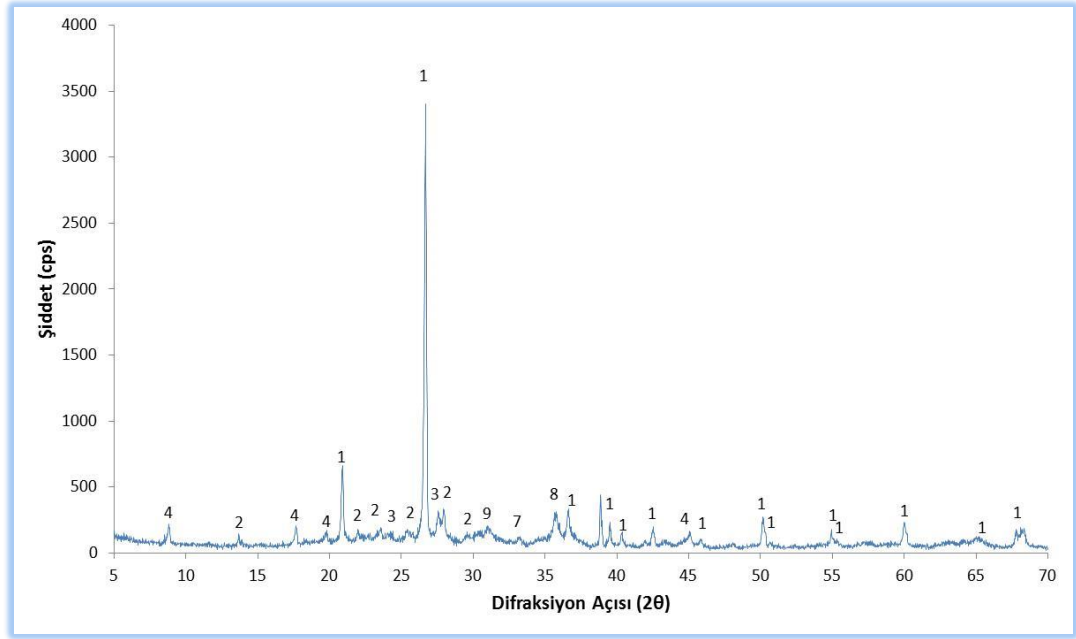
Numara	Faz		J.I.P Kart No
1	Kuvars (SiO_2)		00-046-1045
2	Plajiyoklas	Albit $[(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8]$	00-041-1480
		Anortit $[(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$	00-018-1202
3	K-feldispat (mikroklin) (KAlSi_3O_8)		00-019-0932
4	Kil	İllit $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2]$	00-026-0911
		Muskovit	00-007-0042
		$[(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	
		Flogopit $[\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	00-010-0492
5	Piroksen	Öjit $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6]$	00-024-0201
		Diopsit $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$	00-041-1370
6	Spinel (MgAl_2O_4)		00-021-1152
7	Hematit (Fe_2O_3)		00-033-0664
8	Maghemit (Fe_2O_3)		00-025-1402
9	Karbonatlar	Dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$	00-036-0426
		Kalsit (CaCO_3)	00-047-1743
10	Magneziohornblend $[(\text{Ca},\text{Na})_{2.26}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_{5.15}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$		00-020-0481
11	Melilit	Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	00-035-0755
		Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)	00-035-0592
12	Mika [(Potasyum mika/ $(\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11})$]		00-046-0741
13	Amfiboller (glukofan)		00-034-0192



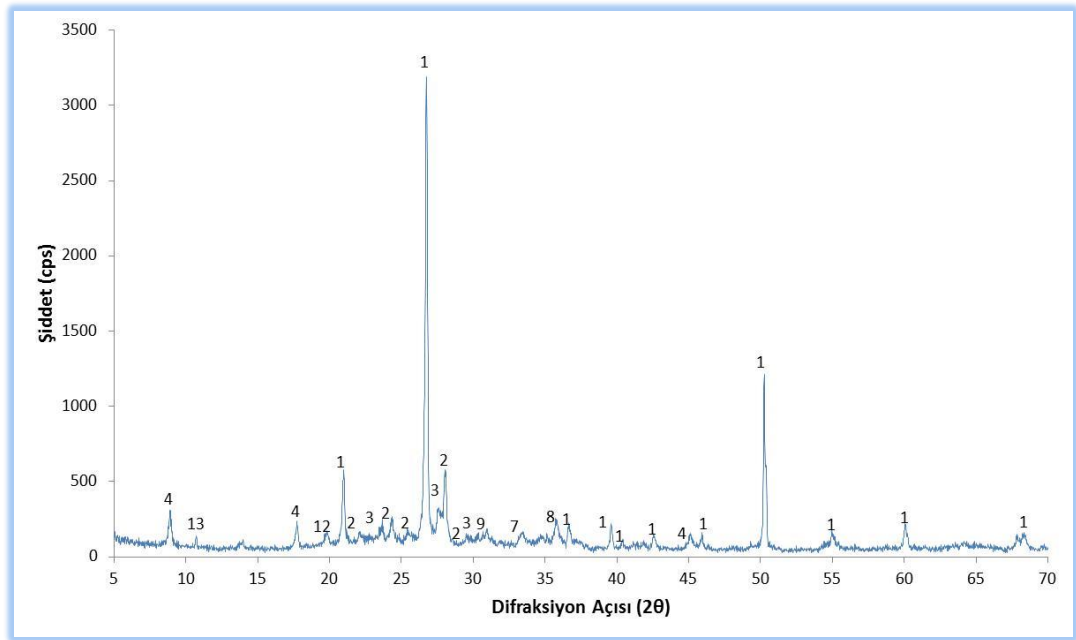
Şekil 4.43. 19 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



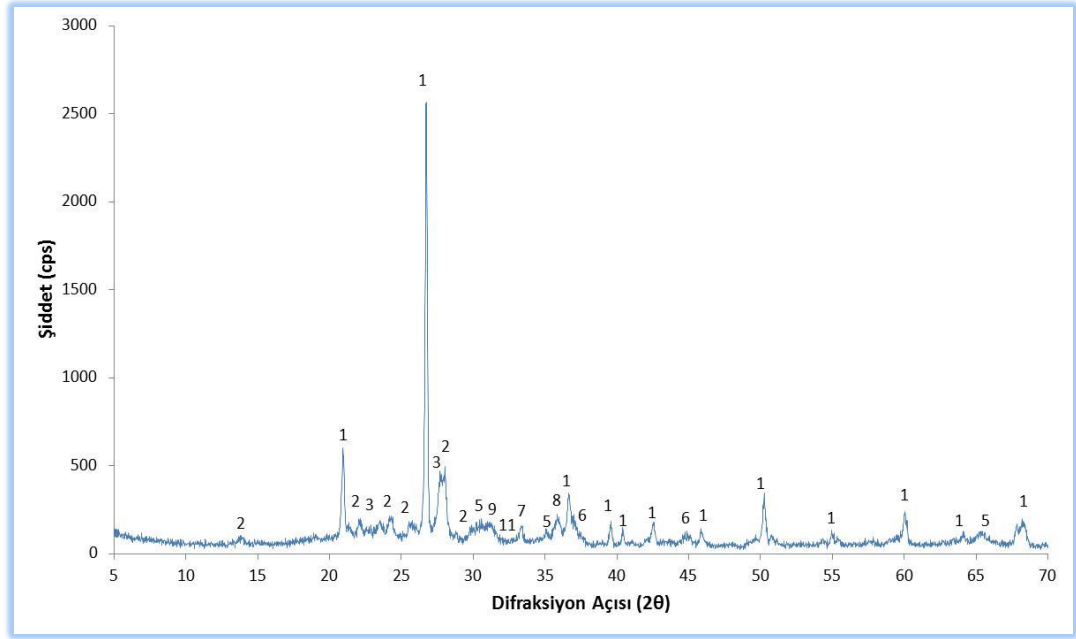
Şekil 4.44. 26A1 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



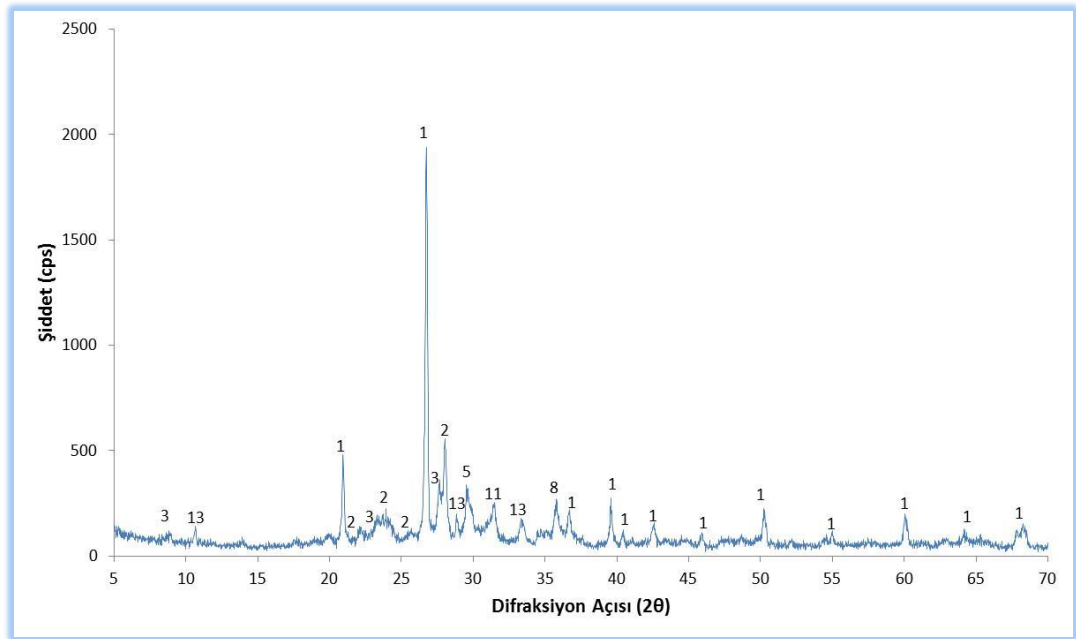
Şekil 4.45. 26A2 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



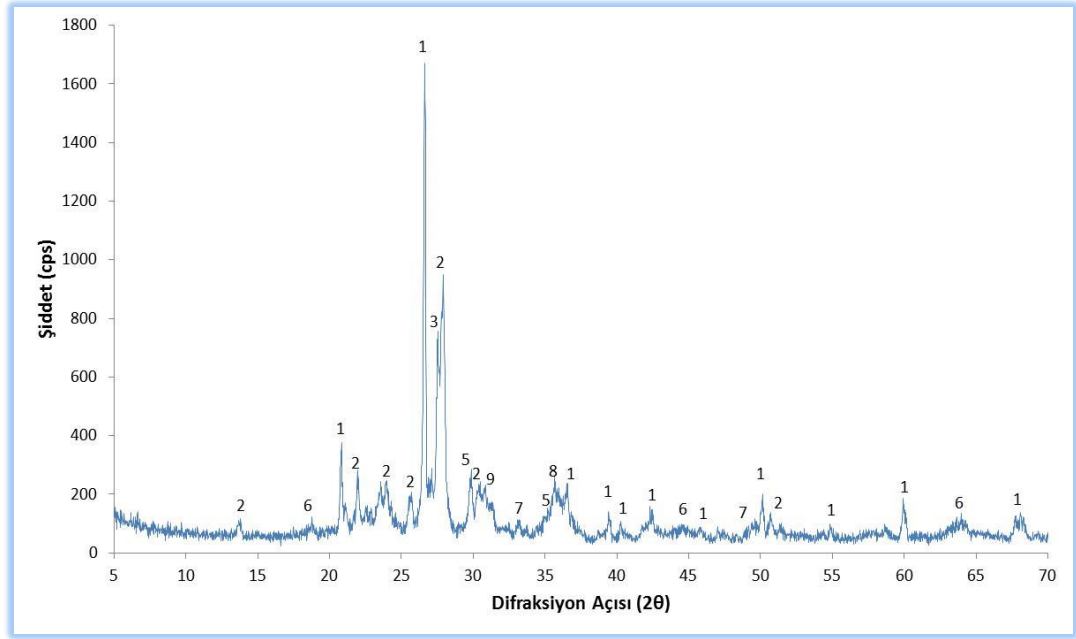
Şekil 4.46. 28 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



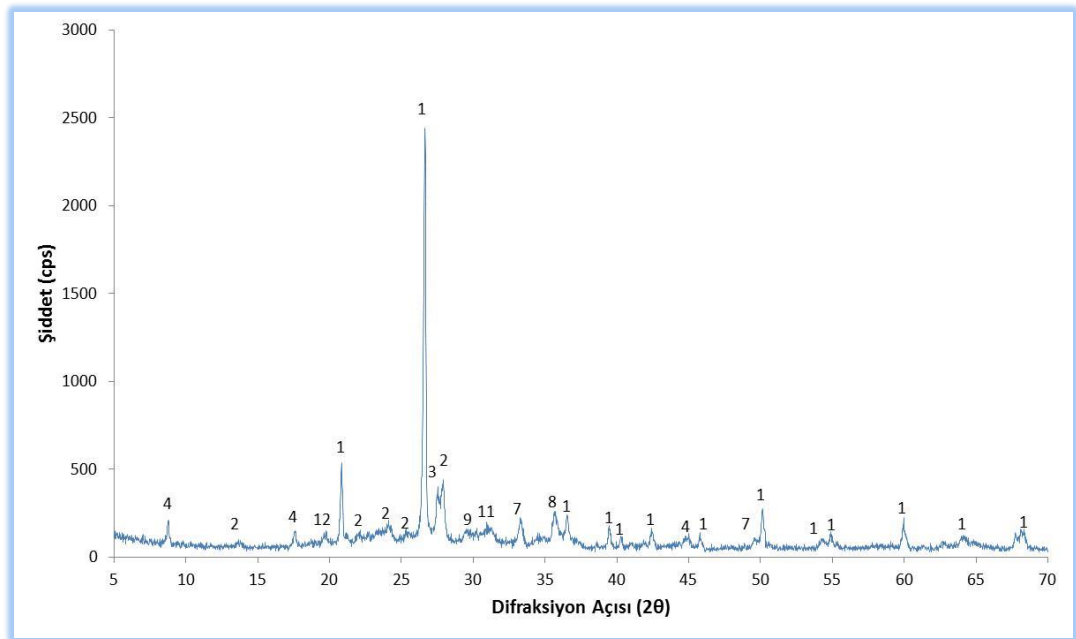
Şekil 4.47. 29 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



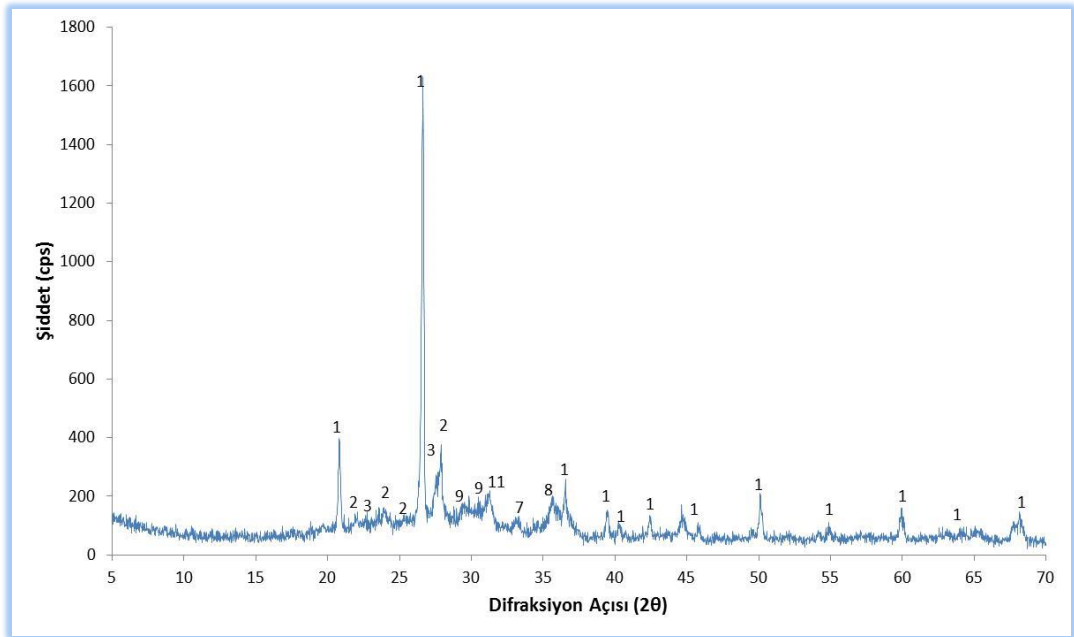
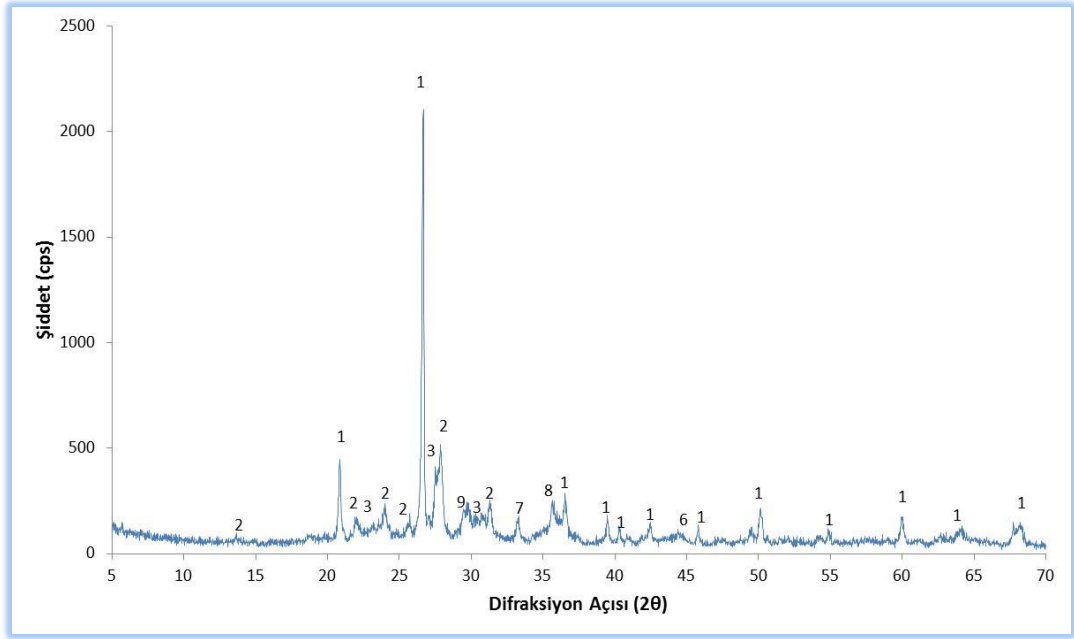
Şekil 4.48. kale kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği

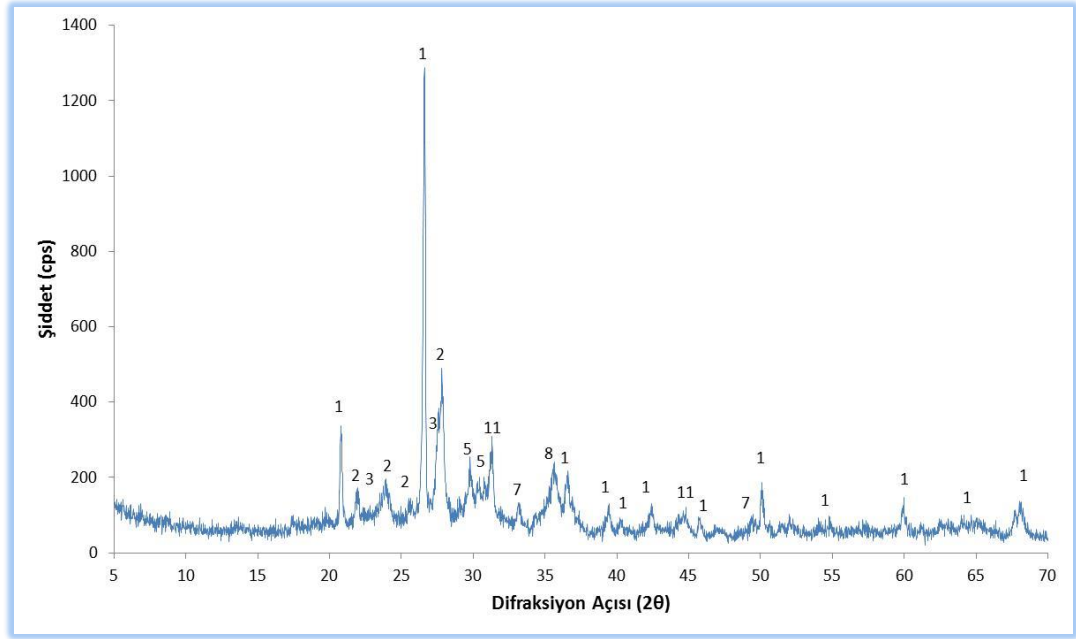


Şekil 4.49. 10-3 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği

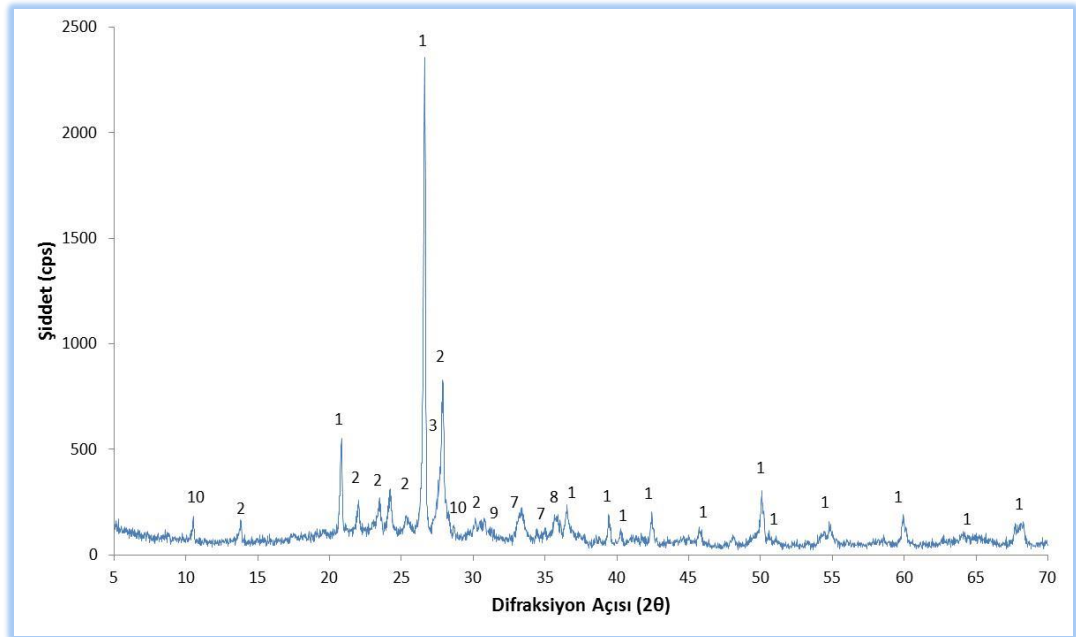


Şekil 4.50. 22 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği





Şekil 4.53. 18 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.



Şekil 4.54. 30 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği

Literatür bilgileri doğrultusunda, çalışmada incelenen numunelerin bünyelerinde XRD analizi ile tespit edilen faz içerikleri ve bu fazlardan yola çıkılarak numunelerin tahmini pişirim sıcaklıkları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çalışmada incelenen numuneler pişirim sıcaklıklarına göre; 600-700°C, 800-900°C, 900-950°C olmak üzere dört gruba ayrılmıştır. Çoğu numunenin XRD paternlerindeki yüksek kil (illit/muskovit) şiddetlerine sahip olması nedeniyle, bu numunelerin bünyelerinin 600-700°C arasında pişirildikleri düşünülmektedir. Yapısında çok az miktarda kil minerali ve hiç hersinit/spinel gibi yüksek sıcaklık fazları içermeyen numunelerin, kil minerallerinin bozunumunun tam gerçekleşmediği için 700-800 °C arasında pişirildikleri düşünülmektedir. XRD paternlerinde çok düşük kil şiddetine ve hersinit/spinel gibi kil bozunumunun ardından oluşan fazlara rastlanan numunelerin ise 800-900°C aralığında pişirildiği kanısı oluşmuştur. Çünkü; bu numunelerde kil minerallerinin bozunumları tam gerçekleşmemiştir fakat; bir miktar hersinit ve spinel fazlarının olduğu gözlenmiştir. Yapısında hiç kil minerali bulundurmayan bir miktar hersinit ve spinel içeren numunelerin ise pişirim sıcaklıklarının yaklaşık 900-950 °C olması beklenmektedir.

XRD analizinden elde edilen fazlar, pişirim sıcaklığının yanı sıra pişirim atmosferi ile de ilgili ipuçları verebilir [70]. Tüm numunelerin, XRD paternlerinde gözlenen hematit, pişirim atmosferinin oksidatif koşullarda bitirildiği gösterebilir. Fakat; tüm numunelerde, hematit fazının yanı sıra ancak redüktif atmosferde olduğu bilinen maghemit fazı da bulunmuştur. Bu durum, numunelerin pişirim sırasında hem oksidatif hem redüktif atmosfere maruz kaldıklarını gösterebilir. Çünkü; maghemitin başlangıç fazı olarak hammaddelerden gelme ihtimali, saf maghemitin doğada çok nadir bulunması nedeni ile oldukça zayıftır [71].

Çizelge 4.4. Numunelerin bünyelerinde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları

	Numune	Belirlenen Fazlar	Tahmini Pişirim Sıcaklığı (°C)
Bizans Dönemi Prilep Kazısı	19	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit)	600-700
	26A1	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Piroksen (öjit, diopsit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), Melilit (gehlenit/akermanit)	700-800
	26A2	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit)	600-700
	28	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), K-mika, Amfiboller (glukofan)	600-700
	29	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Piroksen (öjit, diopsit), Spinel ($MgAl_2O_4$), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), Melilit (gehlenit/akermanit)	900-950
	Kale	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Piroksen (öjit, diopsit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), K-mika, Amfiboller (glukofan)	800-900

Çizelge 4.4. (Devam) Numunelerin bünyelerinde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları

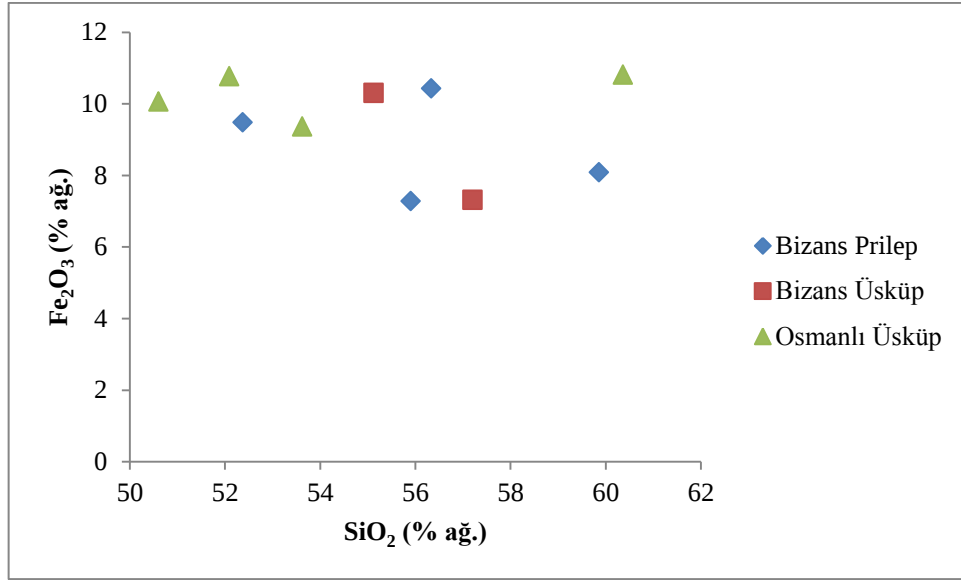
	Numune	Belirlenen Fazlar	Tahmini Pişirim Sıcaklığı (°C)
Bizans Dönemi Üsküp Kazısı	10-3	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Piroksen (öjit, diopsit), Spinel ($MgAl_2O_4$), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit)	900-950
	22	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), Melilit (gehlenit/akermanit), K-mika	700-800
Osmanlı Dönemi Üsküp Kalesi Kazısı	6-1	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Spinel ($MgAl_2O_4$), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit)	900-950
	17	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), Melilit (gehlenit/akermanit)	800-900
	18	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Piroksen (öjit, diopsit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit)	800-900
	30	Kuvars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat, Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), Magnezihornblend	800-900

4.3. Enerji Saçılımlı X-Işını Floresans (WDXRF) Analizi Sonuçları

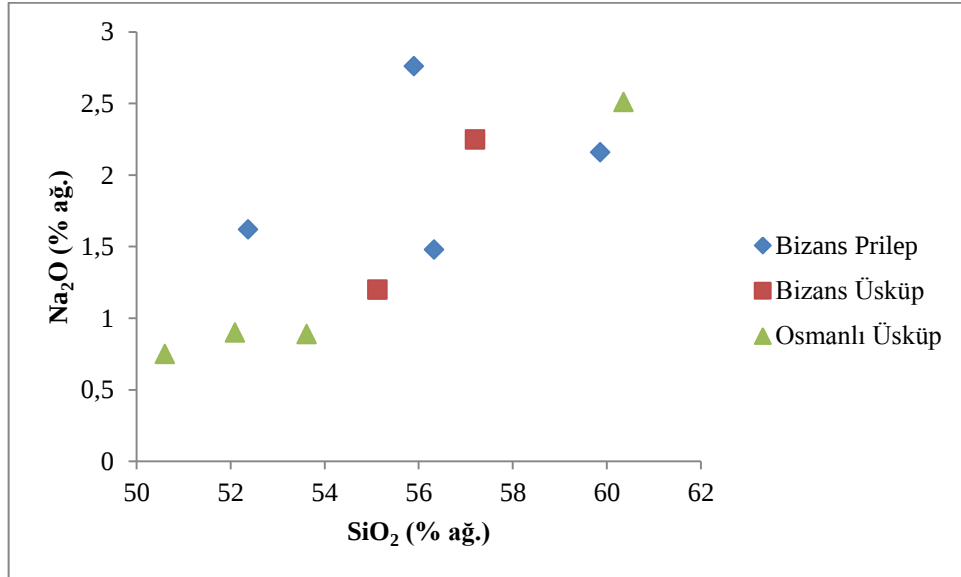
Bizans dönemi Prilep Kazısı, Bizans Dönemi Üsküp Kazısı ve Osmanlı Dönemi Üsküp Kazısı numunelerinin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen % ağırlıkça kimyasal kompozisyonları Çizelge 4.5'te verilmiştir. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO ve TiO_2 numunelerin bünyelerinde bulunan oksitlerdir. Bu oksitlerin, % ağırlıkça miktarlarına ilişkin grafikler Şekil 4.55'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Numunelerin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonları (% ağırlıkça)

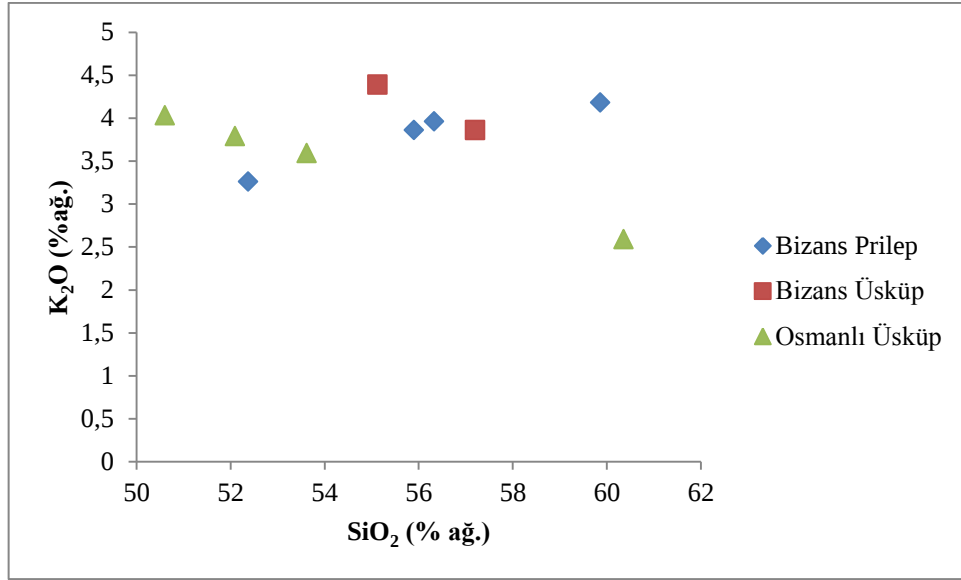
Oksitler (% ağı.)	19	26A1	26A2	28	kale	10-3	22	6-1	17	18	30
SiO ₂	57,86	55,90	56,33	59,86	52,37	57,20	55,12	53,62	52,09	50,6	60,36
Al ₂ O ₃	16,07	18,52	18,91	18,77	15,80	17,98	18,36	16,78	18,01	19,02	17,39
Fe ₂ O ₃	8,14	7,28	10,43	8,08	9,48	7,31	10,30	9,36	10,77	10,06	10,81
Na ₂ O	1,06	2,76	1,48	2,16	1,62	2,25	1,20	0,89	0,9	0,75	2,51
K ₂ O	3,52	3,86	3,96	4,18	3,26	3,86	4,39	3,59	3,79	4,03	2,59
CaO	7,13	6,79	2,46	2,37	10,96	7,08	5,23	9,91	7,82	8,88	2,32
MgO	3,64	3,38	3,91	2,69	4,16	2,74	3,11	3,62	4,06	4,33	1,82
TiO ₂	0,92	0,82	1,01	1,01	1,24	0,82	1,09	1,03	1,14	1,08	1,27
P ₂ O ₅	0,38	0,22	0,54	0,24	0,33	0,26	0,47	0,26	0,63	0,61	0,18
SO ₃	0,13	0,06	0,05	0,05	0,14	0,12	0,13	0,06	0,12	0,06	0,05
Cr ₂ O ₃	0,08	0,04	0,09	0,06	0,05	-	0,06	0,08	0,07	0,05	0,06
MnO	0,15	0,15	0,25	0,21	0,24	0,15	0,24	0,23	0,25	0,24	0,09
Co ₂ O ₃	0,03	-	-	0,02	0,02	-	-	-	-	-	-
NiO	0,03	-	0,03	0,03	0,02	0,03	0,07	0,07	0,16	0,05	0,1
CuO	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
ZnO	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
Ga ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb ₂ O	0,10	0,05	-	0,05	0,05	-	0,04	0,05	-	0,04	-
SrO	0,04	0,04	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
ZrO ₂	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04
BaO	0,44	-	0,35	-	-	-	-	0,25	-	-	-
PbO	-	0,04	0,06	0,02	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,1	0,33



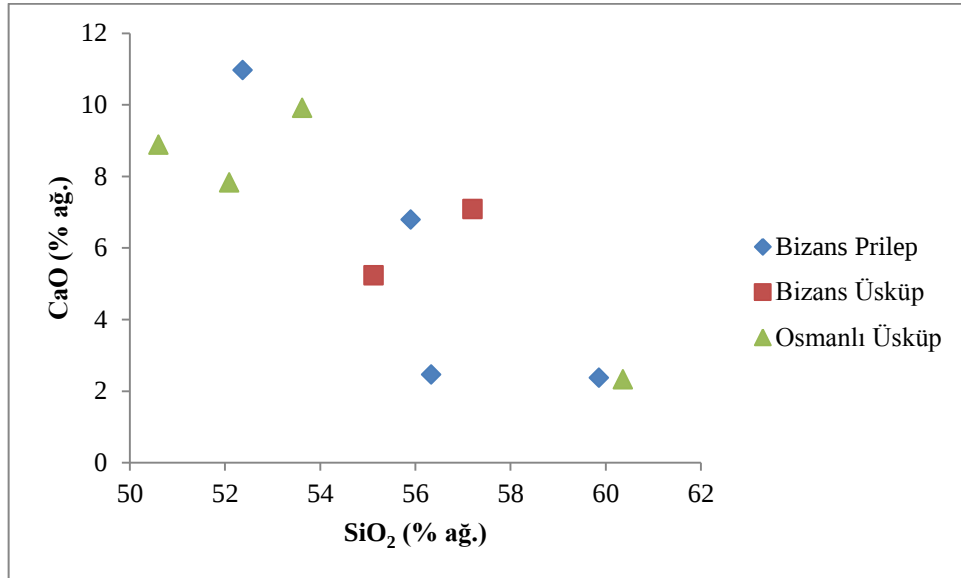
(a)



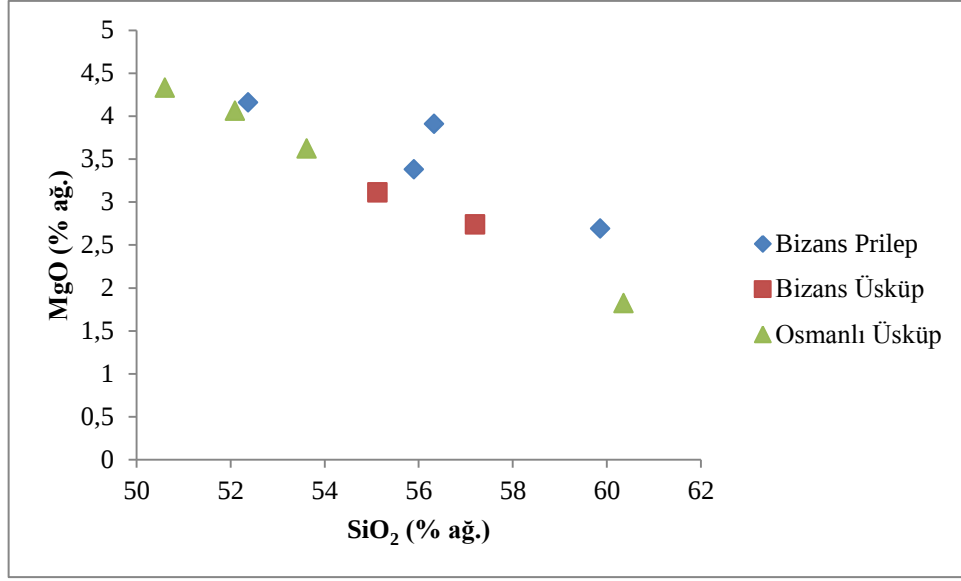
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.54. Bünyelerin oksitlerinin % ağırlıkça (a) Fe₂O₃, (b) Na₂O, (c) K₂O, (d) CaO ve (e) MgO miktarlarının %SiO₂ miktarlarına göre değişim grafikleri

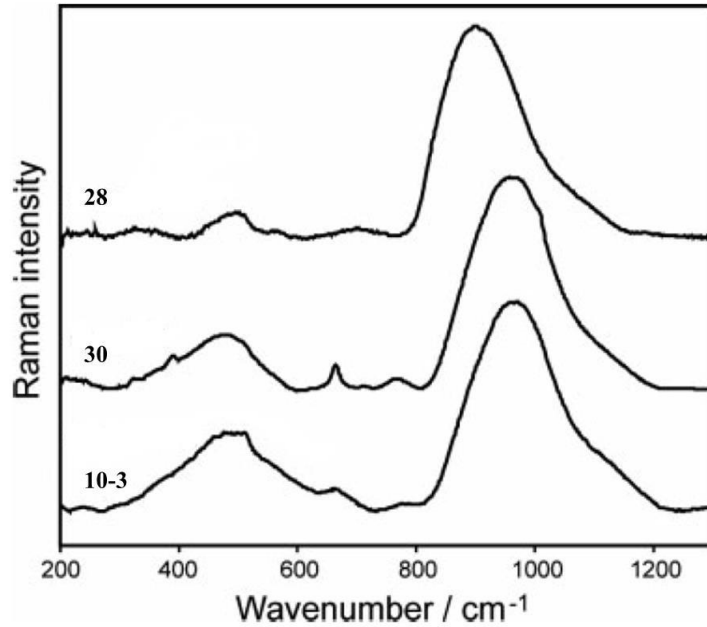
Numunelerde kazı alanı ve tarihsel döneme (Bizans-Osmanlı) bağlı herhangi bir ilişki kurulamamıştır. Fe₂O₃ miktarı ağırlıkça, % 7.28-10.77 arasında değişmesi tüm numunelerin demirce zengin hammaddelerden hazırlandığını gösterir. Alkali oksitlerden, Na₂O ve K₂O' in oranlarının sırasıyla % ağırlıkça 0.75-2.76 ve 2.59-4.39 arasında, toprak alkali oksitlerden CaO ve MgO 'in oranlarının sırasıyla 2.32-10.96 ve 1.82-4.16 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu veriler, numunelerin hazırlanma aşamasında kuvars ve kil mineralleri dışında hammadde olarak feldispatların kullanıldığı gösterebilir.

Numunelerin % SiO₂-oksit grafiklerinde CaO oranlarının, MgO oranlarına göre daha fazla değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla, hammaddelerin seçiminde dolomitik killerin kullanılmadığı söylenebilir. Bu sonuçlar, WDXRF analizi sonuçlarının, numunelerin bünyelerinin yarı nicel kimyasal SEM-EDX ile uyuştuğunu göstermektedir.

4.4. Mikro-Raman Analizi Sonuçları

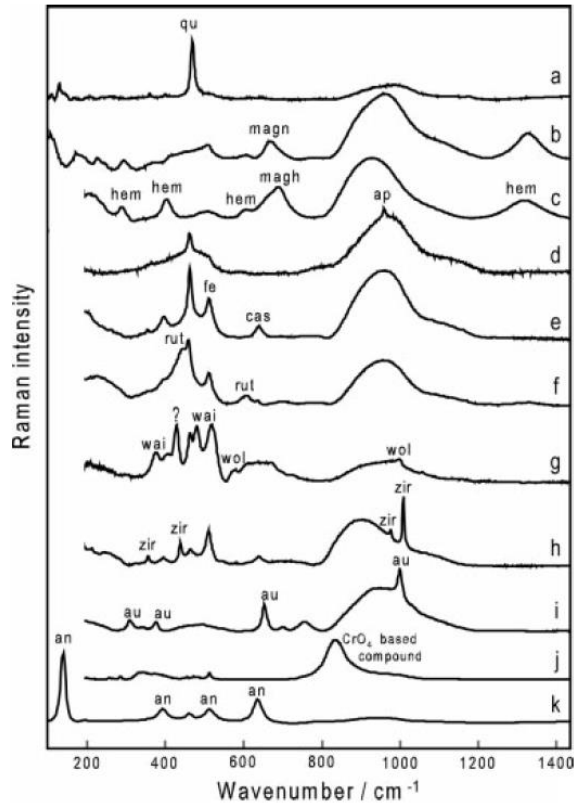
4.4.1. Mikro-Raman sır analizi sonuçları

Raman spektroskopisi sonuçlarına göre Makedonya tarafına ait Bizans ve Osmanlı dönemi seramiklerinin tahmini pişirim sıcaklıklarının bulunmasını sağlayan polimerizasyon indeksi (I_p) hesapları 0.12 ile 0.4 arasında bulunmuştur. 28, 30 ve 10-3 kodlu numunelerin I_p değerleri sırasıyla 0.07, 0.22 ve 0.4 olarak bulunmuştur. Bu üç numunenin Raman spektrumları Şekil 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.56. 28 ($I_p=0,07$), 30 ($I_p=0,22$) ve 10-3 ($I_p=0,40$) kodlu numunelerin sırlarına ait Raman spektrumları

Genellikle hem Osmanlı, hem de Bizans dönemine ait numunelerin dekorlanmış bölgelerinden çok belirgin Raman sinyalleri alınamamıştır. Bu durum numunelerin yüzeylerindeki deformasyonlara bağlı olabilir. Bazı numunelerin dekorlanmış bölgelerinde bulunan pigmentlerden alınabilen Raman spektrumları Şekil 4.57'de verilmiştir. Şekildeki verilen pigmentlerin kısaltmaları; qu=kuvars, ch. yellow=sarı krom, au=öjit, fe=feldsparlar, hem=hematit, magn=magnetit, ap=apatit, wai=wairakite, α -wol= α -wolastonit, cas=kasiterit, zi=zirkon, ru=rutil, an=anataz şeklindedir.

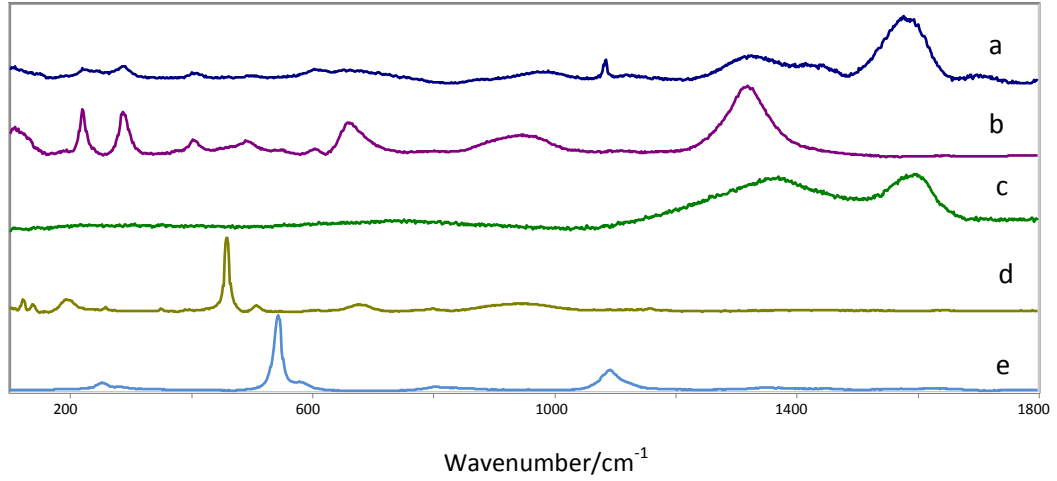


Şekil 4.57. Seramik numunelerinin sırlarında bulunan pigmentlerin mikro-Raman spektrumları

Bu sonuçlara göre numune sırlarındaki beyaz bölgelerde kuvars, anataz ve feldispatlar, kahverengi bölgelerde hematit, magnetit, öjit, rutil ve sarı krom olduğu belirlenmiştir. Fakat sarı ve yeşil bölgelerde herhangi bir pigmente ait Raman spektrumu alınamamış, sadece kuvars ve feldspat pikleri elde edilmiştir. Bu piklerin ise sırdan değil, astar bölgesinden elde edildiği düşünülmektedir.

Bunun dışında rutil, öjit, anataz, kasiterit, apatit, magnetit ve maghemit fazlarının yine sıratlı (astar) bölgesinden gelme ihtimali oldukça yüksektir.

Numune sırlarının yüzeyinde bulunan diğer pigmentlerin Raman spektrumları ise Şekil 4.58’de verilmiştir. Bu pigmentler; a) kırmızı ochre (kırmızı toprak rengi), kalsit ve siyah karbon b) kırmızı ochre (kırmızı toprak rengi), c) siyah karbon, d) kuvars ve e) lazurit mavisidir.

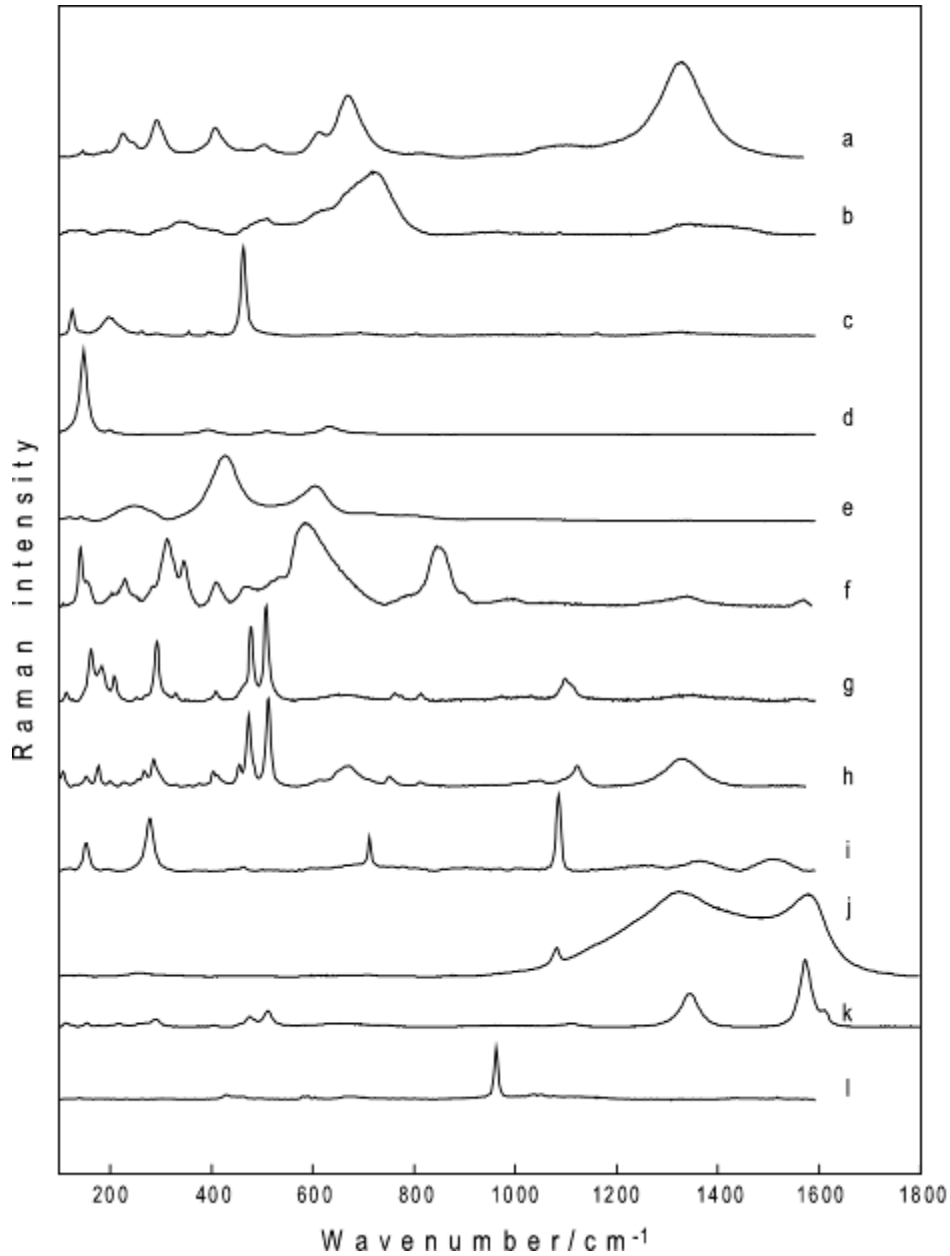


Şekil 4.58. Numune sırlarının yüzeylerinde bulunan pigmentlere ait Raman spektrumları; a) red ochre (kırmızı toprak rengi), kalsit ve siyah karbon, b) kırmızı toprak rengi, c) siyah karbon d) kuvars e) lazurit

4.4.2. Mikro-Raman bünye analizi sonuçları

Bu çalışmada her numuneden toplam 100 spektrum alınmıştır ve numunelerin bünyelerinde farklı veritabanları kullanılarak [72, 73], toplam 25 farklı mineral bulunmuştur.

Bulunan minerallerin Raman spektrumları Şekil 4.59'da verilmiştir. Şekildeki minerallerin kısaltmaları ise şu şekildedir; a=hematit ve magnetit, b= maghemit, c= kuvars, d= anataz, e=rutil, f=titanat, g= albit, i=kalsit, j=siyah karbon, k=grafit, l=apatit. Numunelerin bünyelerine ait XRD spektrumlarında tespit edilen fazların büyük çoğunluğu (kuvars, hematit, maghemit, albit ve mikroklin) mikro-Raman analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Fakat; mikro-Raman analizinde XRD analizinde bulunmayan, magnetit, anataz, rutil, siderit, spessartin, apatit, grafit ve siyah karbon gibi bazı fazlar da bulunmuştur.



Şekil 4.59. Seramik numune bünyelerinden elde edilen Raman analiz spektrumları a) hematit ve magnetit; b) maghemit; c) kuvars; d) anataz; e) rutil; f) titanit; g) albit; h) mikrokline; i) kalsit; j) siyah karbon; k) grafit; l) apatit

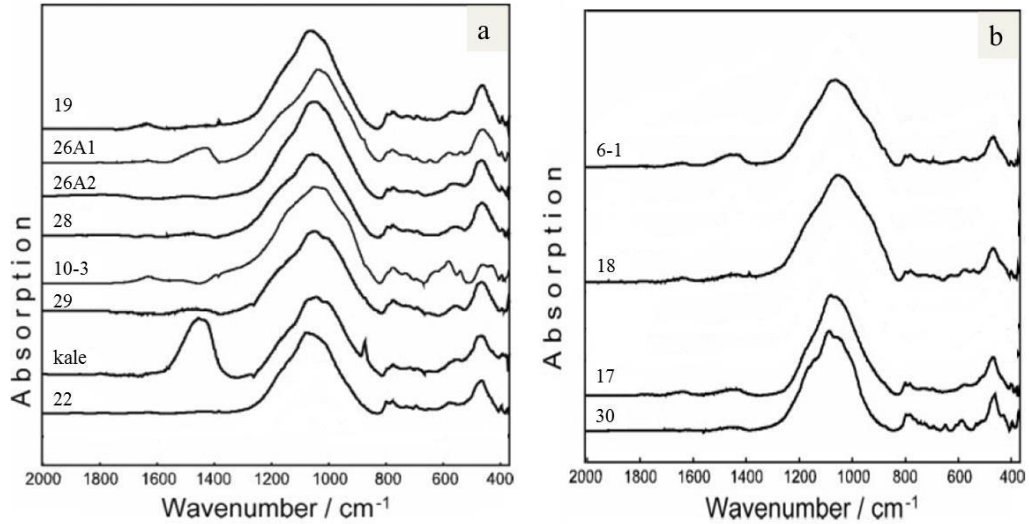
Aynı zamanda numune bünyelerine ait Raman analizi sonuçları XRD sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Raman analizinde XRD analizine göre sayıca daha fazla mineral bulunmasının sebebi, Raman analizinde nokta analizi ile çok küçük temsili olmayan bir alanda minör fazların tespitinin mümkün olmasıdır. Fakat; XRD analizinde bir minör fazın tespiti Raman’da nokta analizi kadar kolay değildir

[74]. Örneğin, elementel XRF analizinde bünyede en fazla ağırlıkça % 1.5 TiO₂ bulunmuştur, fakat XRD analizinde bu değer cihazın tarama limitinin altında kalmıştır, mikro-Raman analizinde ise TiO₂'in iki farklı polimorfu (rutil ve anataz) bulunabilmiştir. Ayrıca, Raman ile XRD' de analiz edilmesi mümkün olmayan bir amorf faz olan siyah karbon bulunmuştur. Aynı zamanda, kil mineralleri Raman ile belirlenemezken, XRD spektrumunda $2\theta = 10^\circ$ civarında çok karakteristik bir pike sahip olduklarından, XRD ile kolayca belirlenebilmiştir. XRD ile belirlenemeyip Raman analizi ile belirlenmiş bir diğer faz magnetit'tir.

4.5. Kızılötesi Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Tüm numunelerin kızılötesi spektrumları iki ana absorpsiyon bandı içermektedir. Bu bant Si-O bağlarının gerilme titreşiminden ve Si-O-Si bağlarının eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Numunelerde bu bant değerleri 1040-1060 cm⁻¹ aralığındadır. Tüm numune analizlerinde, göze çarpan bant Si-O gerilme modundadır. Numunelerin kızılötesi spektrumları Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.60. Numune bünyelerinin kızılötesi spektrumları; a) Osmanlı dönemi numuneleri, b) Bizans dönemi numuneleri

Literatürdeki verilere göre bu bant pozisyonlarının sıcaklığa bağlı olduğu bilinmektedir ve pişirim sıcaklığı arttıkça band pozisyonu y-aksisi yönünde yükselir [75, 76]. Analiz sonucunda elde edilen veriler literatürdeki standartlarla karşılaştırıldığında, Si-O modunda 1036 cm^{-1} frekansına sahip numunelerin $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$ arasında pişirildiği, 1088 cm^{-1} frekansa sahip Şekil 4.60’da verilen IR spektralarına göre, Bizans dönemi numunelerinde (sadece 22 kodlu numune hariç) $\nu(\text{Si-O})$ frekanslarında çok küçük farklılıklar gözlenmektedir. Bu numunelerin $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ arasında pişirildikleri söylenebilir. 22 kodlu numune ise $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ arası pişirilmiştir. Osmanlı dönemi numunelerinin ise $\nu(\text{Si-O})$ frekanslarına bakıldığında genel olarak iki grup bulunmaktadır. İlk grubun içerisinde Şekil 4.59’da verilen 6-1 ve 18 kodlu numunelerin olduğu belirlenmiştir. Bu numuneler $\nu(\text{Si-O})=1050\text{ cm}^{-1}$ bandına sahiptir ve bu numunelerin $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ ’de pişirildiği söylenebilir. Diğer grupta ise ilk gruba göre biraz daha fazla frekansa ($\nu(\text{Si-O})=1080\text{ cm}^{-1}$) sahiptir. Bu grubun numuneleri Şekil 4.59’da verilen 17 ve 30 kodlu numunelerdir. Bu numunelerin pişirim sıcaklıkları ise $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ arasında belirlenmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

XRD faz analizi sonucunda, numunelerde genel olarak; kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), plajioklas (albit/anortit), demir mineralleri (hematite, magnetit), K-feldispat (mikroklin), melilit fazları bulunmuştur. Numuneler, tahmini pişirim sıcaklıklarına göre, 600-700°C, 700-800°C, 800-900°C ve 900-950°C olmak üzere dört gruba ayrılmışlardır. Numunelerin pişirim sıcaklıklarının tahmininde, diğer minerallere göre daha çok; kil mineralleri, hersinit ve spinel fazları belirleyici olmuştur. Kil minerallerinin bozunumlarının 900-1000°C arası gerçekleştiği bilindiğinden, XRD paternlerinde yapısında yüksek şiddette kil minerali pikleri veren numunelerin pişirim sıcaklıklarının 600-700°C arasında olduğu tahmin edilmiştir [66]. Düşük kil minerallerine sahip olduğu ve başka hiç yüksek sıcaklık fazı içermeyen numunelerin ise kil bozunumlarının %100'e yaklaşmasından dolayı, pişirim sıcaklıkları; 700-800°C olarak yorumlanmıştır. Kil minerallerinin bozunumunun ardından yüksek sıcaklıklarda hersinit ve spinel arası bir ara faz oluştuğu bilinmektedir [67]. Bu çalışma kapsamında XRD analizi yapılan bazı numunelerde de hersinit ve spinel fazlarına rastlanmıştır. Yapısında çok düşük şiddette kil ile birlikte hersinit ve spinel fazları içeren numunelerin kil bozunumları % 100 gerçekleşmediği için, bu numunelerin pişirim sıcaklıklarının 900-950 °C arasında, yapısında hiç kil minerali içermeyen bir miktar hersinit ve spinel fazları içeren numunelerin ise pişirim sıcaklıklarının 1000-1050°C arasında olduğu öngörülmüştür. Sadece kalkerli killerden hazırlanan ve düşük sıcaklıklarda (600-700°C) pişirildiği belirlenen 19, 28 kodlu numunelerin XRD paternlerinde karbonat minerallerine (kalsit/dolomit) rastlanmıştır. Diğer kalkerli killerden hazırlandığı belirlenen numunelerde ise daha yüksek pişirim sıcaklıklarına bağlı olarak karbonatlı minerallerin tamamen dekompoze olduğu söylenebilir.

XRD analizi sonucu pişirim teknolojisi ile ilgili elde edilen bir diğer bilgi ise; pişirim atmosferinin oksidatif koşullar altında sonlandırıldığı bilgisidir. Her numunenin XRD paterninde var olduğu belirlenen “hematit” fazı oksidatif pişirim atmosferinin göstergesidir [35]. Fakat; yine her numunenin XRD paterninde bir miktar var olduğu belirlenen “maghemit” fazı pişirim sırasında redüktif atmosferin en az bir kere var olduğunu göstermektedir, çünkü bu fazın doğada bulunup numune bünyesine hammaddelerden gelme ihtimali oldukça zayıftır [71]. Aynı

zamanda, numunelerin bünyelerinin kırmızı renkte olmasının sebebinin her numunenin bünyesinde varolan “hematit” fazı ile ilgili olduğu belirlenmiştir [36].

XRD sonuçlarına göre numuneler 4 gruba ayrılabilir; ilk grup XRD paternlerinde miktarca fazla kil mineralleri içeren (19, 28 ve 26A2 kodlu numuneler) numunelerdir. Kil minerallerinin dekompozisyonu tam sağlanamadığı için bu numunelerin pişirim sıcaklığının 800-900°C’ye ulaşamadığı söylenebilir. İkinci grup ise 26A1 ve 22 kodlu numunelerden oluşmaktadır. Bu numunelerin XRD paternlerinde çok az miktarda kil fazı gözlenmiştir. Bu durum numunelerin 700-800°C arasında pişirildiklerini gösterebilir. 3. grup numuneler ise XRD paternlerinde hiç kil mineralleri bulunmayan numunelerdir. Bu numunelerin ise pişirim sıcaklıklarının 800-900°C’ye ulaştığı söylenebilir. Bizans dönemi numunelerinin ise XRD paternleri büyük ölçüde benzerlik göstermektedir ve bu numuneler yapılarında kil mineral içermektedirler. Osmanlı Dönemi numunelerin bünyelerinde ise Bizans Dönemi numunelerine göre daha düşük miktarda kil mineralleri bulunmaktadır. Bu sonuç Osmanlı Dönemi numunelerinin daha yüksek sıcaklıklarda pişirildiğini gösterebilir. Hiçbir numunenin hersinit ve spinel gibi fazlar içermediği ve bünyelerinde kil mineralleri içerdiklerinden dolayı bu numunelerin pişirim sıcaklıklarının 1000-1050 °C’ye ulaşmadıkları tahmin edilmektedir.

SEM-EDX genel sır analiz sonuçlarına göre 19 kodlu numune dışında tüm numunelerde yüksek kurşun oksit içerikli sır kullanılmıştır. PbO içerikleri % 42 ile % 64 arasında değişmektedir. Sıra yeşil renk verici oksitlerin birlikte veya ayrı şekilde “CuO” ve “FeO” olduğu belirlenmiştir. Kahverengi sırlarda ise % 1 - % 3 “arasında renk verici oksit olarak “FeO “ bulunmuştur. 19 kodlu numunede mavi renk % 1.2 NiO ile birlikte bulunan % 2.27 CoO katkısı ile oluşmuştur.

Bazı numunelerin XRD paternlerinde bulunan albit, kuvars, öjit ve mikroklin gibi fazların varlıkları, noktasal SEM-EDX bünye analizi sonuçları ile doğrulanmıştır.

SEM analizi sonuçlarına göre ise, numunelerin bünyelerinin mikroyapılarında genel olarak çok iri ve keskin köşeli tanelerin olmaması, numunelerin üretim sürecinde hammadde olarak tortul kayaçların kullanıldığını gösterebilir [60-61]. Aynı zamanda bünye mikroyapılarında hammaddelerden

gelen kalıntı kuvars tanelerine rastlanmıştır [77]. Bazı numunelerin bünyelerinde bulunan kalıntı kuvars tanelerinin pişirim sırasında bünyeden sıra doğru taşındıkları ve bazı numunelerde sır hatalarına sebep oldukları gözlenmiştir. Bu kuvars tanelerinin mikroyapıda bozunmadan kalmış olması yine pişirim sıcaklığının 1050°C 'yi geçmediğine işaret edebilir. Çünkü; kuvars ve feldispatların kararlılıklarını 1050°C 'ye kadar korudukları bilinmektedir [34]. Aynı zamanda, XRD analizi ile tahmini pişirim sıcaklıkları belirlenen numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda pişirildiği belirlenen numunelerin mikroyapılarının düşük sıcaklıklarda pişirilen numunelerin mikroyapılarına göre daha homojen ve sıkı tane boyutu dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu tespit, literatur bilgileri ile de uyusmaktadır [59]. Bazı numunelerin mikroyapılarında görülen tane yönelmelerinin el ile şekillendirme (torna) işlemi sırasında oluştuğu düşünülmektedir. Numunelerin mikroyapı görüntülerinde belirlenen başka bir bulgu ise, sır-bünye arasında bulunan astar tabakasıdır. Numunelerin astar bölgelerine yapılan SEM-EDX analizi sonuçlarına göre astarların kuvarsca (SiO_2) zengin hammaddelerden hazırlandıkları belirlenmiştir.

SEM-BSE görüntülerine göre, numunelerin sır kalınlıklarının $40\text{-}240\ \mu\text{m}$ arasında değiştiği ve sır - bünye arasında oldukça fazla atomik kontrast farkı olduğu belirlenmiştir. Sırlara uygulanan SEM-EDX analizi ile sır-bünye arasında varolan atomik kontrast farkının sır içerisinde bulunan yüksek “PbO” konsantrasyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Numune sırları, sır-kompozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılmışlardır. Numunelerin sır kompozisyonlarına göre büyük çoğunluğu “transparan yüksek kurşunlu sır” grubuna dahildir. 19 kodlu numunenin sırlarının kompozisyonları ise “alkali kurşunlu sır” tanımına uymaktadır [39]. Aynı zamanda, SEM-EDX analizi ile numunelerin sır kompozisyonlarının incelenmesi ile sırlara renk veren oksitler de tespit edilmiştir. Buna göre, yeşil renkli sırlarda yeşil renk verici metal oksit olarak; birlikte veya ayrı ayrı, Cu^{+2} ve Fe^{+2} değerliliğine sahip bakır ve demir oksitler kullanılmıştır. Sarı ve kahverengine sahip sırlarda ise Fe^{+3} katyonun bu renkleri sağladığı düşünülmektedir [38].

Numunelerin sırlarına yapılan Raman analizi ile numunelerin pişirim sıcaklıklarının tahminine yardımcı olan polimerizasyon indeksleri (Ip) hesaplanmıştır. Makedonya tarafına ait, Bizans ve Osmanlı dönemi numunelerin polimerizasyon indeksleri 0,12 ile 0,4 arasında hesaplanmıştır. Düşük Ip değerleri düşük pişirim sıcaklıklarını göstermektedir. Mikro-Raman analizi ile numunelerin sırlarında bulunan pigmentler ise; kırmızı toprak rengi (red ochre), kalsit, kuvars, siyah karbon, beyaz kurşun (lead white) ve lazurit mavisi $[\text{Na}_8\text{S}(\text{AlSiO}_4)_6]$ 'dır. Kuvars ve kalsit spektrumları genel olarak açık sarımsı bölgelerden elde edilmiştir. Fakat, bu spektrumlar sırdan gelebileceği gibi astar tabakasından da gelmiş olabilir.

Numunelerin bünyelerine uygulanan mikro-Raman analizi sonucunda, bünyelerde toplam 15 farklı mineral (kuvars, hematit, maghemit, magnetit, anataz, rutil, albit, mikroklin, kalsit, dolomit, siderit, siyah karbon, grafit, öjit, spessartin ve apatit) varlığını gösteren spektrumlar elde edilmiştir. XRD analizinde tespit edilen bünyelerde bulunan; kuvars, hematit, maghemit, albit, ve mikroklin gibi fazların varlıkları mikro-Raman analizi ile doğrulanmıştır. XRD analizinde sistemde bulunan minör fazların tespiti mikro-Raman analizinde olduğu gibi kolay değildir. Çünkü; mikro-Raman analizinde noktasal analiz ile mikroyapıda bulunan optik mikroskop ile ayırt edilebilen her tanenin analizi mümkündür [74]. Bu sebeple, mikro-Raman çalışmalarında, XRD analizi ile bulunamayan; magnetit, anataz, rutil, siderit, spessartin, apatit ve grafit gibi minör fazlar da tespit edilebilmiştir. Ayrıca, Raman tekniği ile XRD tekniğinde analiz edilmesi mümkün olmayan bir amorf faz olan siyah karbon bulunmuştur. XRD analizinde ise bünyede bulunan kil minerallerinin belirlenmesi daha kolay olmuştur, çünkü kil mineralleri $2\theta = 10^\circ$ civarında çok karakteristik bir pike sahiptirler. Bu sebeple XRD ve mikro-Raman tekniklerinin birlikte kullanımları ile bünyelerin faz analizleri daha verimli gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizi sonuçlarına göre ise Si-O modunda 1036 cm^{-1} frekansına sahip numunelerin $700-900^\circ\text{C}$ arasında pişirildiği, 1088 cm^{-1} frekansa sahip Bizans dönemi numunelerinde (sadece 22 kodlu numune hariç) $\nu(\text{Si-O})$ frekanslarında çok küçük farklılıklar belirlenmiştir. Bu numunelerin $700-800^\circ\text{C}$ arasında pişirildikleri söylenebilir. 22 kodlu numune ise $800-900^\circ\text{C}$ arası

pişirilmiştir. Osmanlı dönemi numunelerinin ise $\nu(\text{Si-O})$ frekanslarına bakıldığında genel olarak iki grup bulunmaktadır. İlk grupta 4 ve 18 kodlu numunelerin olduğu belirlenmiştir. Bu numuneler $\nu(\text{Si-O})=1050 \text{ cm}^{-1}$ bandına sahiptir ve bu numunelerin 700-800 °C’de pişirildiği söylenebilir. Diğer grupta ise ilk gruba göre biraz daha fazla frekansa ($\nu(\text{Si-O})=1050\text{cm}^{-1}$) sahiptir. Bu grubun numuneleri 6-1 ve 30 kodlu numunelerdir. Bu numunelerin pişirim sıcaklıkları ise 800-900 °C arasında belirlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Seramik numune bünyelerin pişirim sıcaklıklarını tahmin etmek için XRD, FTIR ve SEM sonuçlarından yararlanılmıştır. Pişirim sıcaklıkları tahminlerini güçlendirmek için termal analiz yöntemleri uygulanarak daha belirgin sonuçlar elde edilebilir. Bu çalışmada seramik numunelerden yeterli toz elde edilemediğinden dolayı termal analiz yöntemleri uygulanamamıştır.

Seramik numunelerin sır renklerine etki eden iyonlar ve oksit kompozisyonlarını belirlemek için yüksek büyütmelede SEM-EDX ve TEM-EDX yapılabilir.

Metal numunelerin gerçek kompozisyonları yüzeyleri oksit tabakaları kaplı olduğu için tam ve kesin olarak belirlenememiştir. Bu numunelerin kesin kompozisyonlarını belirlemek için FIB tekniği ile metalik bölgelerden numuneler alınıp TEM-EDX ile analizleri yapılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Artioli, G., *Scientific Methods and Cultural Heritage*, Oxford, New York, 2010.
- [2] Ökse A.T., *Arkeolojik çalışmalarda seramik değerlendirme yöntemleri*, Arkeoloji ve Sanat Yayınları, İstanbul, 1-5, 2002.
- [3] Türker, A.Ç., *Bizans Dönemi Günlük Kullanım Kaplarına Ait Yayınlar ve Değerlendirme Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Dergisi, Cilt: 21, Sayı: 2, 209-228, 2004.
- [4] İssi, A., *Eskişehir-Şarhöyük (Dorylaion) arkeolojik kazılarında ele geçen hellenistik dönem seramiklerinin (kalıplı kaseler ve batı yamacı seramikleri) karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [5] Calza, C., Anjos, M.J., Bueno, M.S., Souza, S.M., Brancaglion, A., Lima, T.A. ve Lopes, R.T., “XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the Sarcophagus Cartonage of Egyptian mummy”, *X-Ray Spectrometry*, **36**, 348-354, 2007.
- [6] Tsolakidou, A. ve Kilikoglu, V., “Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma–optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma–mass spectrometry, and X-ray fluorescence”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 566–572, 2002.
- [7] Feliu, M.J., Edreira, M.C. ve Martin, J., “Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics”, *Anal. Chim. Acta.*, **502**, 241-250, 2004.
- [8] Adelantado, J.V.G., Eres, M.A.F., Algarra, F.M.V., Vicente, J.P. ve Reig, F.B., “Application of SEM/EDX and metallographic techniques to the diachronic study (6th–18th century) of metallurgical materials found in archaeological excavations on the island of Ibiza (Spain)”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 1161–1168, 2003.
- [9] Mata, M.P., Peacor, D.R., ve Gallart-Marti, M.J. “Transmission Electron Microscopy (TEM) applied to ancient pottery”, *Archaeometry*, **44**, 155-176 , 2002.

- [10] Nakahara, S., “Recent development in a TEM specimen preparation technique using FIB for semiconductor devices”, *Surface and Coatings Technology*, **169**, 721–727, 2003.
- [11] Helary, D. ve Ceretti, E.D, “Contemporary golden-like lusters on ceramics: morphological chemical and structural properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 3218-3221, 2005.
- [12] Arantegui, J.P., Larrea, A., Molera, J., Pradell, T., ve Vendrell-Saz, M., “Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes”, *Appl. Phys. A*, **79**, 235–239, 2004.
- [13] Borgia, I., Brunetti, B., Giulivi, A., Sgamellotti, A., Shokouhi, F., Oliaiy, P., Rahighi, J., Rachti, M.L., Mellini, M. ve Viti, C., “*Characterisation of decorations on Iranian (10th–13th century) lustreware*”, *Appl. Phys. A*, **79**, 257–261, 2004.
- [14] Viti, C., , Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A. ve Mellini, M., “Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian renaissance pottery from Gubbio and Deruta”, *Journal of Cultural Heritage*, **4**, 199–210, 2003.
- [15] Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. ve Micheal, J., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Publishing, Third Edition, Washington, A.B.D., 2007.
- [16] Josa, V.G., Bertolino, S.R., Laguens, A., Riveros, J.A. ve Castellano, G., “X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina”, *Microchemical Journal*, **96** , 259–268, 2010.
- [17] Eiland, E.L. ve Williams, Q., “Investigation of Islamic ceramics from Tell Tuneinir using X-Ray diffraction”, *Geoarchaeology: An International Journal*, **16**, (8), 876-903, 2001.
- [18] Sukarova, B.M, Grupce, O., Tanevska, V., Cukovska, L.R. ve Miljkovic, S.M., “Micro-Raman spectroscopic studies of Byzantine cultural heritage in Republic of Macedonia”, *Macedonian J. Chem. and Chem. Eng.*, **26**, (2), 103-110, 2007.

- [19] Colomban, P., Milande, V. ve Bihan, L.L., “On-site Raman analysis of Iznik pottery glazes and pigments”, *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 527-535, 2004.
- [20] Tanevska, V., Colomban, P., Minceva, B. ve Grupce, O., “Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analysis of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje, (12-14th century)”, *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 1240-48, 2009.
- [21] Colomban, P., Tournie, A. ve Bellot-Gurlet, L., “Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide”, *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 841-852, 2006.
- [22] Raskovska, A., Minceva, B., Grupce, O. Ve Colomban, P., “Characterization of pottery from Republic of Macedonia II. Raman and infrared analyses of glazed pottery finds from Skopsko Kale”, *J. Raman Spectrosc.*, **41**, 431-439, 2010.
- [23] Colomban P., “Raman Spectrometry, a unique tool analyze and classify ancient ceramics and glasses”, *Appl. Phys. A: Materials Science and Processing*, **79**, 167-170, 2004.
- [24] Palanivel, R. ve Meyvel, S., “Mineralogical characterization studies of archaeological pottery sherds using FT-IR and TG-DTA”, *Recent Research in Science and Technology*, **1**,(2), 88-93, 2009.
- [25] Mendolovici, E., Yariv, S.I. ve Villalba, I., “Iron bearing kaolinite Venezulean laterates 1: Infrared Spectroscopy and chemical dissolution evidence”, *Clay Minerals*, **14**, 323-331, 1979.
- [26] Shoval S. ve Beck P., “Thermo-FTIR Spectroscopy analysis as a method of characterizing ancient ceramic technology” , *J. Therm. Anal. Cal.*, **82**, 609-616, 2005.
- [27] Rado, R., *An Introduction to the technology of pottery*, Pergamon Press Publishing, Newyork, A.B.D., 1998.
- [28] Bengisu, M., *Seramik bilimi ve mühendisliği*, Nobel Yayın ve Dağıtım, 1. Basım, Ankara, 2006.
- [29] Duminuco, P., Messiga, B. ve Riccardi, M.P., “Firing process of natural clays, some microtextures and related phase compositions”, *Thermochim. Acta.*, **321**, 185-190, 1998.

- [30] Lapuente, P. ve Arantegui, J.P., “Characteristion and technology from studies of clay bodies of local Islamic production in Zaragoza (Spain)”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1835-1846, 1999.
- [31] Riccardi, M.P., Messiga, B. ve Duminuco, P., “An approach to the dynamics of clay firing”, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 393-409, 1999.
- [32] Broekmans, T., ve Adriaens, A. ve Pantos E., , “Analytical investigations of cooking pottery from Tell Beydar(Ne-Syria)”, *Nucl. Instr. and Met. in Phys. Res. B*, **226**, 92-97, 2004.
- [33] Cultrone, G., Navarro, J.R., Sebastian, E., Cazalla, O. ve De La Torre, M.J., “Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing”, *Eur. J. Mineral*, **13**, 621-634, 2001.
- [34] Issi, A., Kara A. ve Alp, A.O., “An Investigation of Hellenistic Period Pottery Production Technology from Harabezikan/Turkey”, *Ceramics International*, **37**, 2575-2582, 2011.
- [35] Damjanovic, L., Antunovic, I.H., Mioc, U.B, Bikic, V., Milanovic, D. ve Evans, I.R., “Archaeometric study of medieval pottery excavated at Stari (Old) Ras Serbia”, *J. Archaeol. Sci.*, **38**, 818-828, 2011.
- [36] Velraj, G., Sudha, R. ve Hemamalini, R., “X-Ray diffraction ve TG and TG-DTA studies of archaeological artifacts recently excavated in Salamankuppam Tamilnadu”, *Recent Research in Science and Technology*, **2**, (10), 89-93, 2010.
- [37] Tite, M.S, “Ceramic production, provenance and use- a review”, *Archaeometry*, **50**, 216-231, 2008.
- [38] Charalambous, A.C, Sakalis, A.J., Kantinaris, N.A., Papadoupoulo, L.C., Tsirliganis, N.C ve Stratis, J.A, “Cypriot Byzantine glazed pottery : a study of the Paphos workshops”, *Archeaometry*, **52**, 628-643, 2009.
- [39] Tite, M.S., Freestone, I., Mason, R., Molera, J., Vendrell-Saz, M. ve Wood, N., “Lead glazes in antiquity-methods of production and reasons for use”, *Archaeometry*, **40**, 241-260, 1998.
- [40] Nassau, K., *Color for science, art and technology*, Elseiver Science, North Holland Publisher, Amsterdam, Hollanda, 1998.

- [41] Tite, M.S, Maniatis, Y., Kavoussanaki, D., Panagiotaki, M., Shortland, A.J. ve Kirk, S.F., “Color in Minoan faience”, *J. Archaeol. Sci.*, **36**, 370-378, 2009.
- [42] Molera, J., *Mineralogical evolution and interaction between calcerous clays and lead glazes, archaeometric implications*, Doktora tezi, Barselona Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Barselona, 1996.
- [43] Kara, A. ve Stevens, R., “Interaction between an ABS type leadless glaze and a biscuit fired bone china body during glost firing. part I: preparation of experimental phases”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1095-1102, 2002.
- [44] Molera, J., Pradell, T., Salvado, N. ve Vendrell-Saz, M. “Interactions between clay bodies and lead glazes” , *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1120–28, 2001.
- [45] Molera , J., Prade, T., Martinez-Manent, S. ve Vendrell-Saz, M., “The growth of sanidine crystals in the lead of glazes of Hispano-Moresque pottery”, *Appl. Clay. Sci*, **7**, 483-491, 1993.
- [46] Yaygıngöl, M., *Geç Bizans - Erken Osmanlı Dönemi Seramiklerinin Arkeometrik Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2012.
- [47] Arıkan, B., Turan, S., Ergün, Y., “Patara Hurmalık Hamamı Harç ve Sıva Örneklerinin Karakterizasyonu,” *Kültür Varlıklarının Belgelenmesi* (Ed: Çabuk A., Alanyalı F.), Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 149-171, 2009.
- [48] Figueiredo, E. et al., “Inclusions and metal composition of ancient copper-based artefacts: a diachronic view by micro-EDXRF and SEM-EDS”, *X-Ray Spectrom.* **40**, 325–332, 2011.
- [49] Ingo, M. G. et al., Microchemical Investigation of Archaeological Copper Based Artefacts Disclosing an Ancient Witness of the Transition from the Value of the Substance to the Value of the Appearance, *Microchim. Acta*, **144**, 87–95, 2004.
- [50] Gliozzo, E. et al., Roman bronze artefacts from Thamusida (Morocco): Chemical and phase analyses, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **269**, 277–283, 2011.

- [51] Coghlan, H.H., Occasional Papers on Technology, Pitt Rivers Museum, Oxford, 1975 (Chapter 4).
- [52] Ponting, M., Segal, I., Inductively coupled plasma-emission spectroscopy analyses of roman military copper-alloy artefacts from the excavations at Masada Israel, *Archaeometry*, **40**, 109–122, 1998.
- [53] Unglik, H., *Archeomaterials*, **5**, 91–110, 1991.
- [54] Young, J., *The Addition of Lead to Alloys in the Late Bronze Age*, Unpublished B.Sc. Dissertation, University of Oxford, 1967.
- [55] Smythe, J.A., Proceedings of the University of Durham Philosophical Society, **9**, 382–405, 1936.
- [56] Dungworth, D.B., 1997.
<http://intarch.ac.uk/journal/issue2/dungworth_index.html>.
- [57] Hook, D.R., Craddock, P.T., The scientific analysis of the copper-alloy lamps: aspects of classical alloying practices, in: D.M. Bailey (Ed.), A Catalogue of the Lamps in the British Museum. IV. Lamps of Metal and Stone and Lampstands, *British Museum Press*, London, 144–164, 1996.
- [58] Marghussian, A.K., Fazeli, H., “Chemical-mineralogical analyses and microstructural studies of prehistoric pottery from Rahmatabad, South-West Iran”, *Archaeometry*, **51**, 733–747, 2009.
- [59] Palanivel, R. ve Meyvel, S., “Microstructural and microanalytical study- SEM of archaeological pottery artefacts”, *Romanian Journal of Physics*, **55**, 3-4, 2010.
- [60] Padilla, R., Schalm, O., Jansens, K., Arrazceata, R. ve Espen, P.V., “Microanalytical Characterization of Surface Decoration in Majolica Pottery”, *Analy. Chem. Acta.*, **535**, 201-211, 2005.
- [61] De Benedetto, G.E, Acquafredda, P., Masieri, M., Quarta, G., Sabbatini, L., Zambonin, P.G, Tite, M.S. ve Walton, M., “Investigation on Roman lead gaze from Canosa : results of chemical analysis”, *Archaeometry*, **46** , 615-624, 2004.
- [62] Worral, W.E, *Ceramic Raw Materials*, Institute of Ceramics Text book Series, Pergamon Press, Second Revised Edition, Newyork, A.B.D., 1982.

- [63] Papachristodoulou, P., Oikonomou, A., Ioannides, K. ve Gravani, K., “A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis”, *Anal. Chim. Acta*, **573**, 347-353, 2006).
- [64] Grimshaw, R.W., *Reactions at high temperatures*, The Chemistry and Physics of Clays Techbooks, Hindistan, 1971.
- [65] Maritan, L., Mazzoli, C., Nodari, L. ve Russo, U., “Second iron age grey pottery from Este (northeastern Italy): study of provenance and technology”, *Appl. Clay. Sci.*, **29**, 31-44, 2005.
- [66] Bhatnagar, J.M. ve Goel, R.K., “Thermal changes in clay products from alluvial deposits of the Indo-Gangetic plains”, *Constr. Build. Mater.*, **16**, 113-122, 2002.
- [67] Jordan, M., Boix, A., Sanfeliu, T. ve De La Fuente, C., “Firing transformations of Cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles”, *Appl. Clay. Sci.*, **14**, 225-234, 1999.
- [68] Shoal, S., “Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics”, *Opt. Mater.*, **24**, 117-122, 2003.
- [69] Iordanidis, A., Guinea, J.G.ve Mentessidi, G.K., “Analytical study of ancient pottery from the archaeological site of Aiani, northern Greece”, *Mat. Charact.*, **60**, 292-302, 2009.
- [70] Van der Weerd, J., Smith, G.D., Firth, S. ve Clark, R.J.H, “*Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy*”, *Journal of Archaeological. Sciences*, **31**, 1429-1437, 2004.
- [71] Moorey, P., *Ancient Mesopotamian materials and industries, the archaeological evidence*, Oxford University Press, New York, A.B.D. , 1994.
- [72] Anonim, *Laboratory Specification, Raman Spektroskopisi Kullanım Yazılımı*, 2010.
http://fips201ep.cio.gov/documents/Lab_Specification_v7.0.0.pdf
- [73] Anonim, *Spectral ID (3.02), Thermo Galactic, Horiba Jobin-Yvon Raman-Spektroskopisi Veritabanı*, 2011.

- [74] Šukarova, B.M., Issi, A., Raškovska, A., Tanevska, V., Grupče, O., Yaygıngöl, M., Kara, A., ve Colomban, P., “Characterisation of pottery from Republic of Macedonia III, a comparative mineralogical study using micro Raman spectroscopy and X-Ray diffraction”, *J. Raman. Spectros.*, 2011.
- [75] Shoval, S., *Opt. Mater.*, **24**, 117, 2003.
- [76] Shoval, S., Beck, P., *J. Thermal Anal.*, **82**, 609, 2005.
- [77] Demirci Ş., Saltık, E.N.C, Türkmenoglu, A., Akgün, S.Ö. ve Bakırer, Ö., “Raw material characteristics and technological properties of some medieval glazed ceramics and tiles in Anatolia”, *Key. Eng. Mat.*, **264-268**, 2395-2398, 2004.