

**GEÇ BİZANS - ERKEN OSMANLI DÖNEMİ  
SERAMİKLERİNİN ARKEOMETRİK  
KARAKTERİZASYONU**

Merve YAYGINGÖL  
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji  
Şubat-2012

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)  
tarafından desteklenmiştir. (Proje No : 108M386)**



## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve Yaygıngöl'ün "Geç Bizans-Erken Osmanlı Dönemi Seramiklerinin Arkeometrik Karakterizasyonu" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bölümündeki, Yüksek Lisans Tezi 26.01.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. Alpagut KARA	.....
Üye :	Prof. Dr. Nuran AY	.....
Üye :	Doç. Dr. Figen KAYA	.....

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

Enstitü Müdürü



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Merve YAYGINGÖL

### GEÇ BİZANS-ERKEN OSMANLI DÖNEMİ SERAMİKLERİNİN ARKEOMETRİK KARAKTERİZASYONU

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji

Danışman : Doç. Dr. Alpagut KARA

II. Danışman : Dr. Füsun OKYAR

2012, 153 sayfa

Arkeolojik buluntuların karakterizasyonu, geçmiş dönemde yaşamış toplumların kültür düzeyi ve teknoloji bilgisini anlamak için önemlidir. Bu çalışmada, İzmir Efes Bölgesinde bulunan Ayasuluk İsa Bey Hamamı kazılarında elde edilen 14.-15. yy. Erken Osmanlı-Geç Bizans Dönemlerine ait sırlı ve sırsız seramik örneklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Örneklerin, mikroyapısal ve mikrokimyasal çalışmaları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 'na bağlı Enerji Saçılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) , yarı nicel kimyasal analizler X-Işını Floresans (XRF), mineralojik analizler X-Işını Difraktometresi (XRD) ve mikro-Raman ile yapılmıştır. Mikro-Raman analizleri Üsküp Kril ve Methodius Üniversitesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sırbünye arayüzeyinde oluşan kristallerin analizi için ise Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobuna bağlı EDX spektroskopisi (STEM-EDX) ve XRD kullanılmıştır. Çalışma sonucunda tüm analiz sonuçları değerlendirilerek, söz konusu dönemin seramik üretim teknolojisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Numunelerin bünyelerinde kullanılan hammaddeler, kalkerli ve kalkersiz olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Bünyelerin pişirim sıcaklıklarının, 600-1000°C arasında olduğu tahmin edilmiştir. Mikro-Raman analizi ile tüm numunelerin sırbünye arayüzeylerinde oluşan iki farklı şekilde varolan kristaller, "kurşunfeldispat" ve "bakır ferrit" kristalleri olarak tanımlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** Arkeometri, Seramik buluntular, Ortaçağ, Karakterizasyon

**ABSTRACT**  
**Master of Science Thesis**

**Merve YAYGINGÖL**

**ARCHAEOLOGICAL CHARACTERISATION OF LATE BYZANTINE-  
EARLY OTTOMAN CERAMICS**

**Anadolu University**  
**Graduate School of Sciences**  
**Department of Advanced Technologies**  
**Nanotechnology**

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA**  
**Co-supervisor : Dr. Füsün OKYAR**  
**2012, 153 pages**

The characterisation 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 and unglazed ceramic sample groups, which belonged to 14<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> centuries, excavated from Ayasuluk İsa Bey Hamam in İzmir/Ephesus was performed. The microstructural and microchemical characterisations were carried out by Scanning Electron Microscope attached with Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX), the X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD) and micro-Raman techniques (in Ss. Cyril and Methodius University) were performed for the chemical and mineralogical analysis, respectively. Furthermore, Scanning Transmission Electron Microscope attached with EDX spectrometer (STEM-EDX) and XRD technique was performed for the characterisation of the crystals in the interface between the body and glaze. Finally, the production technology of that period was tried to be understood in consequence of the all analysis performed. In consequence of the chemical analyses, ceramic bodies were classified into two groups with respect to raw materials; calcareous and non- calcareous raw materials. The estimated firing temperature of the bodies were determined in between 600-1050 °C. The firing temperatures of the all glazes were determined as below 700°C. Two types of crystals in the interaction area of the glaze and body were defined as “lead- feldspar” and “copper ferrite” crystals.

**Keywords :** Archaeometry, Ceramic findings, Medieval age, Characterisation

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma yürütülürken değerli zamanlarını bana ayıran ve desteklerini hiç esirgemeyen başta danışmanım Doç. Dr. Alpagut KARA, Prof. Dr. Servet TURAN ve Yard. Doç. Dr. Ali İSSİ olmak üzere, numune temininde yardımları ve destekleri için Dr. Füsun OKYAR ve Doç. Dr. Şule PFEIFFER TAŞ' a, proje boyunca analizlerde desteğinden ve dostluğundan dolayı Yüksek Lisans Öğrencisi Melih ÖZÇATAL ve doktora öğrencisi Didem ÜNAL'a, STEM analizi ile ilgili çalışmalarda tüm yardımları için Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL'a, Raman analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarından dolayı Prof. Dr. Orhideja GRUPCE, Prof. Dr. Biljana MINCEVA ve Irena NASTOVA' ya, yardımları ve dostlukları için ofis arkadaşlarım Ali ÇELİK, Suna AVCIOĞLU, Yapıncak GÖNCÜ, Uğurcan ÖZÖĞÜT, Yağmur DENİZ ve Hasan YÜNGEVİŞ'e ve son olarak tüm varlıkları ile yanımda olan aileme ve Can ÖZPARPUCU' ya sonsuz teşekkürler. Ayrıca bu çalışma, 108M386 kodlu TÜBİTAK projesi olarak desteklenmiş olup, destek ve katkılarından dolayı TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Merve YAYGINGÖL

Şubat, 2012

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa :
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR</b>	<b>13</b>
2.1. Arkeometrik Karakterizasyon Yöntemleri.....	13
2.2. Arkeolojik Seramiklerin Bünyeleri ile İlgili Literatür Bilgileri.....	19
2.3. Yüksek Kurşunlu Sırlar.....	22
2.4. Konu ile ilgili Diğer Çalışmalar.....	30
<b>3. YÖNTEM</b>	<b>33</b>
3.1. Numunelerin Belirlenmesi ve Temizlenmesi.....	33
3.2. Toz Hazırlama.....	34
3.3. X-Işını Floresans (XRF) Analizi.....	34
3.4. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi.....	34
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizleri.....	35
3.6. Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (STEM-EDX) Analizleri.....	36
3.7. Mikro - Raman Analizi.....	36

**4. SONUÇLAR**

4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizleri.....	37
4.2. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi Sonuçları.....	83
4.3. Enerji Saçılımlı X-Işını Floresans (WDXRF) Analizi Sonuçları.....	100
4.4. Mikro-Raman Analizi Sonuçları.....	104
4.4.1. Mikro-Raman Sır Analizi Sonuçları.....	104
4.4.2. Mikro-Raman Bünye Analizi Sonuçları.....	108
4.5. Sır-Bünye Arayüzeyinde Oluşan Kristallerin Analiz Sonuçları.....	111
4.5.1. İğnemsli Kristallerin ve Sırın Kompozisyonlarının Belirlenmesi.....	114
4.5.2. Eşksenli Kristallerin Kompozisyonlarının Belirlenmesi.....	134

**5. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA** **138**

**6. ÖNERİLER** **145**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa :

1.1	İzmir/Efes Bölgesi Haritası.....	2
1.2	İzmir/Efes Ayasuluk Bölgesi Hamam Kazı Alanı Fotoğrafı.....	2
1.3	K12 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	5
1.4	K97 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	5
1.5	K30 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	5
1.6	K36 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	6
1.7	K38 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	6
1.8	K41 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	6
1.9	K42 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	7
1.10	K46 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	7
1.11	K47 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	7
1.12	K48 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	8
1.13	K50 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	8
1.14	K120 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	8
1.15	K65 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	9
1.16	K75 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	9
1.17	K94 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	9
1.18	K98 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf.....	10
1.19	İzmir Efes Müzesi numuneleri.....	11
2.1	SEM 'de elektron demetinin numune ile etkileşim hacminin temsili gösterimi.....	16
2.2	Örnek bir Raman analiz sonucunda Raman bantlarında integrasyon alanının gösterimi ve polimerizasyon indeksi hesabı.....	18
2.3	Yüksek kurşunlu sırların hazırlanma süreçleri.....	24
2.4	İspanyada 14.yy Hispano-Moresque seramiğin yüksek kurşunlu sırları, sırların bün-yeye ara yüzeyinde oluşan etkileşim alanı ve bu etkileşim alanındaki kristallerin SEM görüntüsü.....	25
2.5a	Kontrollü laboratuvar şartlarında pişmemiş bünyeye uygulanan kurşunlu sırların ve arayüzeyde büyük etkileşim alanının SEM görüntüsü.....	26

<b>2.5b</b>	Bisküvi pişirimi yapılmış numunenin arayüzey SEM görüntüsü.....	26
<b>2.6</b>	Piştirilmemiş ve bisküvi pişirimi yapılmış numunelere uygulanan kurşunlu sırn pişirimi sonrası bünyeden sıra doğru $Al_2O_3$ ve $Fe_2O_3$ oksitlerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	27
<b>2.7</b>	75/25 PbO/SiO <sub>2</sub> sınırının kaolinitik killi bünyeye farklı uygulanması ardından sıcaklıklarda numunelerin sır-bünye arayüzeylerinin SEM görüntüleri.....	28
<b>2.8</b>	%Ağ.70/30, 80/20 ve 90/10 PbO/SiO <sub>2</sub> karışımlarından hazırlanan sırlar illitik düşük kalkerli bünyelere uygulanmış sır ve arayüzeyleri.....	29
<b>2.9</b>	2007 Üsküp Kalesi kazılarında ortaçağa ait 27 adet seramik parçası.....	32
<b>3.1</b>	Numunelerin karakterizasyon çalışmalarının akım şeması.....	33
<b>4.1</b>	K7 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	38
<b>4.2</b>	K12 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	39
<b>4.3</b>	K16 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	40
<b>4.4</b>	K30 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	41
<b>4.5</b>	K35 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	42
<b>4.6</b>	K36 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	43
<b>4.7</b>	K40 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	44
<b>4.8</b>	K42 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	45
<b>4.9</b>	K46 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	46
<b>4.10</b>	K50 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	47
<b>4.11</b>	K55 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	48
<b>4.12</b>	K56 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	49
<b>4.13</b>	K60 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	50
<b>4.14</b>	K93 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüsü.....	51
<b>4.15</b>	K118 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	51
<b>4.16</b>	K120 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	52
<b>4.17</b>	G1 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	54
<b>4.18</b>	G3F kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	55
<b>4.19</b>	G5F kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	56
<b>4.20</b>	G6 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	57

	<b>Sayfa :</b>
4.21 G7 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	58
4.22 G9 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	59
4.23 G18 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	60
4.24 G19 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	61
4.25 G20 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	62
4.26 G27 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	63
4.27 G28 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	64
4.28 G29 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	65
4.29 G33 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	66
4.30 G34 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	67
4.31 G35 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri.....	68
4.32 K36 kodlu numuneye ait yarı nicel SEM-EDX analizi sonucu.....	76
4.33 K7 ve K42 kodlu numunelerin sıradında bulunan kalıntı kuvars taneleri.....	77
4.34 Numunelerinin bünyelerinin SEM-EDX analizi sonuçlarına göre %ağırlıkça CaO/SiO <sub>2</sub> oranları grafikleri.....	80
4.35 Numunelerin sırlarının SEM-EDX analizi sonuçlarına göre %( Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) ve % PbO oranları grafiği.....	82
4.36 K18 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	85
4.37 K30 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	85
4.38 K40 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	86
4.39 K49 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	86
4.40 K50 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	87
4.41 K51 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	87
4.42 K58 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	88
4.43 K94 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	88
4.44 K120 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	89
4.45 G1 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	89
4.46 G3F kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	90
4.47 G5F kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	90
4.48 G6 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	91
4.49 G7 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	91

	<b>Sayfa :</b>
<b>4.50</b> G9 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	92
<b>4.51</b> G18 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	92
<b>4.52</b> G19 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	93
<b>4.53</b> G20 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	93
<b>4.54</b> G27 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	94
<b>4.55</b> G28 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	94
<b>4.56</b> G29 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	95
<b>4.57</b> G33 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	95
<b>4.58</b> G34 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	96
<b>4.59</b> G35 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği.....	96
<b>4.60</b> % Ağırlıkça Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, CaO ve MgO miktarına ilişkin grafikler .....	102
<b>4.61</b> Numunelerin Raman Spektrumları .....	106
<b>4.62</b> Numune sırlarının yüzeylerinde bulunan pigmentlere ait Raman spektrumları ; red ochre ( kırmızı toprak rengi), kalsit ve siyah karbon, kırmızı toprak rengi, kuvars, lazurit mavisi.....	107
<b>4.63</b> Seramik bünyelerden elde edilen Raman analiz spektrumları.....	109
<b>4.64</b> Raman ve XRD analizi ile numunelerin bünyelerinde bulunan fazların kümülatif sonuçlarının grafiği.....	112
<b>4.65</b> K50 kodlu numunenin sır- bünye kesitinde oluşmuş kristallere ait SEM-BSE görüntüsü.....	113
<b>4.66</b> K12 kodlu numunenin sır- bünye kesitinde oluşmuş kristallere ait SEM-BSE görüntüsü.....	113
<b>4.67</b> K35 kodlu numunenin sır- bünye kesitinde oluşmuş tek eksenli, iğnemsî yapıda ve eşeksenel yapıda kristallere ait SEM-BSE görüntüsü.....	114
<b>4.68</b> K35 kodlu numunenin sır ve etkileşim tabakasında oluşan kristaller ve görüntü üzerinde SEM-EDX analizinin yapıldığı bölgelerin numaralarla gösterimi.....	115

<b>4.69</b> SEM-EDX nokta analizinde elektron demetinin iki boyutta etkileşim çapını gösteren geri saçılımlı elektron görüntüsü.....	119
<b>4.70</b> FIB yöntemi ile numuneden çıkarılan iğnemsî kristallerin FIB cihazı ile alınmış görüntüsü.....	120
<b>4.71</b> FIB tekniği ile TEM numunesinin alınması sonrası SEM ile alınmış geri saçılımlı elektron (BSE) görüntüsü.....	120
<b>4.72</b> FIB ile hazırlanan numunenin STEM görüntüsü.....	121
<b>4.73</b> Aşındırılmış sır tabakasının üst yüzeyden SEM-BSE görüntüsü.....	129
<b>4.74</b> Aşındırılmış ve dağlanmış sır tabakasının üst yüzeyden SEM-BSE görüntüsü.....	130
<b>4.75</b> Numunenin arayüzey ve bünyesine ait karşılaştırmalı XRD paternleri....	131
<b>4.76</b> K35 kodlu numunede sıranın içerisinde oluşmuş kristaller ve nokta analizlerinin yapıldığı noktalar .....	134
<b>4.77</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ters spinel yapısının kristalografik gösterimi.....	137

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa :

1.1	Arkeolojik Seramiklerin Özellikleri.....	1
1.2	Ayasuluk Hamam III kazısı numunelerinin makro tanımlamaları.....	3
2.1	Arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan kimyasal analiz teknikleri.....	14
2.2	Arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan fiziksel analiz teknikleri.....	15
4.1	Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin bünyelerine ait kırık-yüze SEM-EDX Analizi Sonuçları.....	69
4.2	Parlatılmış, Ayasuluk Hamam Kazısı numunelerinin bünyelerine ait SEM-EDX Sonuçları.....	70
4.3	Parlatılmış, İzmir Efes Müzesi, numunelerinin bünyelerine ait SEM-EDX Sonuçları.....	71
4.4	Parlatılmış, Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin sırlarına ait SEM-EDX Sonuçları.....	72
4.5	Parlatılmış, İzmir Efes Müzesi numunelerinin sırlarına ait SEM-EDX Sonuçları.....	73
4.6	Numunelerin maksimum ve minimum sır kalınlıkları, ortalama astar ve etkileşim alanı değerleri tablosu.....	78
4.7	XRD paternlerinde bulunan fazların pikler üzerinde numara olarak karşılıkları ve J.I.P kart numaraları.....	84
4.8	Bünyelerde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları.....	98
4.9	Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonları (%ağ.).....	100
4.10	İzmir Müzesi numunelerinin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonları (% ağırlıkça).....	101
4.11	Numunelerin Raman spektrumlarından elde edilen polimerizasyon indeksi hesapları, Mikro-Raman ve XRD analizi ile belirlenen sır ve bünyelerin pişirim sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	105
4.12	Mikro-Raman analizi ile numunelerin sırlarında bulunan pigmentler.....	107
4.13	Mikro-Raman Analizi sonucu seramik bünyelerde tespit edilen fazlar.....	110

<b>4.14</b>	Raman ve XRD analizi ile numunelerin bünyelerinde bulunan fazların kümülatif sonuçları.....	111
<b>4.15</b>	Kristal-kristal zıtlık farkı ve SEM-EDX kimyasal analiz sonuçları.....	116
<b>4.16</b>	İki kristal arası hapsolmuş sır bölgesi ve genel sır zıtlık farkı.....	117
<b>4.17</b>	Kristal-sır kompozisyon farkı ve SEM-EDX analiz sonuçları.....	118
<b>4.18</b>	1, 2 ve 3 no'lu kristallerin STEM-EDX kimyasal analiz sonuçları.....	123
<b>4.19</b>	Sıra uygulanan STEM-EDX kimyasal analiz sonuçları.....	124
<b>4.20</b>	Sırın ortalama kimyasal analiz sonuçları (% 3 CuO ile).....	125
<b>4.21</b>	1,2 ve 3 no'lu kristallere yapılan STEM-EDX analiz sonuçları.....	125
<b>4.22</b>	Sır ve kristalin ortalama SEM-EDX ve STEM-EDX analiz sonuçları karşılaştırmaları).....	127
<b>4.23</b>	K30 kodlu numunenin sınırının yoğunluğu ve absorpsiyon katsayısı.....	128
<b>4.24</b>	K30 kodlu numunenin sınırının X-Işınları ile etkileşim derinlikleri.....	128
<b>4.25</b>	XRD sonucu arayüzeyde bulunan fazlar ve J.I.P kart no'ları.....	130
<b>4.26</b>	Kristal oluşumunu etkileyen parametreler ve numuneler arası ilişkiler.....	133
<b>4.27</b>	K35 kodlu numunede bulunan eşeksenli kristallerin SEM-EDX nokta analiz sonuçları.....	135
<b>4.28</b>	Eşeksenli kristalin SEM-EDX analizine göre ortalama kimyasal kompozisyonu.....	136
<b>4.29</b>	İyonların yarı çap değerleri ve karşılaştırmaları.....	137

## 1. GİRİŞ

Arkeometri, insanlığın kültür tarihini anlamada arkeologlara yardımcı olabilmek için antik eserlerin pozitif bilim yöntemleriyle incelenmesidir. Arkeolojik nesnelerin fiziksel ve kimyasal tanımlamaları, geçmiş dönemlere ait birçok bilgi verebilir [1]. 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].

**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 ise, ortaçağ dönemine ait Anadolu’nun İzmir kentinde bulunan, 14.-15. yy Geç Bizans-Erken Osmanlı Dönemlerine ait bazı sırlı ve sırsız seramik parçalar, dönemin üretim teknolojisi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla incelenmişlerdir. Çalışmada incelenen iki ayrı numune grubu vardır. İlk numune grubu, sırlı ve sırsız seramik parçalar olmak üzere 2006 yılında; Prof. Krinziger başkanlığında ve Dr. Pfeiffer Taş’ın proje yürütücüsü olduğu “İzmir/Efes Ayasuluk Hamam III Projesi” kapsamında, Ayasuluk İsa Bey Hamamı kazılarında elde edilen numunelerden oluşmaktadır. Kazı bölgesinin haritası ve fotoğrafı Şekil 1.1 ve 1.2’ de verilmiştir.

Bu numunelerin tamamının (53 adet), 14-15.yy Erken Osmanlı-Geç Bizans dönemlerine ait olduğu bilinmektedir.



Şekil 1.1. İzmir/Efes Bölgesi Haritası



Şekil 1.2. İzmir/Efes Ayasuluk Bölgesi Hamam Kazı Alanı Fotoğrafi

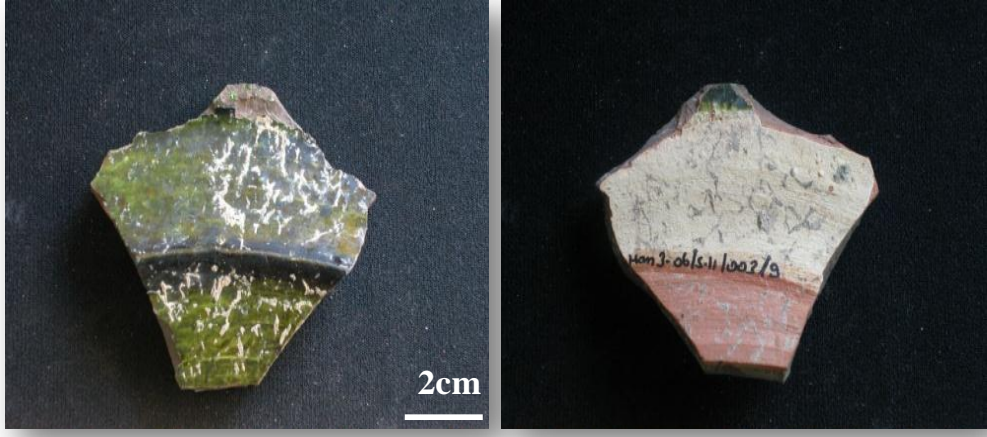
Ayasuluk Hamam III Projesi kapsamında İsa Bey Hamamı kazılarında elde edilen numunelerinin makro tanımlamaları Dr. Pfeiffer Taş tarafından yapılmış olup, Çizelge 1.2’ de verilmiştir. Numuneler genel olarak kırmızı bünyeli, tek renkli yeşil sıra sahiptirler, az sayıda numunede ise ortaçağ dönemine yaygın olarak görülen graffito işlemleri bulunmaktadır. Numunelerin, temsili fotoğrafları Şekil 1.3-1.18’ de verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Ayasuluk İsa Bey Hamamı kazılarında bulunan ve çalışma kapsamında incelenmek üzere seçilen numunelerin makro tanımlamaları

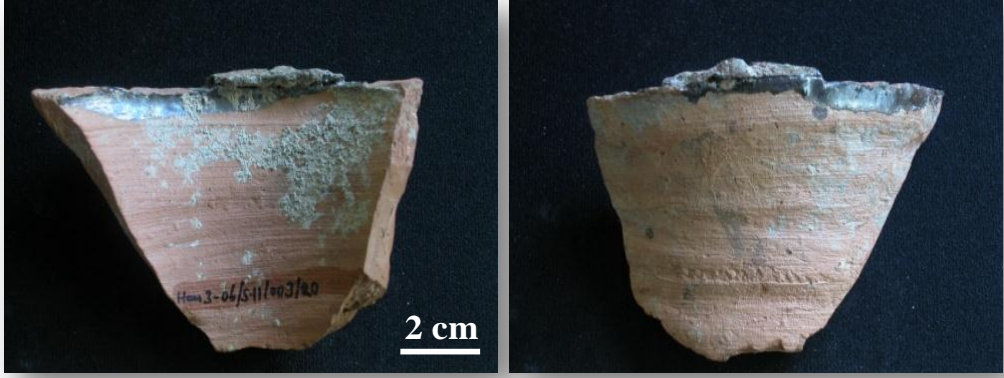
<b>Kod</b>	<b>Makro Tanımlamalar</b>
<b>K11</b>	Yeşil hatalı sır, koyu bej astar, kırmızı bünye, yüzeyde metalik kurşun
<b>K12</b>	Koyu yeşil yıpranmış sır, bej astar, kırmızı bünye
<b>K14</b>	Tek renkli sır, astarsız, sarımsı kırmızı bünye, beyaz inklüzyonlar
<b>K16</b>	Yeşil sır, gül-bej astar, kırmızı bünye, graffito işlemeli
<b>K18</b>	Koyu yeşil sır, koyu bej astar, kırmızı bünye
<b>K21</b>	Sarı hatalı sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K26</b>	Koyu yeşil hatalı sır, gül-bej astar, kırmızımsı kahverengi bünye
<b>K28</b>	Yeşil hatalı sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K30</b>	Yeşil sır, koyu bej astar, kırmızı bünye
<b>K32</b>	Yeşil hatalı sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K35</b>	Yeşil sır, gül- bej astar, kırmızı bünye
<b>K36</b>	Yeşil hatalı sır, koyu bej astar, açık kırmızı bünye, aşırı pişmiş
<b>K38</b>	Yeşil hatalı sır, bej astar, siyah karbonumsu bünye, aşırı pişmiş
<b>K39</b>	Zeytin yeşili yıpranmış sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K40</b>	Yeşil yıpranmış sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K41</b>	Sarımsı yeşil sır, koyu bej astar, kırmızı bünye
<b>K42</b>	Sarımsı yeşil ve koyu yeşil sır, gül-bej astar, kırmızı bünye, graffito
<b>K44</b>	Koyu renkli aşırı pişmiş, kırmızı bünye, gül-bej astar
<b>K45</b>	Sırsız, kırmızı bünye
<b>K46</b>	Yeşil sır, kırmızı bünye, aşırı pişmiş
<b>K47</b>	Yeşil hatalı sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K48</b>	Yeşil yıpranmış sır, koyu bej astar, kırmızı bünye
<b>K49</b>	Yeşil sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K50</b>	Açık yeşil yıpranmış sır, gül-bej astar, kırmızı bünye, aşırı pişmiş
<b>K51</b>	Yeşil hatalı sır, astarsız, kırmızı bünye
<b>K52</b>	Yeşil sır, astarsız, kırmızı bünye
<b>K53</b>	Yeşil sır, astarsız, kırmızı bünye, aşırı pişmiş

**Çizelge 1.2.** Ayasuluk İsa Bey Hamamı kazılarında bulunan ve çalışma kapsamında incelenmek üzere seçilen numunelerin makro tanımlamaları (Devam)

<b>Kod</b>	<b>Makro Tanımlamalar</b>
<b>K54</b>	Açık yeşil yıpranmış sır, beyaz astar, kırmızı bünye
<b>K55</b>	Koyu yeşil aşırı pişmiş sır, gül-bej astar
<b>K56</b>	Yeşil sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K58</b>	Açık yeşil sır, gül-bej astar, kırmızı bünye
<b>K59</b>	Kırmızı bünye
<b>K60</b>	İki renkli sır, bej astar, kırmızı bünye
<b>K61</b>	Sırsız, kırmızımsı kahverengi bünye
<b>K65</b>	Sarımsı kırmızı bünye, beyaz inklüzyonlar
<b>K71</b>	Sırsız, koyu kırmızı bünye
<b>K75</b>	Açık yeşil yıpranmış sır, bej astar, kırmızı bünye, beyaz inklüzyonlar
<b>K93</b>	Kırmızımsı kahverengi bünye
<b>K94</b>	Koyu yeşil sır, kırmızı bünye
<b>K97</b>	Kırmızı bünye
<b>K98</b>	Kırmızı bünye
<b>K101</b>	Kırmızı bünye
<b>K103</b>	Yeşil sır kalıntısı, kırmızı uçayak bünye
<b>K106</b>	Yeşil sır, kırmızı uçayak bünye
<b>K108</b>	Yeşil sır, koyu bej astar, kırmızı uçayak bünye
<b>K112</b>	Siyahımsı yeşil sır, sarımsı kırmızı uçayak bünye
<b>K115</b>	Sırsız, astarsız,
<b>K118</b>	Sırlı uçayak, bej astar, kırmızı bünye, aşırı pişmiş
<b>K120</b>	İki renkli sır (kahverengi ve krem), graffito, kahverengi bünye



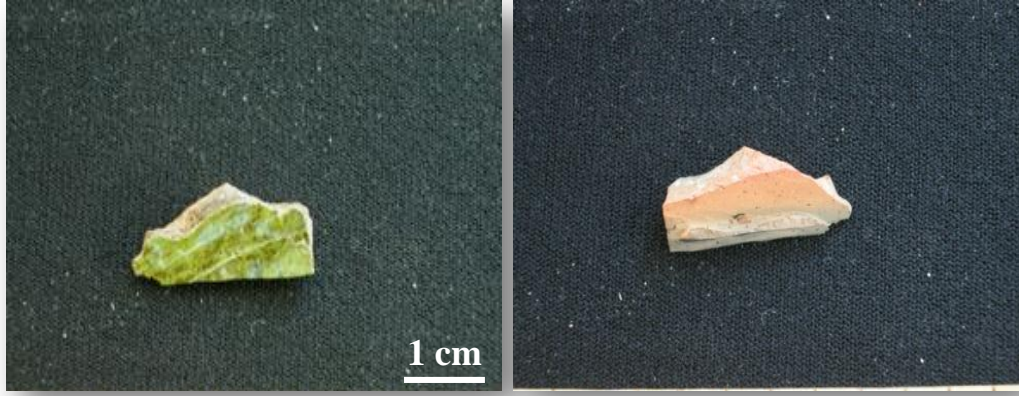
Şekil 1.3. K12 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



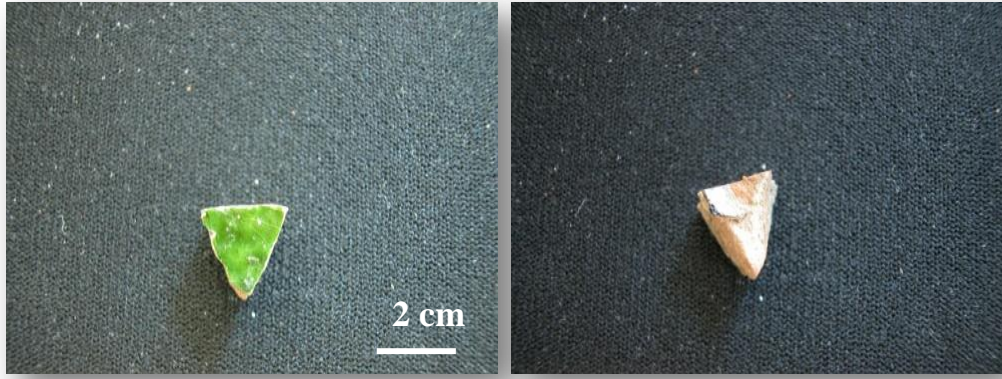
Şekil 1.4. K97 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



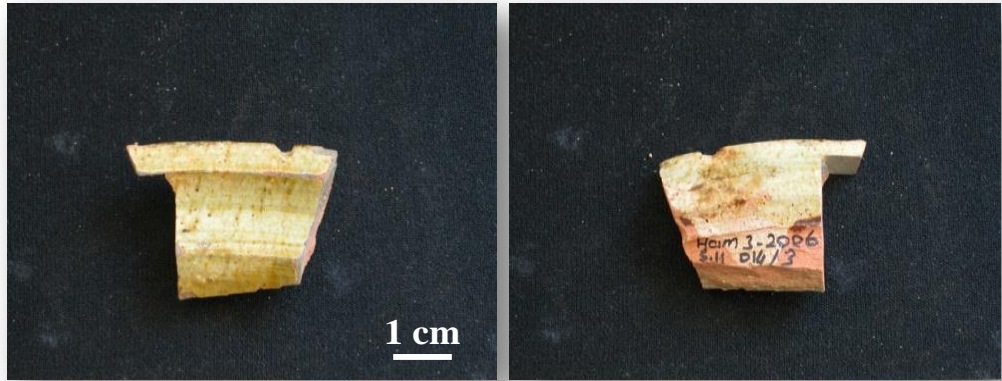
Şekil 1.5. K30 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



Şekil 1.6. K36 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



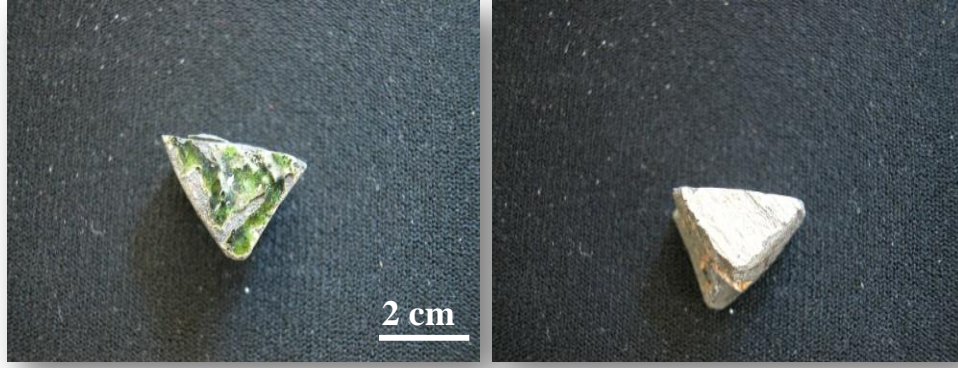
Şekil 1.7. K38 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



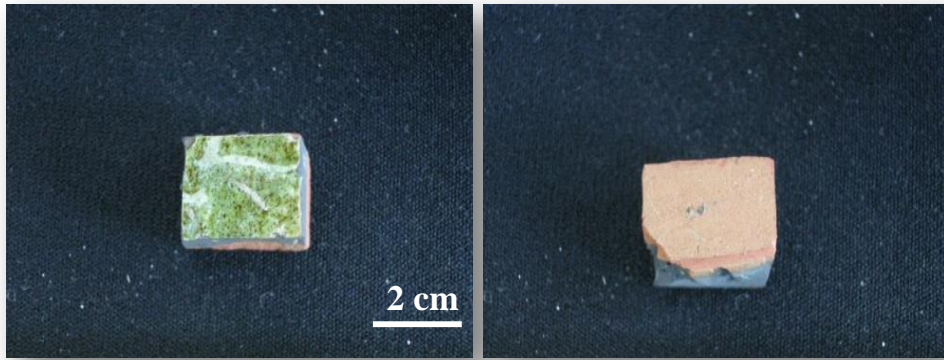
Şekil 1.8. K41 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



Şekil 1.9. K42 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



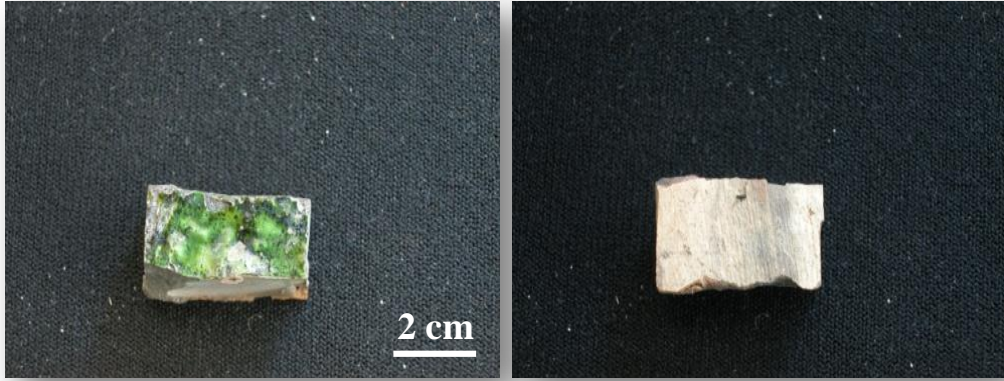
Şekil 1.10. K46 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



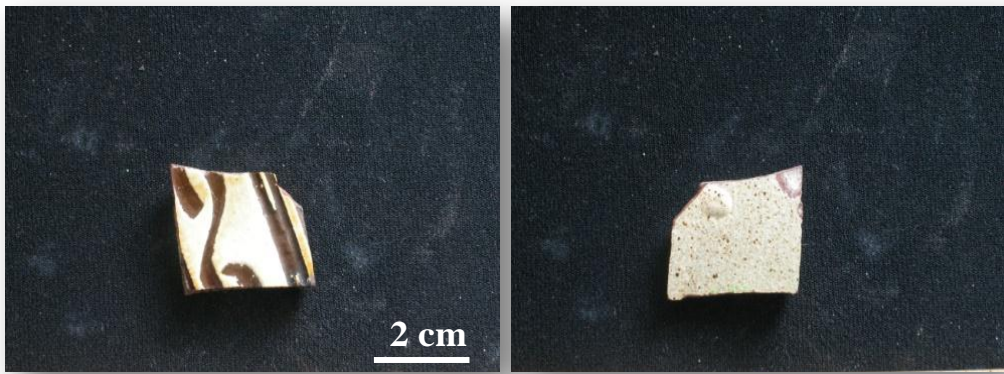
Şekil 1.11. K47 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



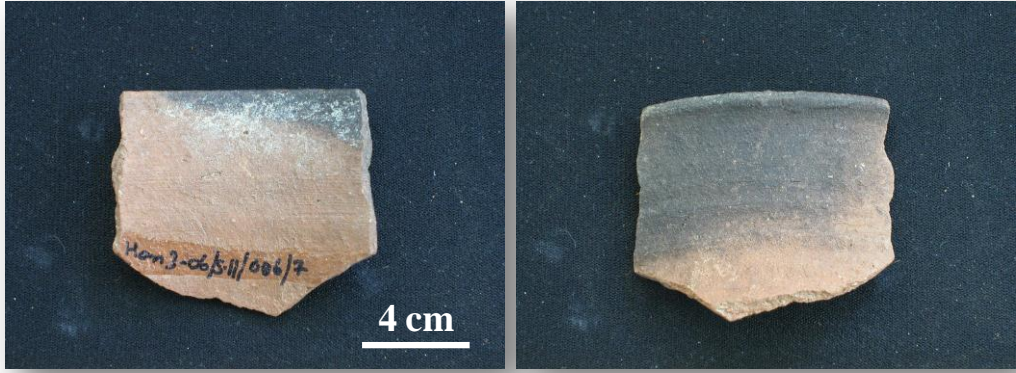
Şekil 1.12. K48 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



Şekil 1.13. K50 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



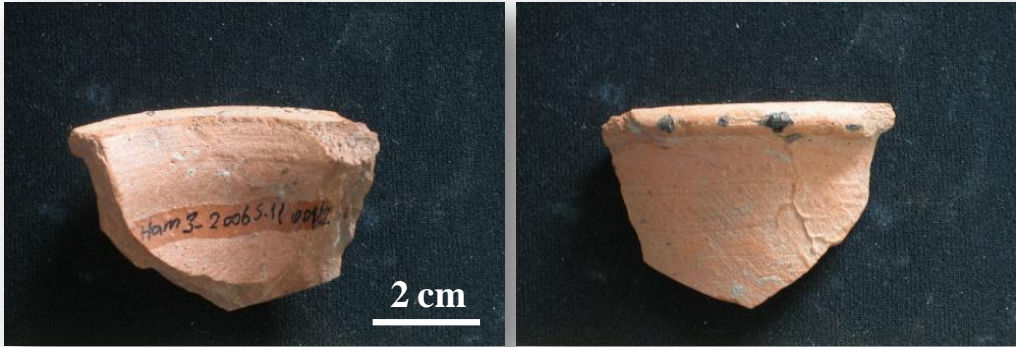
Şekil 1.14. K120 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



Şekil 1.15. K65 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf



Şekil 1.16. K75 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf

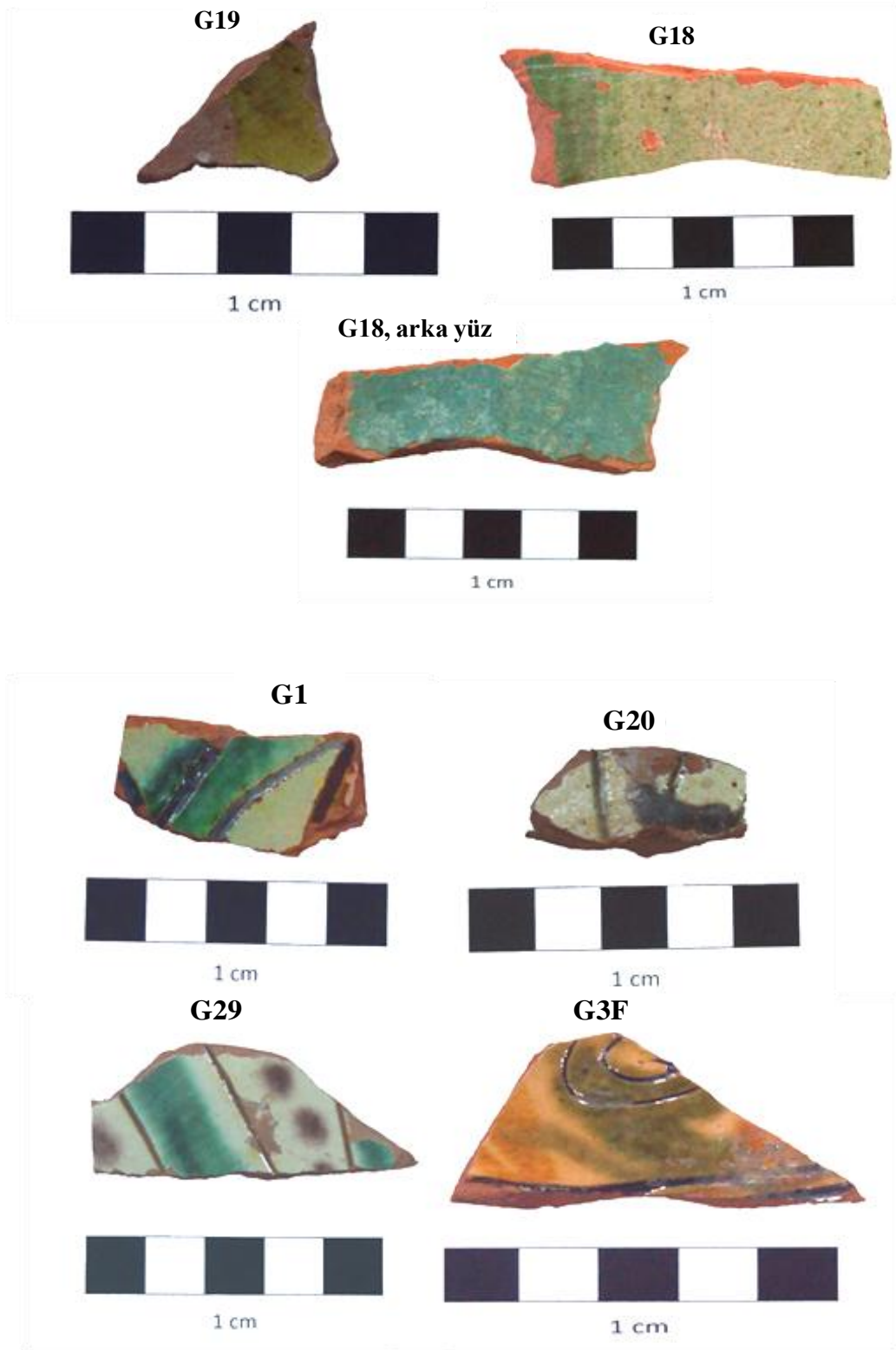


Şekil 1.17. K94 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf

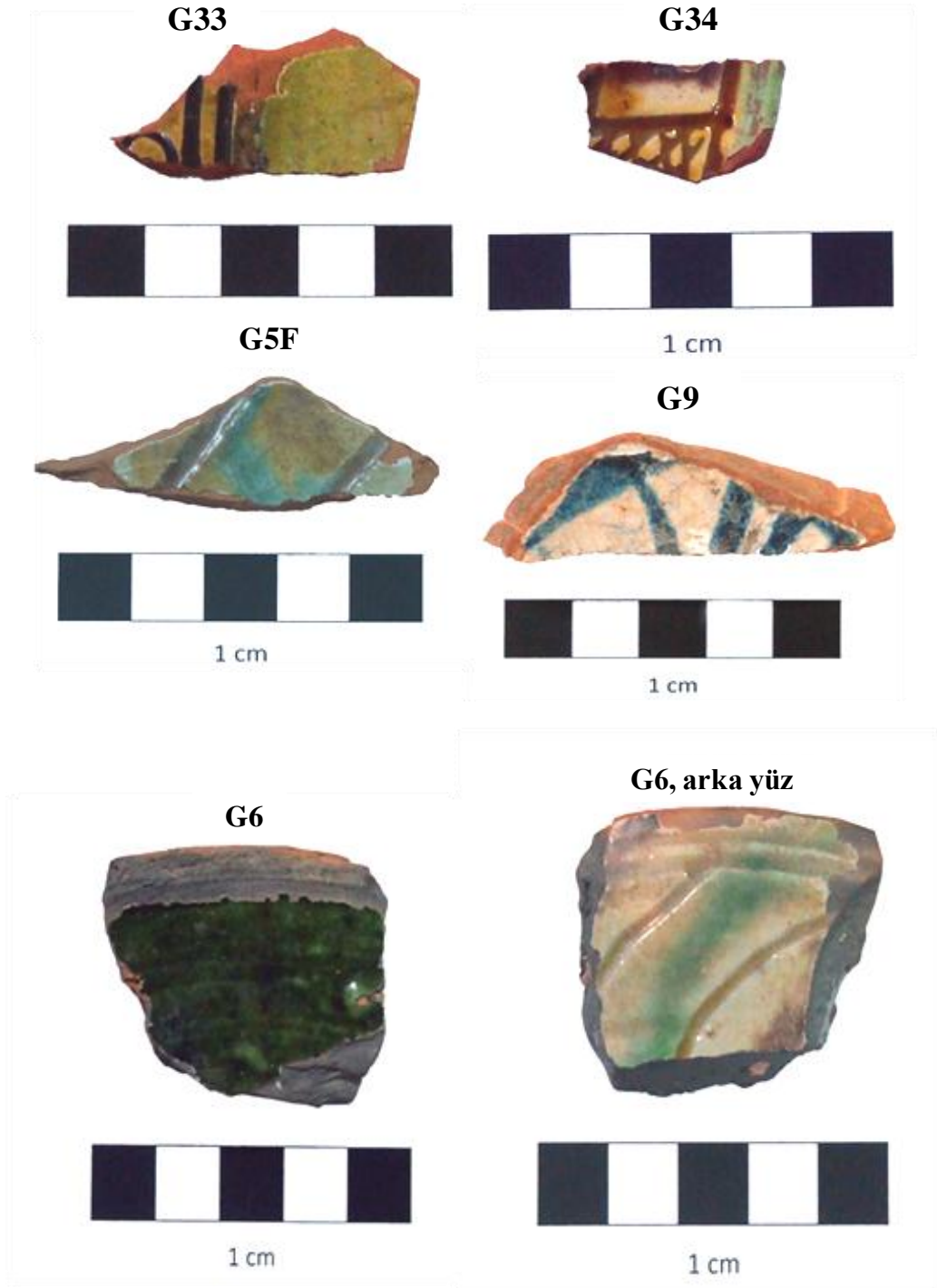


**Şekil 1.18.** K98 kodlu numuneye ait temsili fotoğraf

Bu çalışmada kapsamında incelenen ikinci numune grubu ise, farklı projeler kapsamında yine Ayasuluk İsa Bey Hamamı Kazılarında elde edilmiş fakat, İzmir-Efes Müzesinde envanter olarak saklanan seramik (15 adet) parçalardan oluşmaktadır. Bu gruptaki numuneler de 14.-15.yy Geç Bizans-Erken Osmanlı Dönemlerine ait olup, Ayasuluk Hamam III Projesi kazılarında elde edilen numunelere göre daha çok renkli sırlara sahiptirler ve bu numunelerde daha çok graffito işlemleri ( ince keskin uçlu bir alet yardımı ile numune yüzeyinin dekore edilme işlemi ) bulunmaktadır. Numunelerin fotoğrafları Şekil 1.19' da verilmiştir.



Şekil 1.19. İzmir Efes Müzesi Numuneleri



Şekil 1.19. İzmir Efes Müzesi Numuneleri (Devam)

## 2. LİTERATÜR

Bu çalışma ile ilgili literatür bilgileri; arkeometrik karakterizasyon yöntemleri, arkeolojik seramiklerin bünyeleri, arkeolojik seramiklerde kurşunlu sır kullanımları ve mevcut çalışma ile ilgili yapılan diğer çalışmalar olmak üzere toplam dört bölümde incelenmiştir.

### 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 uygulanabilir. Literatürde, arkeometrik incelemeler için yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal analiz teknikleri Çizelge 2.1-2.2’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]

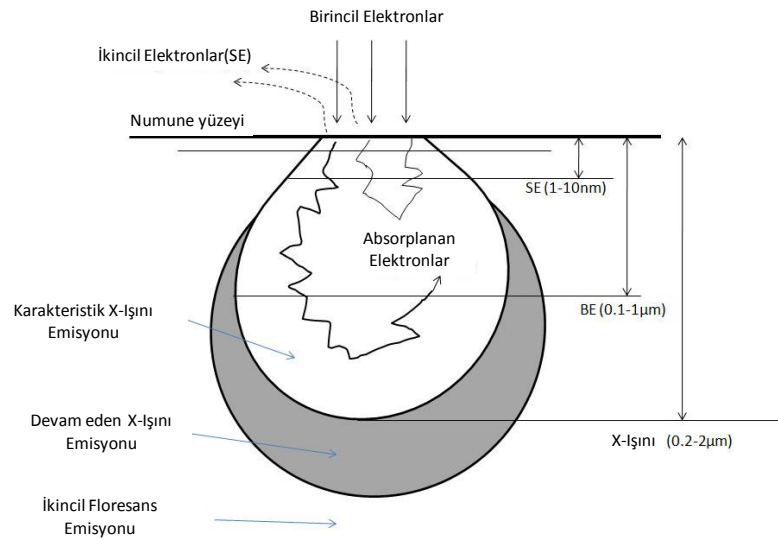
<b>Karakteristik</b>	<b>Karakterizasyon Aracı</b>
<b>Bünye kompozisyonu</b>	-İndüktif çift plazma emisyon spektroskopisi (ICP) -Yaş kimyasal analiz -Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) -X-ışını difraksiyonu (XRD) -X-ışını floresansı (XRF) -Nötron aktivasyon analizi (NAA)
<b>Safsızlık kompozisyonu/ Konsantrasyon</b>	-İndüktif çift plazma emisyon spektroskopisi (ICP) -Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)
<b>Elementel dağılım/ Bölgesel kimya</b>	-Optik mikroskop (OM) -Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) veya dalga boyu saçınımlı X-ışını spektroskopisi (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)
<b>Yüzey/ Arayüzey kimyası</b>	-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
<b>Kurutma/ Termokimyasal olaylar (bozunma ve dehidrasyon)</b>	-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]

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

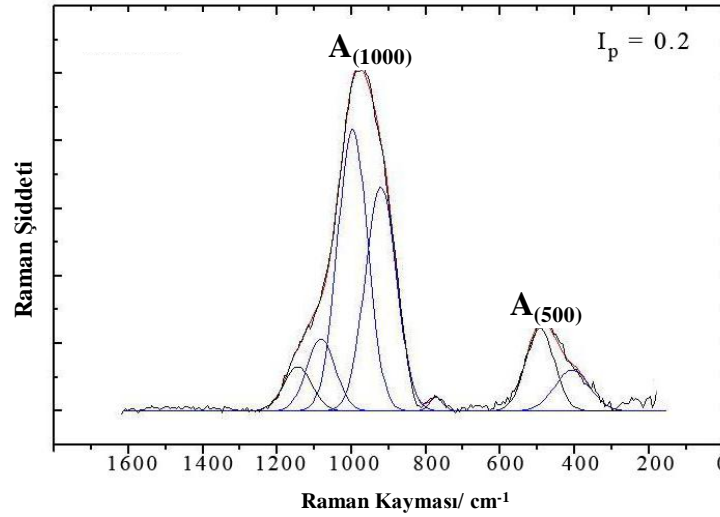


Şekil 2.1. SEM’de elektron demetinin numune ile etkileşim hacminin temsili gösterimi [15]

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 yapılırlar, 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 sırası, duvar boya, ikonlar ve nano boyutta renk verici pigmentlerin tamamı Raman spektroskopisi ile analiz edilebilir. Aynı zamanda bu analiz yöntemi ile, sıraların silikat içeren camsı malzemeler olmasından yararlanılarak sıranın pişirim sıcaklığının tahmini ilgili yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Cam yapısında bulunduğu gibi,  $\text{SiO}_4$  tetrahedraları içinde silikat ağ örgüleri vardır. Bu  $\text{SiO}_4$  tetrahedral bağları Al, Mg, Fe vb. alkali, toprak alkali iyonlarla yeniden şekillenir.  $\text{SiO}_4$  tetrahedralı çok iyi tanımlanmış bir yapıdır ve bu yapının farklı yapılanmış halleri özel titreşim karakteristikleri verir [20]. Raman spektroskopisi,  $\text{SiO}_4$  tetrahedralında 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 sırt 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 yararlanan bir diğer analiz ise Kızıl Ötesi (IR) yöntemidir. IR analizi ile bir arkeolojik seramiğin bünyesinin ve sırtının fazları, sırtı içerisindeki pigmentleri ve pişirim sıcaklığı belirlenebilir [22]. Literatürde, arkeolojik seramiklerin bünyelerinde bulunabilecek fazların absorpsiyon bantları bilinmektedir. Örneğin; volastonit;  $1085\text{ cm}^{-1}$ , kırmızı kilden gelen kaolonit  $1034\text{ cm}^{-1}$ , kuvars  $692\text{ cm}^{-1}$ , gehlenit  $647\text{ cm}^{-1}$ , hematit  $531\text{ cm}^{-1}$ , mikroklin  $466\text{ cm}^{-1}$  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<sup>-1</sup> aralığındadır. Mendolovici ve ark. [25], yaptıkları bir çalışmada IR analizinde 3628 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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 yada 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°C) yoğun bir sıvı oluşturur ve pişmiş parçaların ısıl genişmesini 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 [31]. 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 [29]. Seramik bünyelerde pişirim sırasında meydana gelebilecek genel reaksiyonlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- (1)  $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$  (dolomit) =  $\text{CaO}$  (kalsiyumoksit) +  $\text{MgO}$  (periklas) +  $2\text{CO}_2$  (700°C)
- (2)  $(\text{CaCO}_3)$  (kalsit) =  $\text{CaO}$  +  $\text{CO}_2$  (830-870°C)
- (3)  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (illit) +  $6\text{CaCO}_3$  (kalsit) =  $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (gehlenit) +  $6\text{CO}_2$  +  $2\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{K}_2\text{O}$  +  $3\text{SiO}_2$  (silika) (800°C)
- (4)  $\text{CaO}$  (kalsiyum oksit) +  $\text{SiO}_2$  (silika) =  $\text{CaSiO}_3$  (volastonit) (800°C)
- (5)  $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  (illit) +  $2\text{CaCO}_3$  (kalsit) +  $4\text{SiO}_2$  (silika) =  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (K-feldispat) +  $(2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8)$  (anortit) +  $2\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  (900°C)
- (6)  $(\text{SiO}_2)$  (kuvars) +  $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$  (dolomit) =  $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)$  (diopsit) +  $2\text{CO}$  (900°C)
- (7)  $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (gehlenit) +  $2\text{SiO}_2$  (silika) =  $\text{CaSiO}_3$  (volastonit) +  $2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$  (anortit) ( $T > 950^\circ\text{C}$ )
- (8)  $3\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  illit (muskovit) +  $2\text{SiO}_2$  =  $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (sanidin) +  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (Müllit) +  $3\text{H}_2\text{O}$  + 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 ( $\text{CaO}$ ), bünyede bulunan silika ( $\text{SiO}_2$ ) ile reaksiyona girerek  $800^\circ\text{C}$ ' de volastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) fazını (4) oluşturabilir [4]. Yapıda bozunumu tam gerçekleşmeyen dolomit ise,  $900^\circ\text{C}$ ' 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  $500-600^\circ\text{C}$ ' de kaybederken, kil minerallerinden illit ve montmorillonit, "OH" su kaybederek kararlılıklarını  $900^\circ\text{C}$ ' den sonra kaybederler [32]. Aynı zamanda,  $800^\circ\text{C}$ ' de illitin, bünyede bulunan kalsit ile reaksiyona girerek bir kalsiyum alimuna silikat fazı olan "gehlenit" fazını (3) oluşturduğu bilinmektedir [4]. Gehlenitin silika ile  $950^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu volastonit ve anortit fazları (7) oluşur [27]. İllit ve kalsit, silika ile de reaksiyona girebilir. Bu durumda (5),  $900^\circ\text{C}$ ' de potasyum feldispat (K-feldispat) ve anortit fazları oluşur [33]. Kuvars ve feldispat türleri kararlılıklarını  $1050^\circ\text{C}$ ' ye kadar koruyabilirler [34].  $1000-1100^\circ\text{C}$  gibi yüksek sıcaklıklarda ise filosilkatların tamamen kaybolup sanidin ve müllit fazlarına dönüştükleri ve bir miktar eriyik bıraktıkları (8) gözlenmiştir [33]. Ayrıca literatürde,  $1000^\circ\text{C}$ ' den daha yüksek sıcaklıklarda ise illit fazının bozunumunun, spinel ( $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve hersinit ( $\text{FeO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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

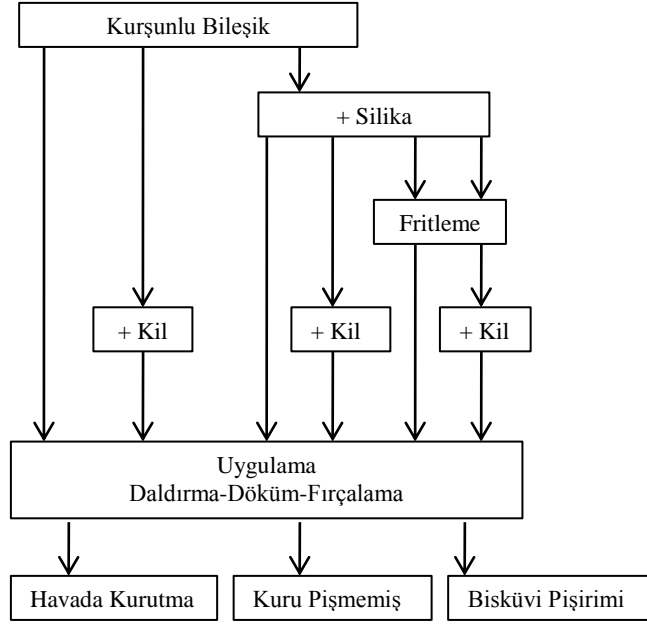
genel olarak pişirim sıcaklıkları 800-900°C olarak belirlenmiştir. İçeriğinde gehlenit ve diopsit bulunan numunelerde pişirim sıcaklığının en az 800°C olduğu, hematit fazı bulunan numunelerin ise oksidatif atmosferde pişirildikleri belirtilmiştir [35]. Ayrıca, hematitin, bünyeye kırmızımsı renk verdiği 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 (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) ve % 2-7 civarında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>, %1.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.1 Na<sub>2</sub>O, % 0.2 K<sub>2</sub>O, % 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  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarının varlığına bağlıdır. Sarı ve kahverengi arası renkler ise  $\text{Fe}^{+3}$  oksitleri ve kompleksleri ile elde edilebilir. Kobalt (Co) bazlı pigmentler ise  $\text{CoO}_4$  kompleksine bağlı olarak sıra mavi renk verirler. Mavi renk veren Co, Sn ve Ni ile birlikte bulunabilir [38].  $\text{Mn}^{+2}$  kationunun ise redüktif atmosferde kahverengi-sarı renk verdiği bilinmektedir, oksidatif atmosferde ise tüm mangan oksitlerin ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ve  $\text{MnO}$ ) bazı parçacıkları siyah renk verebilir [41].

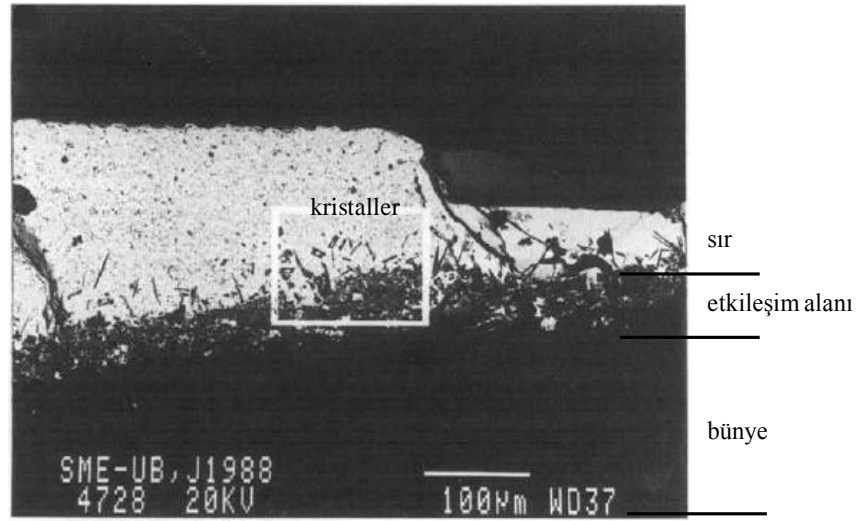
Sır yapımında kullanılan kurşun oksit fazları fırında ergimiş kurşun metalinin üzerindeki oksit tabakalarının toplanması ile elde edilebilir. Kurşunlu sırların uygulanmasında en basit yöntem, doğal kurşun oksit ( $\text{PbO}$ , litharge), kırmızı kurşun ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), beyaz kurşun ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) ya da galena ( $\text{PbS}$ ) 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  $\text{PbO}$ , %1  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) 800-1050 °C arasında  $10^4$  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]

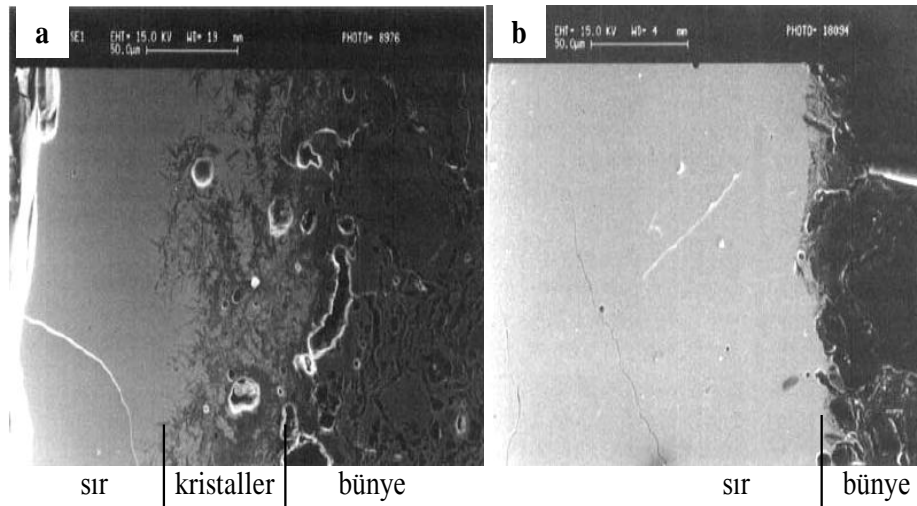
Kurşunlu bileşik sırda, tek başına kullanıldığı zaman, kurşun elementi pişirim sırasında bünyeye doğru taşınır. Böyle durumlarda, en son üründe kurşun oksit içeriği sır kompozisyonundan çıkarılırsa, kalan oksitlerin kompozisyonları bünyenin kompozisyonu ile aynı ya da çok benzer olur. Sır bileşiminde, kurşun silika ile birlikte kullanıldığında ise kurşun ve silika birlikte reaksiyona girerek pişirim sırasında sıra oluşturur ve bu sırada bünyeden bazı bileşenlerin (alüminyum, kalsiyum, demir ve alkaliler) sıra doğru taşınmaları gerçekleşir. Bu durumda sıranın 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, arayüzeyde yeni fazlar yeni morfolojik yapılar gözlenebilir. Arayüzeyde gerçekleşen bu reaksiyonlar birçok farklı parametrelere bağlıdır. Bunlardan bazıları; bünye-sır kompozisyonu, sır kalınlığı, pişirim sıcaklığı, sır viskozitesi ve üretim süreci (tek/çift pişirim) 'dir. 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 iğnemi 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 ve potasyum katyonları ( K:1.33Å, Pb:1.20Å ) feldispat kristal sisteminde birbirleri ile yer değiştirip potasyum-kurşun feldispat yapısını oluşturmuştur. Bu kristallerin oluşumlarının ergimiş fazın yavaş soğutulması ile gerçekleştiği belirtilmiştir [45].

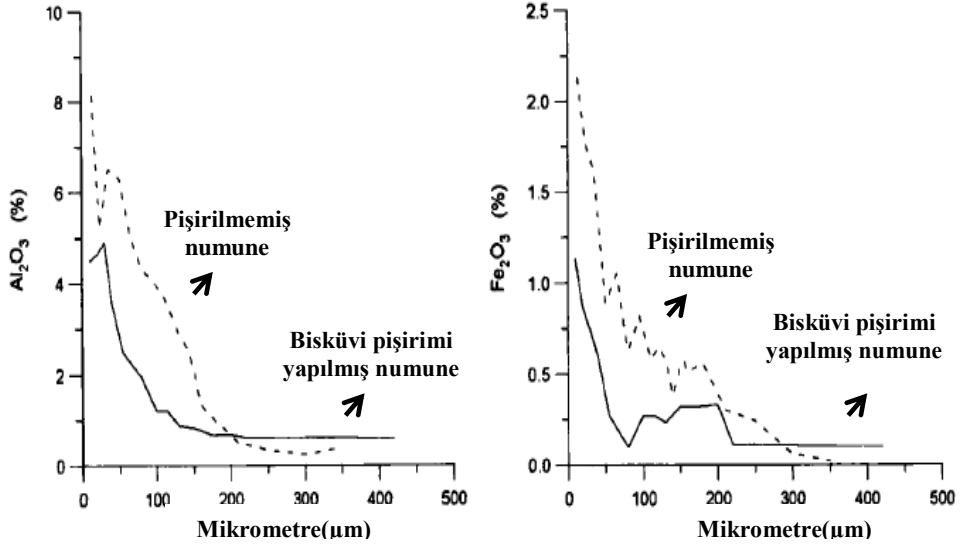


**Şekil 2.4.** İspanyada 14.yy Hispano-Moresque seramiğin yüksek kurşunlu sırası, sır-bünye ara yüzeyinde oluşun etkileşim alanı ve bu etkileşim alanındaki kristallerin SEM görüntüsü [45]

Bir başka çalışmada ise, %75 PbO ve %25 SiO<sub>2</sub> 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 ' te 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<sub>0.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>Al<sub>1.2</sub>Si<sub>2.7</sub>O<sub>8</sub>) 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 sıran pişirimi sonrası bünyeden sıra doğru (orjin=0 mikron)  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  oksitlerinin konsantrasyonlarının değişimi [42]

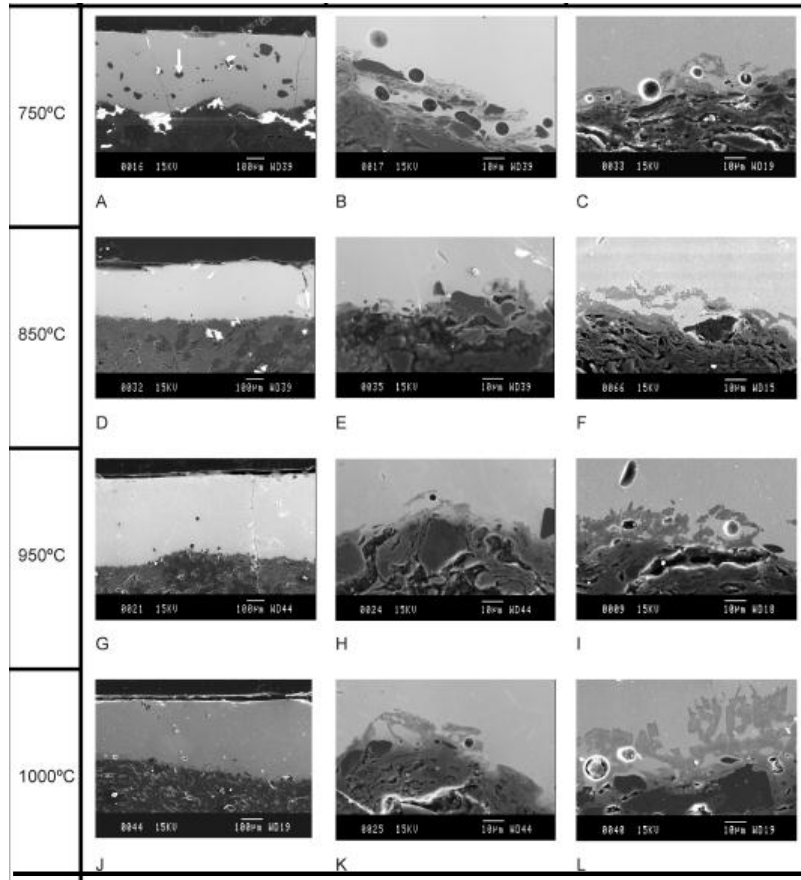
Aynı zamanda, arayüzeydeki kristallerin oluşmasına etki eden bir diğer faktörün de sıran uygulama tekniği olduğu belirtilmiştir. Pişmemiş bünyeye fırçalama tekniği ile uygulanan sır içinde, bünye oksitleri fırçalama etkisi ile (daldırma veya dökme yöntemlerine göre) daha çok çözünebilir [42]. Sır-bünye etkileşim alanını belirleyen diğer etkenler ise; kil-bünye kompozisyonu, pişirim sıcaklığı ve süresi ve soğutma hızıdır [39].

Pişirim koşullarının ve sır-bünye kompozisyonlarının sır-bünye arayüzeyi oluşumlarına etkisi J.Molera ve ark. [44], tarafından çalışılmıştır. % 75 PbO ve % 25  $SiO_2$  karışımından hazırlanan sır, kaolinitik kalkerli olmayan bünyeye uygulanıp, 600 -1000°C arasında her 50°C aralıklarla pişirilmiştir ve ardından su verme işlemi yapılmıştır. Numunelerin pişirim ardından mikroyapıları Şekil 2.7' de verilmiştir.

Su verme  
(100X)

Su verme  
(1200X)

20°C/sa  
(1200X)

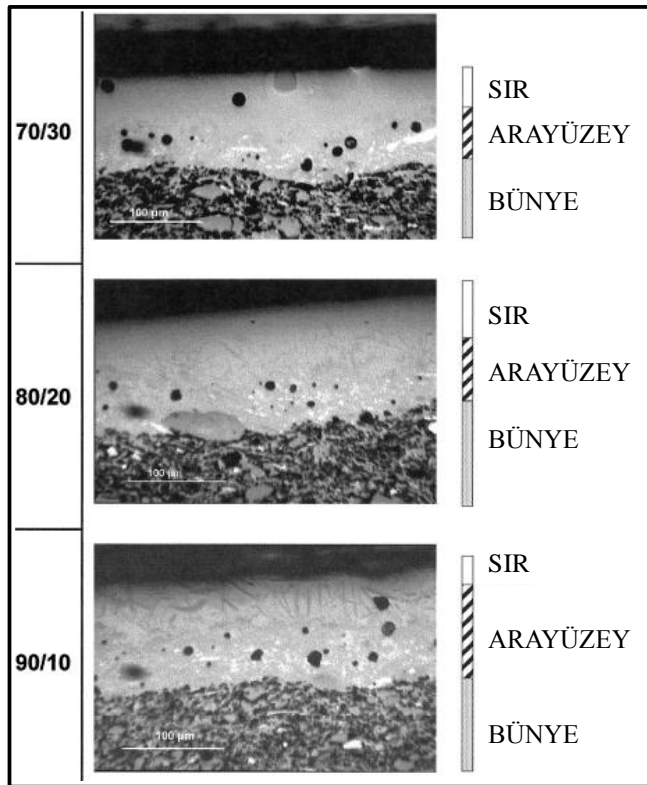


**Şekil 2.7.** 75/25 PbO/SiO<sub>2</sub> sırnın kaolinitik killi bünyeye farklı sıcaklıklarda uygulanması ardından numunelerin sır-bünye arayüzeylerinin 100X ve 1200X büyütme SEM görüntüleri, A) 750°C'de pişirilmiş ve su verme işlemi uygulanmış numune, numunenin sırında beyaz ok ile işaretlenmiş reaksiyona girmemiş kuvars taneleri [44]

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 alanının kalınlığının aynı olduğu fakat bünyeden sıra doğru elementlerin difüzyonlarının arttığı belirlenmiştir. Kurşun (Pb) konsantrasyonu ise sırnın 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)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) kristalleri olarak tanımlanmıştır. Su verilen numunelerde pişirim sıcaklığı, 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/SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub> oranının arttıkça potasyum kurşun feldispat kristallerinin arttığı gözlenmiştir [44]. Aynı zamanda, orijinal sır içerisinde bulunan Al elementinin kurşunlu sıra kararlı kıldığı, bünye ve sır arasındaki, katyonların difüzyon oranını azalttığı bilgisi eklenmiştir [44].



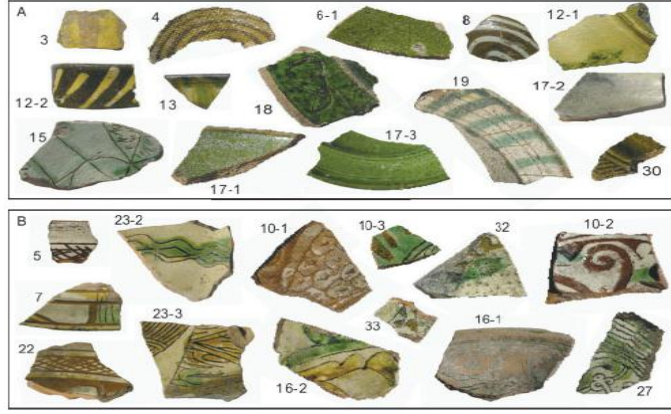
Şekil 2.8. %Ağırlıkça 70/30, 80/20 ve 90/10 PbO/SiO<sub>2</sub> karışımlarından hazırlanan sırlar illitik düşük kalkerli bünyelere uygulanmış sır ve arayüzey mikroyapıları [44]

Bu çalışmada son olarak kil yapısının sır-bünye arayüzeyine ve Pb-feldispat kristallerinin oluşumlarına etkisi incelenmiştir. İllitik killerde kalın bir arayüzey görülürken, kaolinitik killerde ince bir arayüzey gözlenmiştir. Bu durum “K” elementi içeren illitik killerin feldispat kristallerinin oluşumuna daha çok katkı sağlaması ile ilgilidir. Fakat, Pb-feldispat kristalleri her iki durumda da oluşabilmiştir. Kalkerli killerde ise; Ca katyonları sır içerisinde kalsiyumca zengin piroksen fazları oluşturmuştur, bu fazların arayüzey gelişimine bir katkı sağlamadığı ve düz bir sır bünye arayüzeyinin olduğu gözlenmiştir.

#### 2.4. Konu ile İlgili Diğer Çalışmalar

Charalambous ve ark. [38], tarafından Kıbrıs kazılarında bulunmuş, 12-15. yüzyıllara ait Bizans sırlı seramiklerinin mikro-XRF, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-Işını Difraktometresi (XRD) yöntemleri ile analizleri yapılmıştır. Mikro-XRF sonuçlarına göre numunelerin bünyelerinde, % ağırlıkça 44.67-61 SiO<sub>2</sub>, 0.48-3.47 K<sub>2</sub>O, 3.01-24.63 CaO, 0.72-2.23 TiO<sub>2</sub>, 0.83-12.83 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.07-0.27 MnO oksitlerine ve ppm seviyelerinde Cr, Ni, Cu ve Zn elementlerine, sırlarında ise % ağırlıkça 49.2-57.79 SiO<sub>2</sub>, 0.3-1.2 K<sub>2</sub>O, 0.38-11.89 CaO, 0.18-0.4 TiO<sub>2</sub>, 0.34- 3.06 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21.31-28.09 PbO ve 0-0.28 SnO<sub>2</sub> oksitlerine ve ppm seviyelerinde Ni, Cr, Cu ve Zn elementlerine rastlanmıştır. Bünyelerin XRD sonuçlarına göre tüm numunelerde kuvars ve plajiolklas fazlarına rastlanmış, bazı numunelerde kalsit, hematit, gehlenit, diopsit fazlarına da rastlanmıştır. Yüksek miktarda anortit içeren numune yüksek sıcaklık numunesi olarak, yüksek miktarda kalsit ve hiç diopsit içermeyen numuneler ise düşük sıcaklık numuneleri olarak tanımlanmıştır. Mavi renkli sıra sahip numunelerin sırlarının SEM mikroyapı analizlerinde; “Sn” parçacıkları görüntülenmiştir ve numune sırlarının Bizans Dönemi yüksek kurşunlu sır karakteristiği ile uyuştukları belirtilmiştir. Sukarova ve ark. [18], tarafından yapılan bir çalışmada 12.-15.yüzyıllara ait Makedonya topraklarında bulunan graffito dekorasyonlu sırlı seramiklerin sır ve astar bölgeleri mikro Raman tekniği ile incelenmiştir. Numunelerin graffito dekorasyonlu astarlarının plajiolklas fazlarından oluştuğu belirtilmiştir. Numunelerde genel olarak iki farklı tip sır olduğu gözlenmiştir,

kurşunca zengin sırların (~%50 PbO) 700°C 'den daha düşük sıcaklıklarda pişirildikleri, orta derecede kurşun içeren (~%30 PbO) sırların yaklaşık 800 °C' de pişirildikleri belirlenmiştir. Sır içindeki renk verici pigmentler, metal oksitlerin cam matris içinde çözünmesine bağlı olabileceğinden mikro Raman tekniği ile belirlenememiştir [46]. Tanevska ve ark. [20], tarafından Bizans dönemi ortaçağ sırlı seramikleri ile ilgili bir çalışmada mikro Raman ve SEM-EDX analiz yöntemleri kullanılmıştır. Numunelerin bünyelerinin mikro Raman analizine göre, tüm numunelerde kuvars, demir mineralleri (hematit, magnetit) ve en az bir TiO<sub>2</sub> polimorflarına ( anataz, rutil, brokit) rastlanmış, çoğu numunede ise maghemit fazı bulunmuştur. Üç farklı feldispat fazları; albit, sanidin ve mikroklin ayrı ayrı tespit edilebilmiştir. Numunelerin bazılarında gözlenen diğer fazlar ise; kalsit, apatit, diopsit, enstantin, forsterit, ve andradit 'tir. Numunelerin astarlarında sadece kuvars ve feldispat fazları gözlenmiştir. Numunelerin sırlarından elde edilen polimerizasyon indeksi hesaplarına göre, çoğu numunenin sırnın 700°C altında ve sadece iki numunenin sırnın yaklaşık 800°C' de pişirildiği belirlenmiştir. Bu sonuçların, daha önce Türkiye' den alınan 6.-15.yy Bizans Dönemi seramiklerinin analiz sonuçları ile uyduğu vurgulanmıştır. SEM-EDX analizi sonuçlarına göre 700°C' nin altında pişirildiği düşünülen sırlarda % 47.5-51.5 aralığında PbO, 800°C 'de pişirildiği düşünülen iki sırda % 37.1 ve % 37.9 PbO bulunmuştur. Mavi renkli sırda renk verici pigment olarak Fe, Co, Ni ve Cr elementlerine, yeşil renkli sırda Cu elementine rastlanmıştır. Bizans ve Osmanlı ortaçağ seramiklerinin karşılaştırılması ise Raskovska ve ark. [22], tarafından yapılmış ve bu çalışmada 2007 Üsküp Kalesi kazılarında ortaçağa ait 27 adet seramik parçası incelenmiştir. Bunlardan 14 adet numunenin 13-14.yy Bizans dönemine ait olduğu kalanın ise 17-19. yüzyıllara ait Osmanlı seramiği olduğu belirtilmiştir. Numuneler Raman ve Kızıl ötesi(IR) spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Çalışmada incelenen numune fotoğrafları Şekil 2.9' da verilmiştir, tüm numunelerde graffito işlemleri görülmektedir. Numunelerin bünyelerinin IR analizi sonuçlarına göre, Bizans numunelerinin bir numune hariç kalan tamamının 700-800 °C arasında (tek bir numune, 800-900 °C), ve tüm Osmanlı dönemi numunelerinin 800-900 °C arasında pişirildikleri belirlenmiştir.

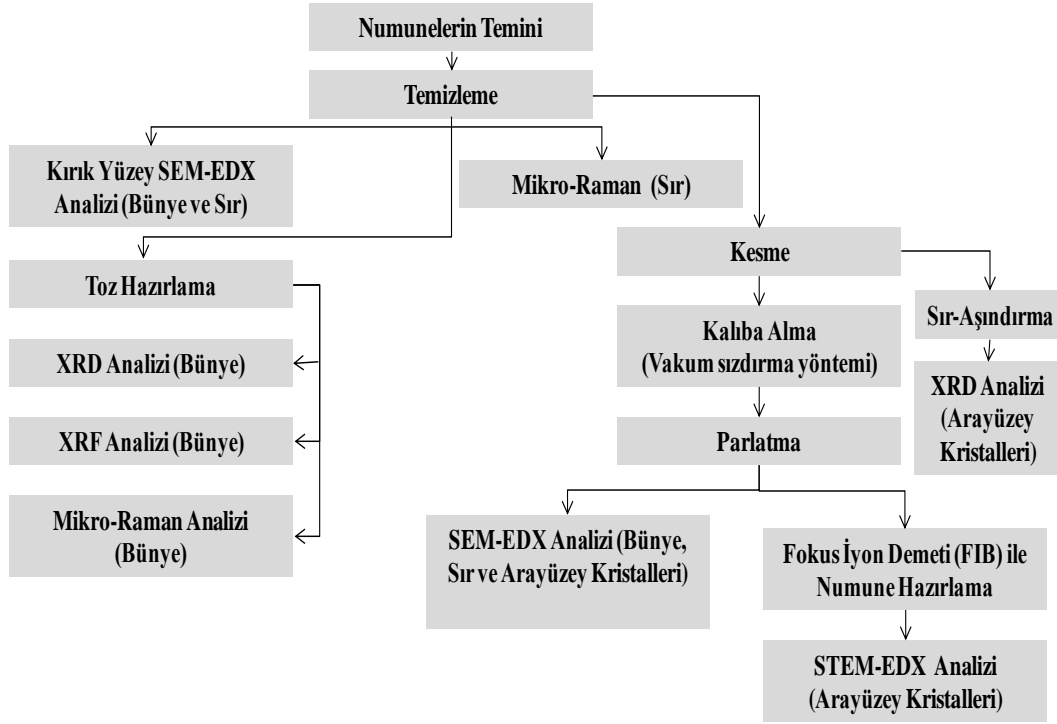


**Şekil 2.9.** 2007 Üsküp Kalesi kazılarında ortaçağa ait 27 adet seramik parçası fotoğrafı [22]

Sıra uygulanan Raman analizi ile sırnın beyaz bölgelerinde kuvars, feldispat ve anataz, kahverengi bölgelerinden hematit ile birlikte, magnetit veya maghemit, rutil, öjit bulunmuştur. Yeşil ve sarı renkli bölgelerden genel olarak bir pigment bulunamamıştır, sadece bir numunede sarı rengin  $\text{CrO}_4$  içerikli bileşikten geldiği belirlenmiştir. Raman ile numunelerin bünyelerinde 25 farklı mineral gözlenmiştir. Bizans ve Osmanlı dönemi numunelerinin ortak fazları; kuvars, hematit, magnetit, kalsit, anataz, rutil, albit, mikroklin, grafit, siyah karbon ve apatit' tir. Sadece Osmanlı numunelerinde gözlemlenen fazlar spessartin, diopsit, siderit ve dolomit, sadece Bizans numunelerinde gözlemlenen fazlar flogopit, epidot, barit, öjit, olivin, fayalit ve sphalerit olarak belirlenmiştir, farklı zaman ve kültürlerle rağmen Bizans ve Osmanlı dönemi seramikleri arasında üretim teknolojisi açısından belirgin bir fark bulunamadığı rapor edilmiştir [22]. Demirci ve ark. [47], tarafından yapılan önemli bir başka çalışmada Efes kazılarında elde edilmiş, sırlı, graffito işlemeli Bizans dönemi seramikleri karakterize edilmiştir. Tüm numunelerde sır-bünye arasında astar tabakasına rastlanmıştır, numune bünyelerinin hammaddelerinin illitik kil ve kuvars karışımından hazırlandığı, sırların ise yüksek kurşunlu sır kompozisyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Sırda sarı, bal ve kahverengi bölgelerde “Fe” elementinin varlığı, yeşil bölgelerde ise “Fe” ile birlikte “Cu” elementlerinin varlıkları gözlenmiştir.

### 3. YÖNTEM

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



Şekil 3.1. Numunelerin Karakterizasyon Çalışmalarının Akım Şeması

#### 3.1. Numunelerin Belirlenmesi ve Temizlenmesi

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

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

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-ışını 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/Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> karışımı ile platin krozeler içerisinde ergitilerek hazırlanmıştır.

### 3.4. X-ışını Difraksiyon (XRD) Analizi

Bünyeden alınmış toz numunelerin mineraloji ve faz bileşiminin belirlenmesi amacı ile Rigaku marka Rint 2200 model X-ışını difraksiyon cihazı kullanılmıştır. Bünyelerin 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 $\alpha$  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

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. Ayasuluk Hamam III. Projesi kazılarında elde edilen ve sayıca diğer gruba göre fazla olan numune grubunun (53 adet) tamamının, numuneler hakkında genel bir bilgi edinilmesi açısından öncelikli olarak kırık yüzey SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Daha sonra bu grup içerisinde belirli numuneler seçilerek, seçilen numunelerin parlatılmış yüzeylerden SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Sayıca az olan İzmir Efes Müzesinden alınan numunelerin (15 adet) ise sadece parlatılmış yüzeylerden analizleri gerçekleştirilmiştir. 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.

Tüm kırık yüzey ve parlatılmış yüzey 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. Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (STEM-EDX) Analizleri**

Ayasuluk Hamam III Projesi numune grubuna ait temsili bir numuneden, sırtın ve sır-bünye arayüzeyinde oluşmuş kristallerin kompozisyonunun belirlenmesi için analizler; 200 kV' da, Geçirimli Elektron Mikroskobuna bağlı (TEM-JEOL 2100F) Enerji Filtresi (GIF TRIDEM), Paralel Elektron Enerji Kaybı Spektrometresi (PEELS), Yüksek Açılı Anüler Karanlık Alan Tarama Geçirimli Elektron Mikroskobu Detektörü (STEM-HAADF) ve EDX (JEOL JED-2300T) Spektrometresi ile yapılmıştır. STEM-EDX analizi için numune hazırlama yöntemi olarak; Fokus İyon Demeti (FIB) tekniği seçilmiştir.

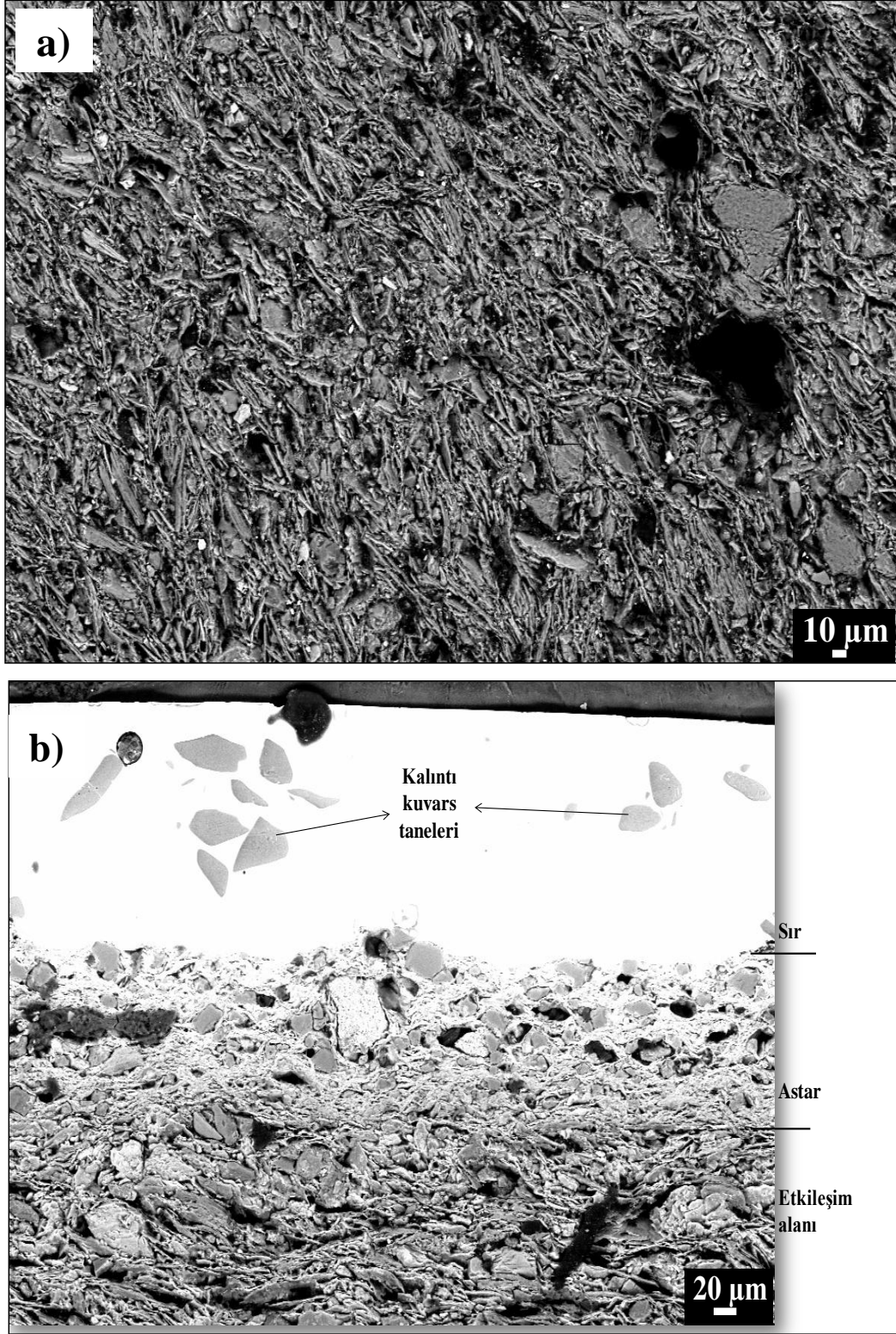
### **3.7. Mikro - Raman Analizi**

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  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde 10-20 kez taranması sonucunda elde edilmiştir. Çözünürlük değeri 3  $\text{cm}^{-1}$ , 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 $\mu\text{m}^2$  alana uygulanmış, her bir spektrum 6-7  $\mu\text{m}$ ' de bir kaydedilmiştir.

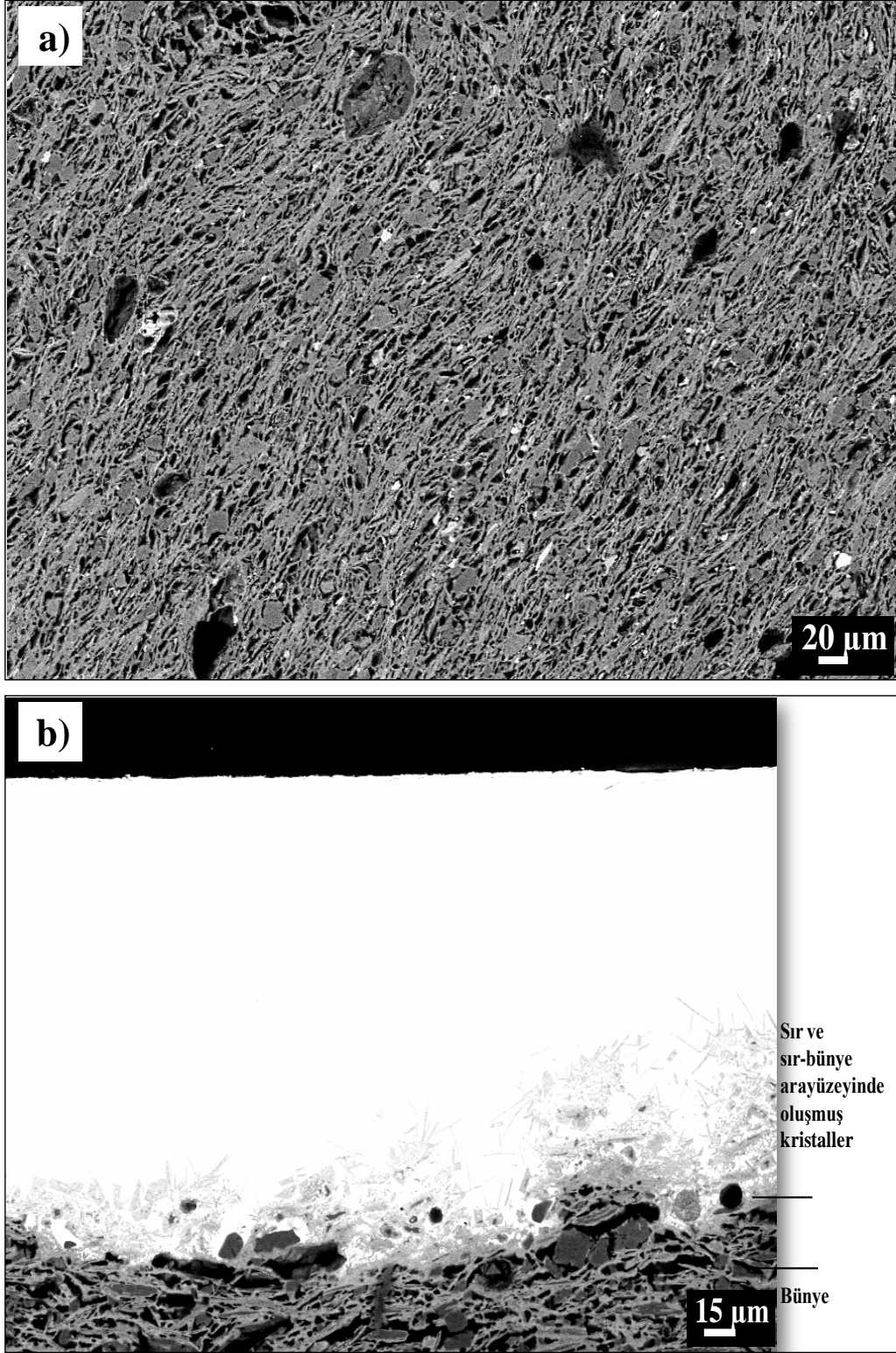
## 4. SONUÇLAR

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

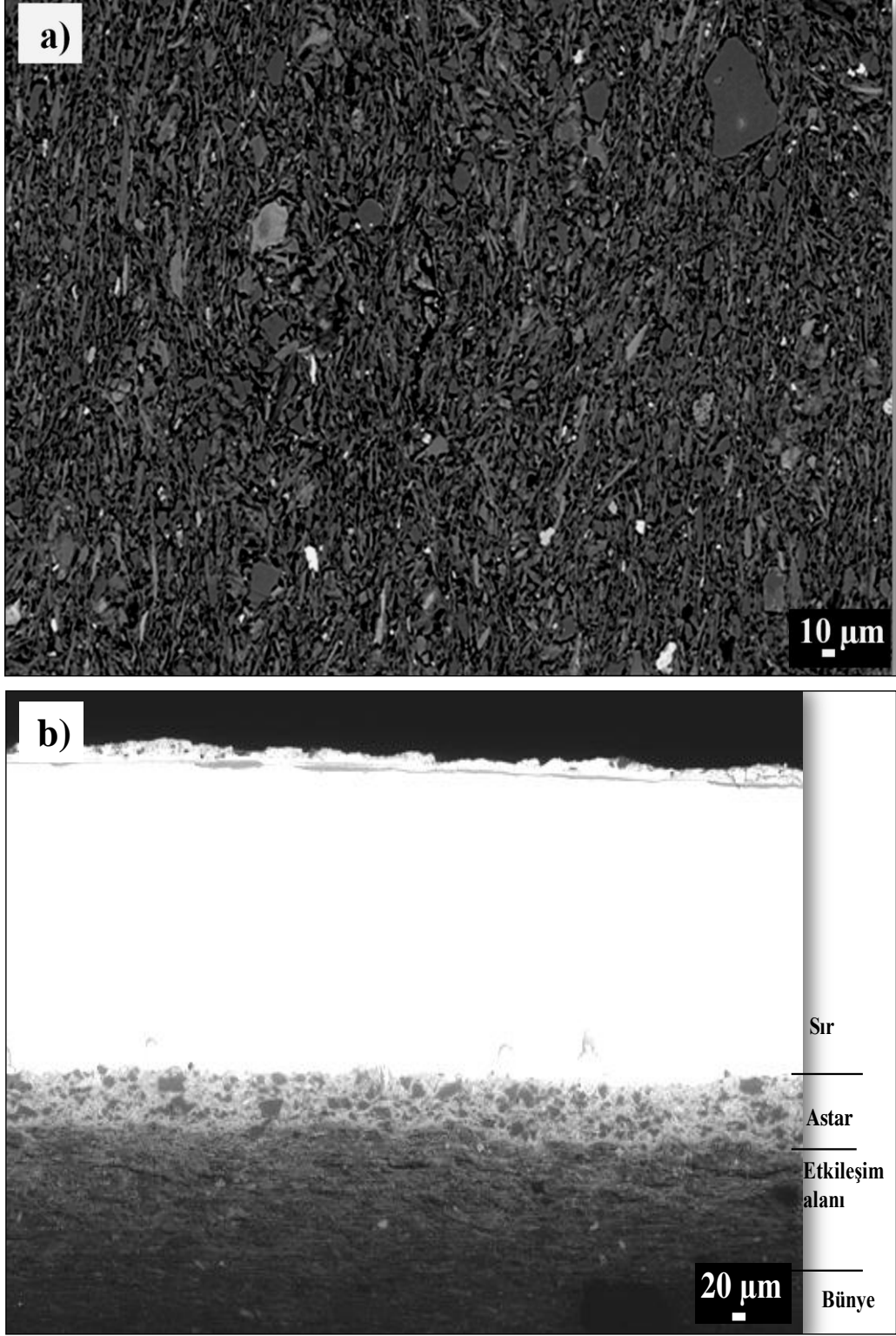
Ayasuluk Hamam III projesi- İsa Bey Hamam kazısı numunelerinin diğer İzmir-Efes Müzesi numunelerine göre sayıca fazla olması ve bu grup içinde çoğu numunenin miktarının SEM analizi için numune hazırlama ve XRD, XRF gibi analizler için toz hazırlama işlemleri için yetersiz olduğundan, bu gruptaki tüm numuneler hakkında bilgi edinmek amacı ile tüm numunelerin bünyelerinin tahribatsız kırık yüzeylerden SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Daha sonra bu gruptan bazı numuneler, SEM analizi için kalıba alınarak parlatılmıştır. İzmir Efes Müzesi numunelerinin ise tamamının SEM-EDX analizleri parlatılmış yüzeylerden yapılmıştır. Çalışmada incelenen kazı alanı numunelerinin parlatılmış yüzeylerinden alınan bünye ve sır-bünye kesitlerine ait genel geri yansımali elektron (BSE) görüntüleri Şekil 4.1 - 4.16' da, İzmir Efes Müzesi grubu numunelerinin parlatılmış yüzeylerinden alınan bünye ve sır-bünye kesitlerine ait genel (BSE) görüntüleri Şekil 4.17 - 4.31.'de verilmiştir. Ayasuluk Hamam III Projesi- İsa Bey Hamam kazısı numunelerinin bünyelerine ait kırık yüzey SEM-EDX analiz sonuçları Çizelge 4.1 'de verilmiştir. Numunelerin, parlatılmış yüzeylerine uygulanan; bünye ve sırlarına ait SEM-EDX analizi sonuçları ise Çizelge 4.2 - 4.5' te verilmiştir.



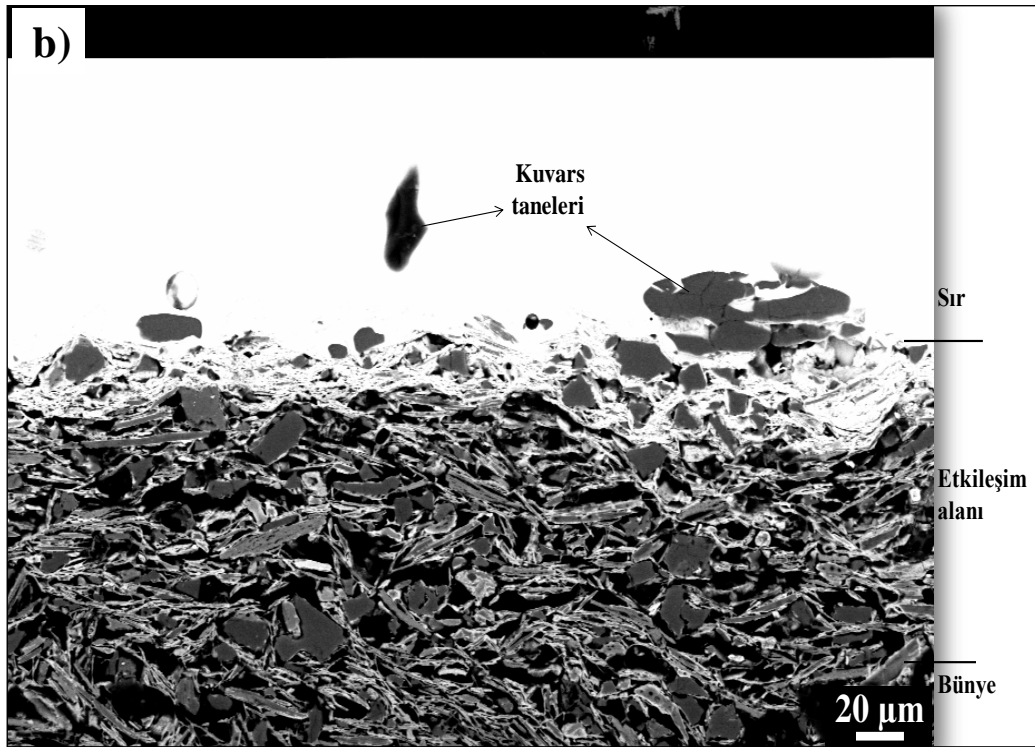
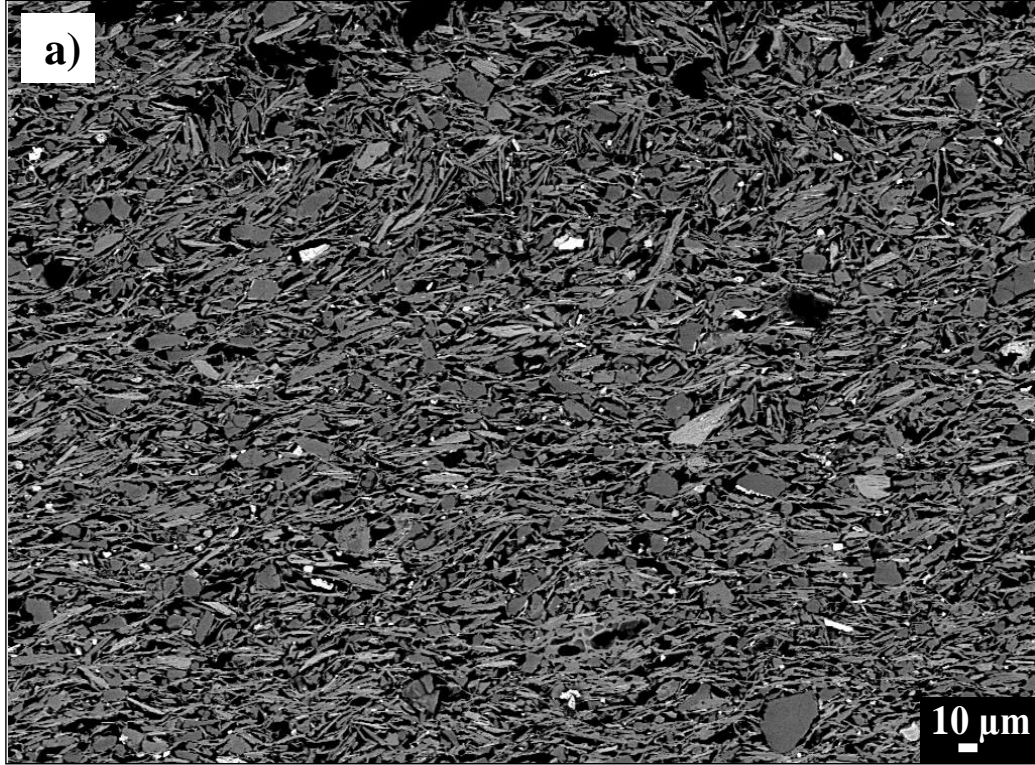
Şekil 4.1. K7 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



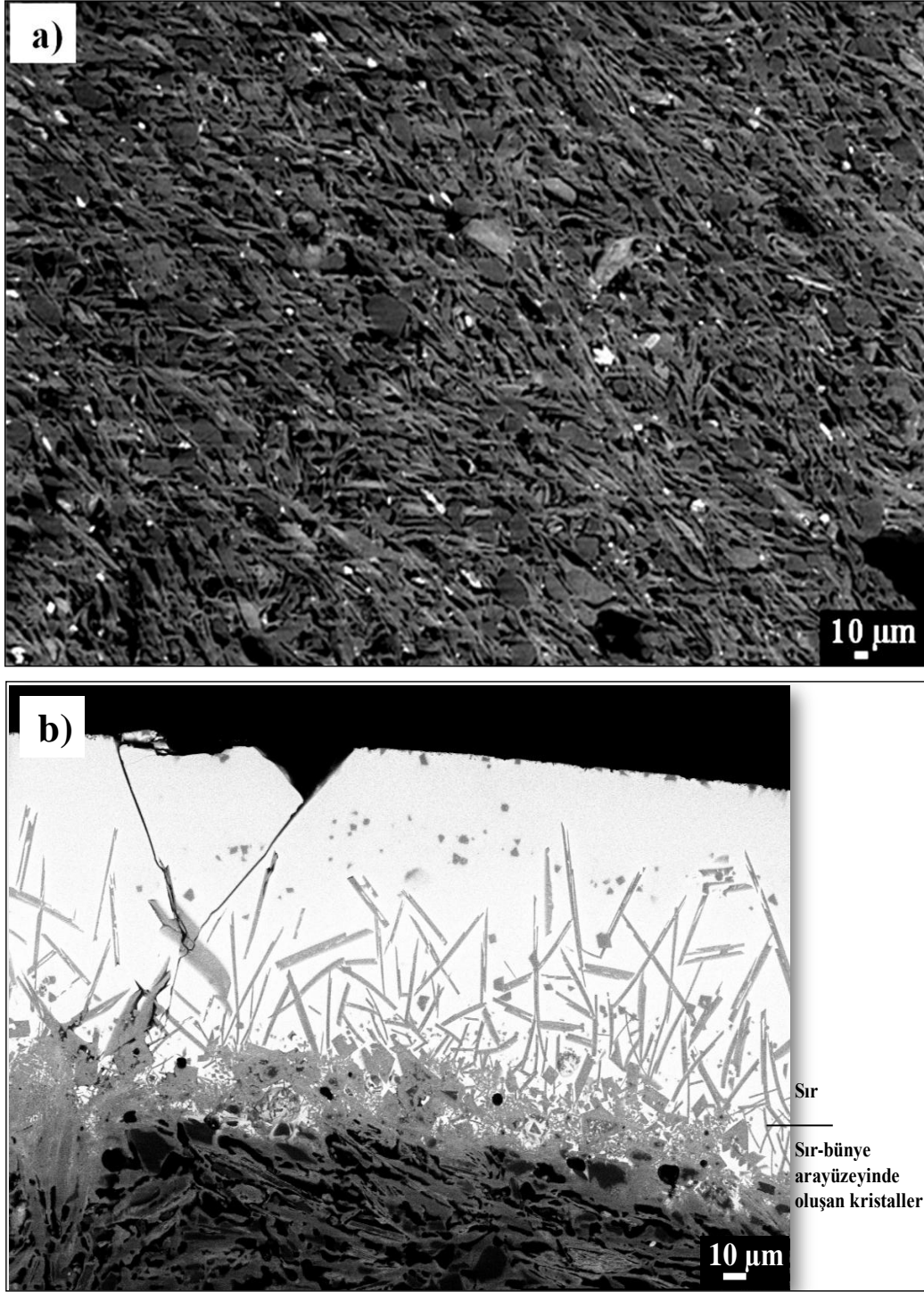
Şekil 4.2. K12 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



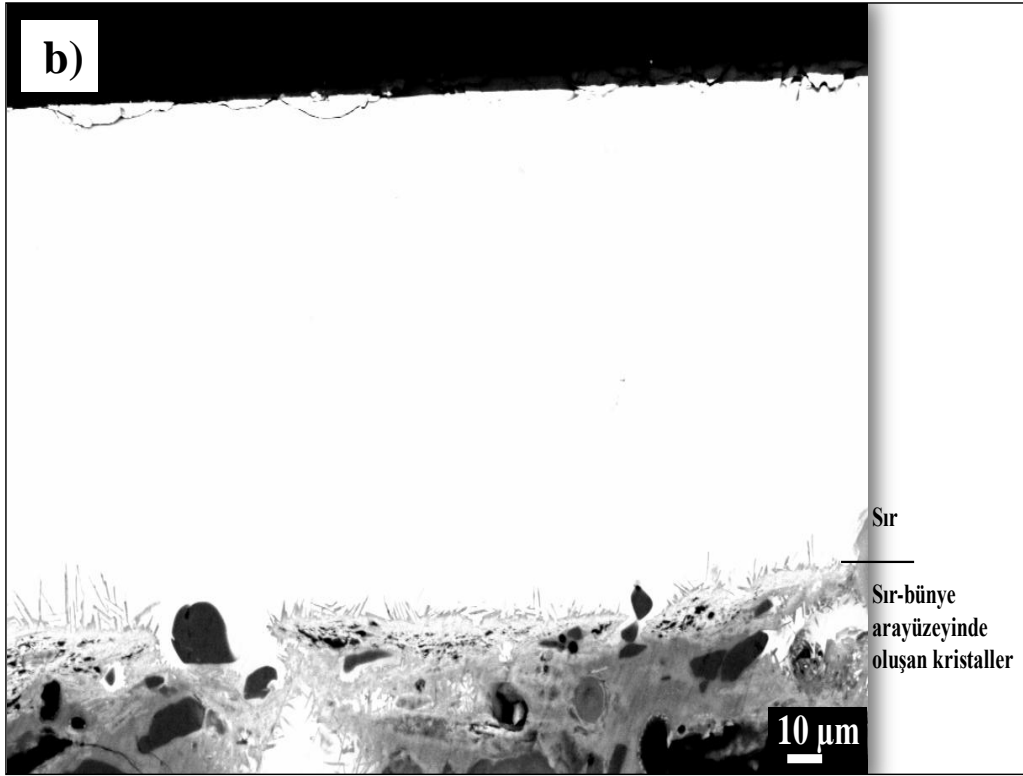
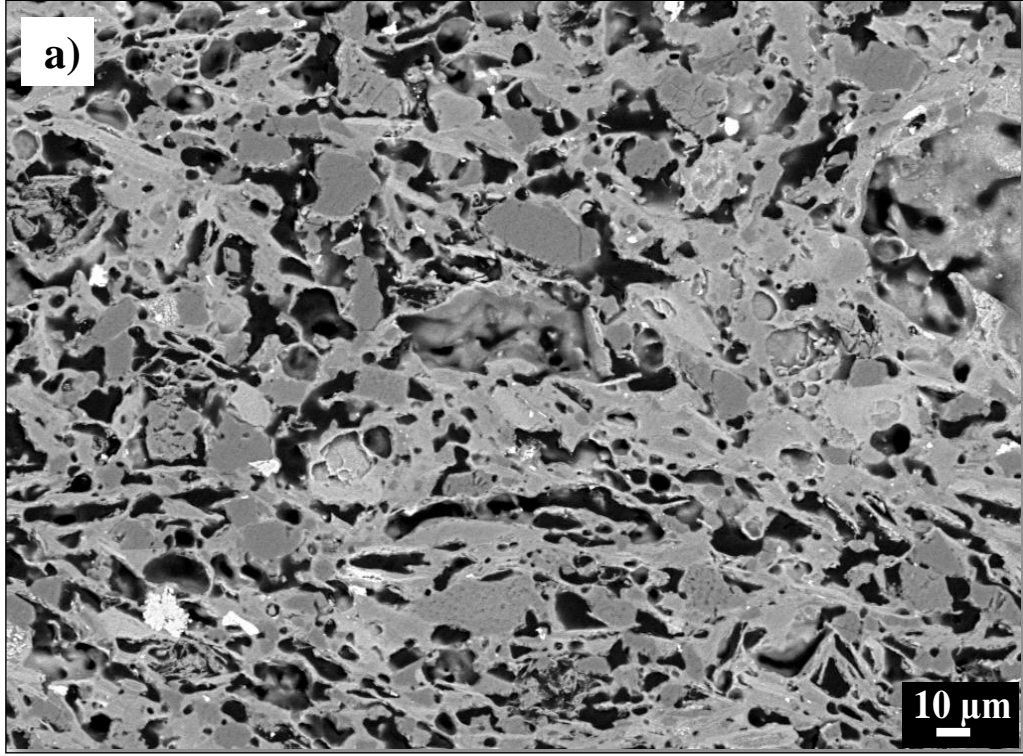
Şekil 4.3. K16 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



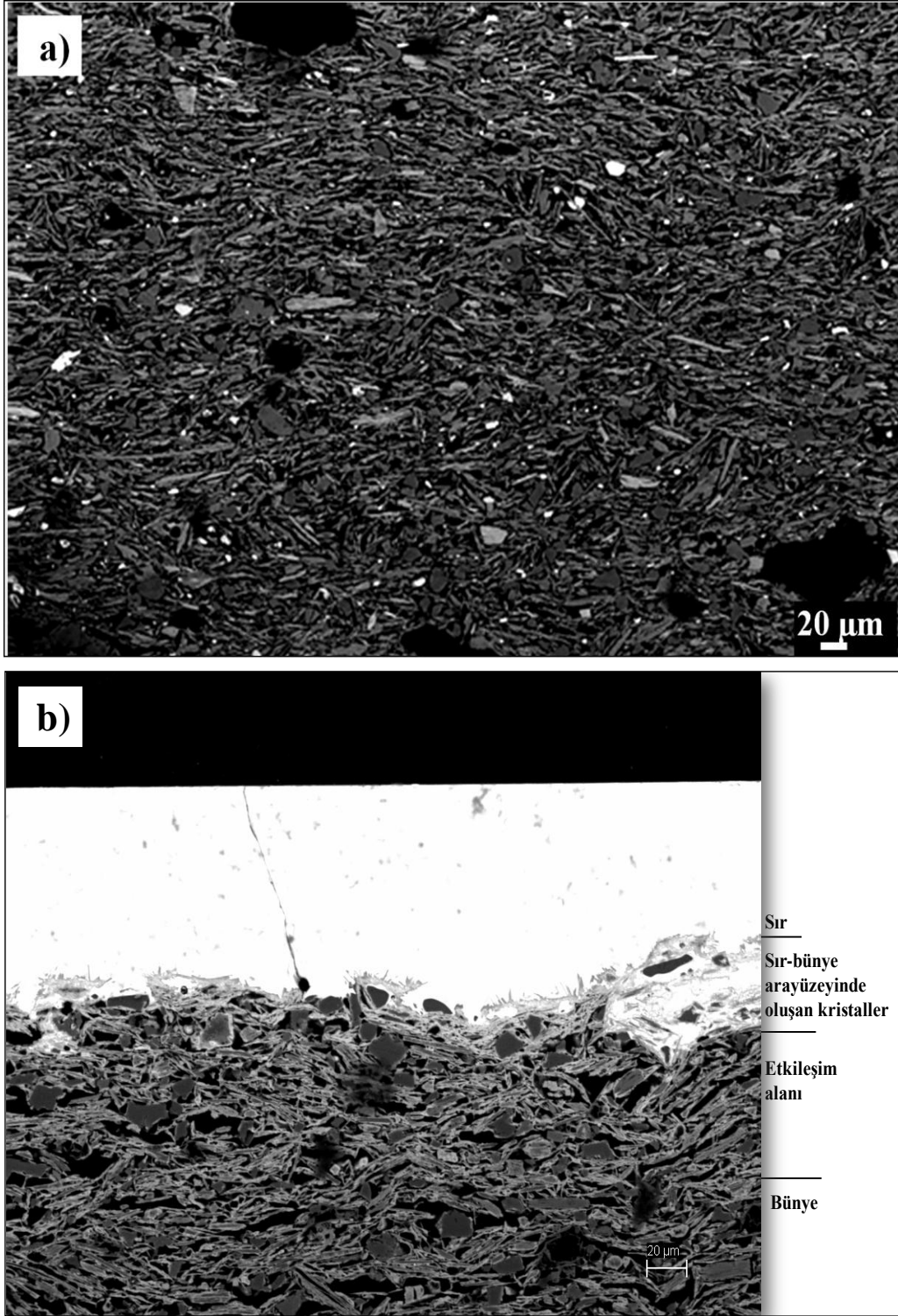
Şekil 4.4. K30 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



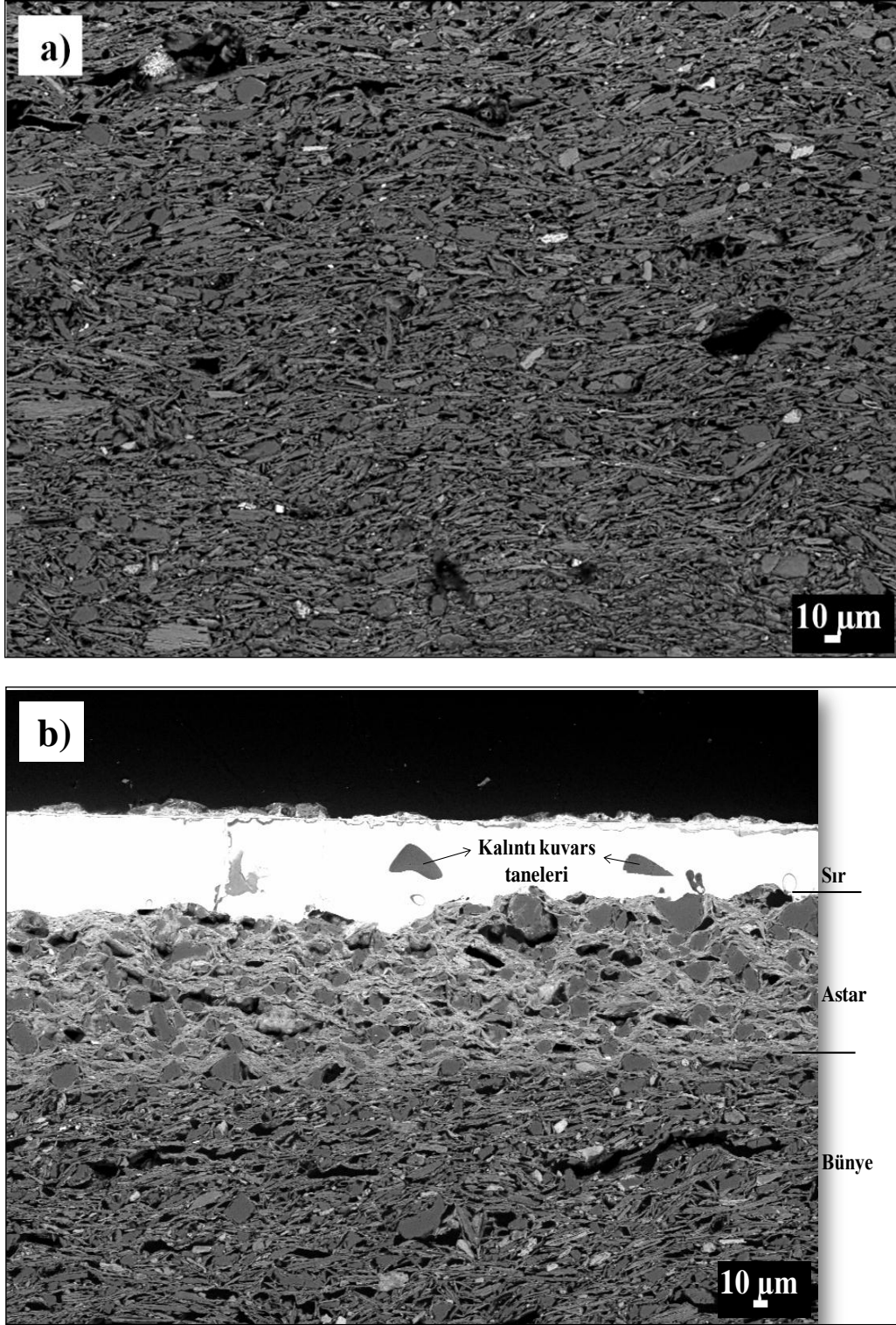
Şekil 4.5. K35 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



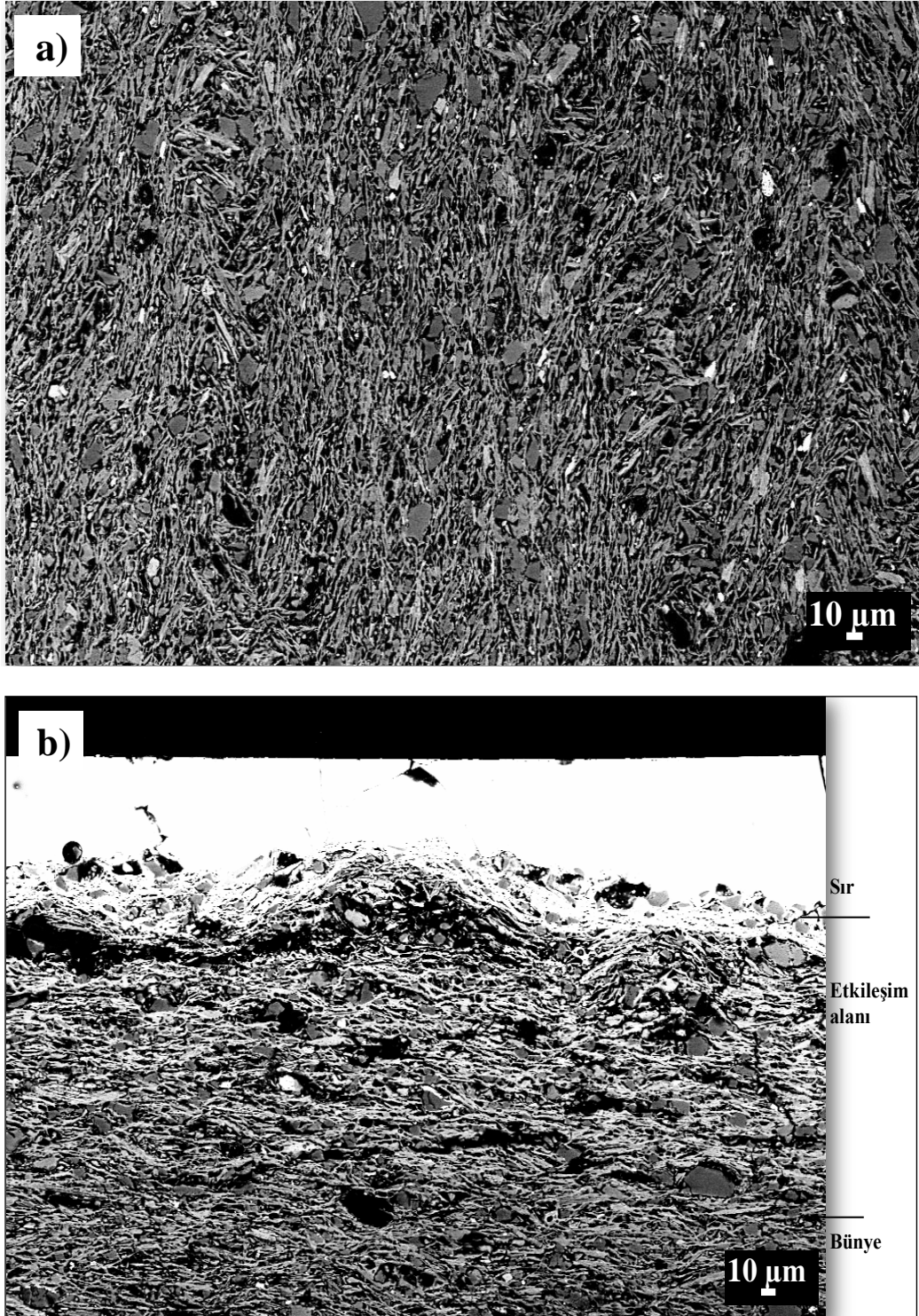
Şekil 4.6. K36 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



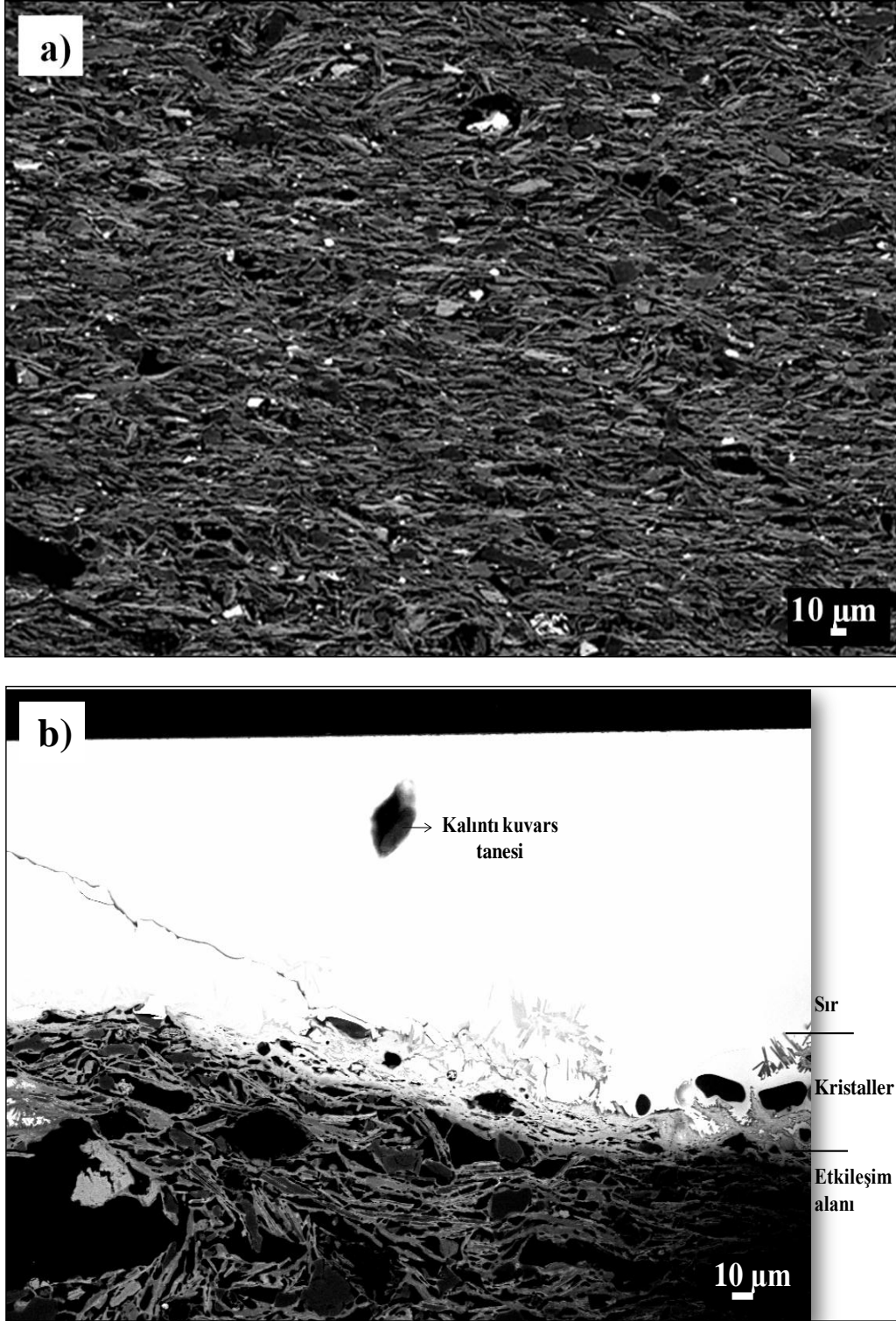
Şekil 4.7. K40 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



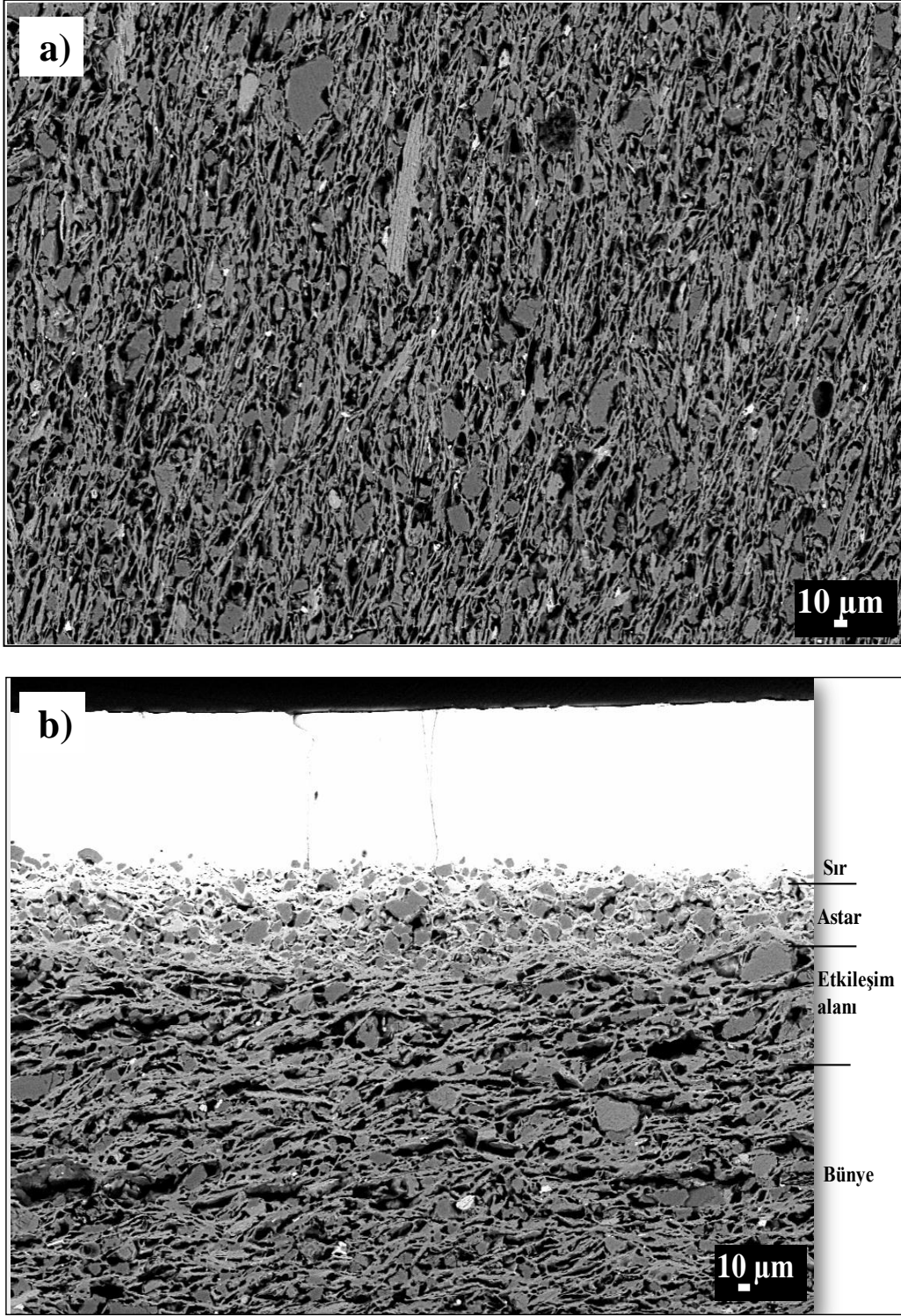
Şekil 4.8. K42 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



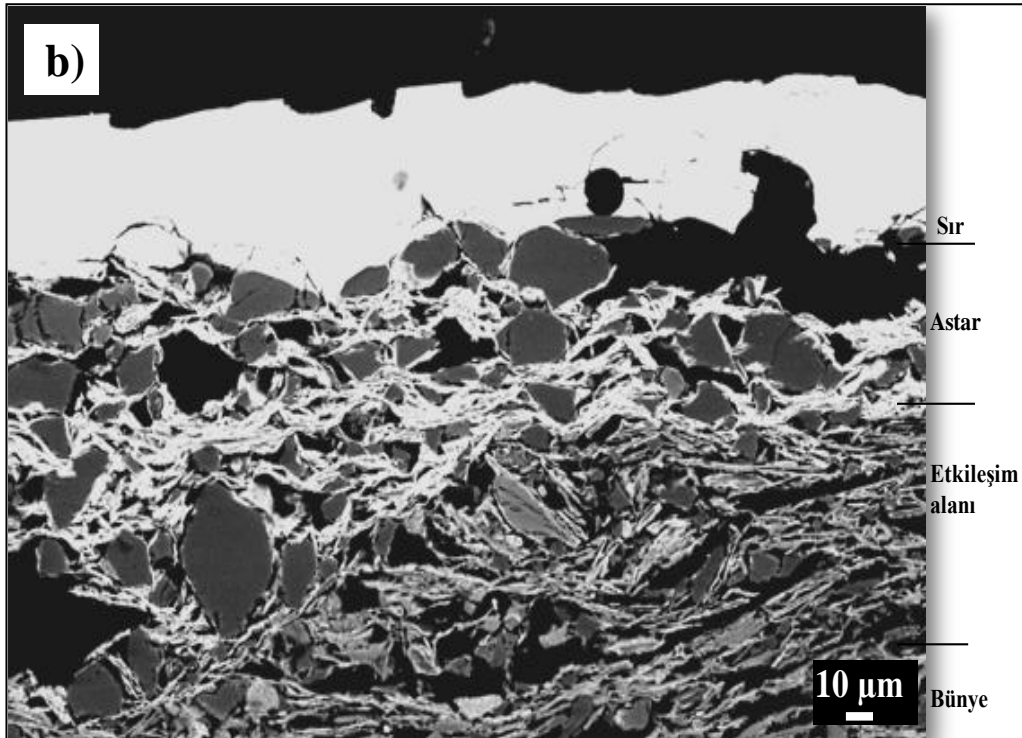
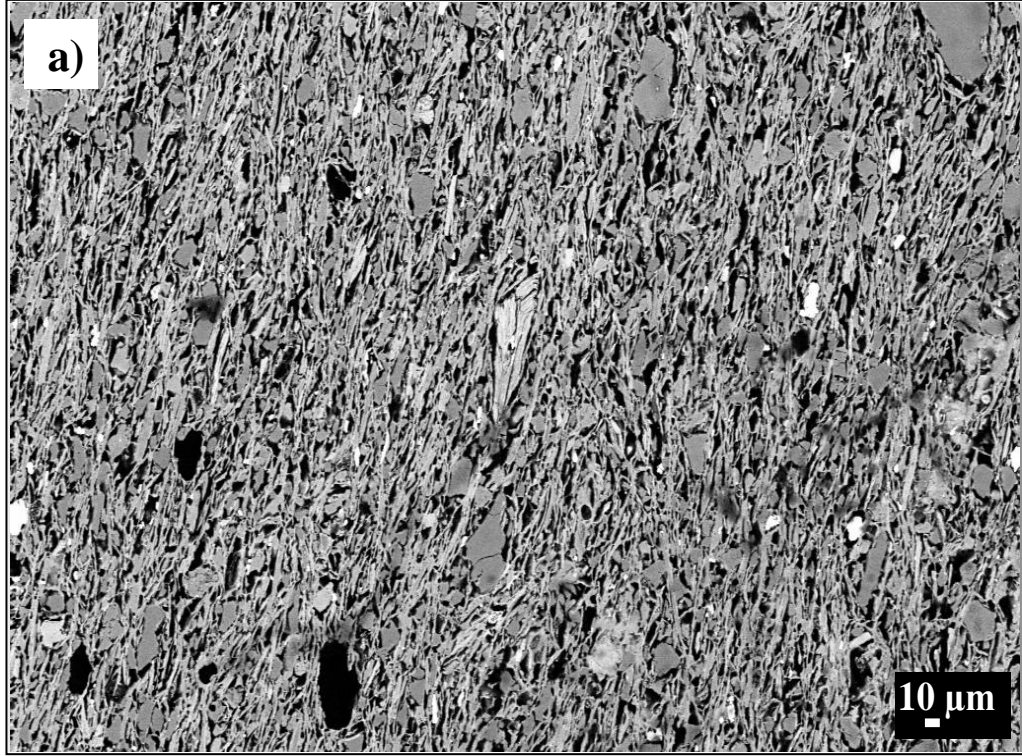
Şekil 4.9. K46 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



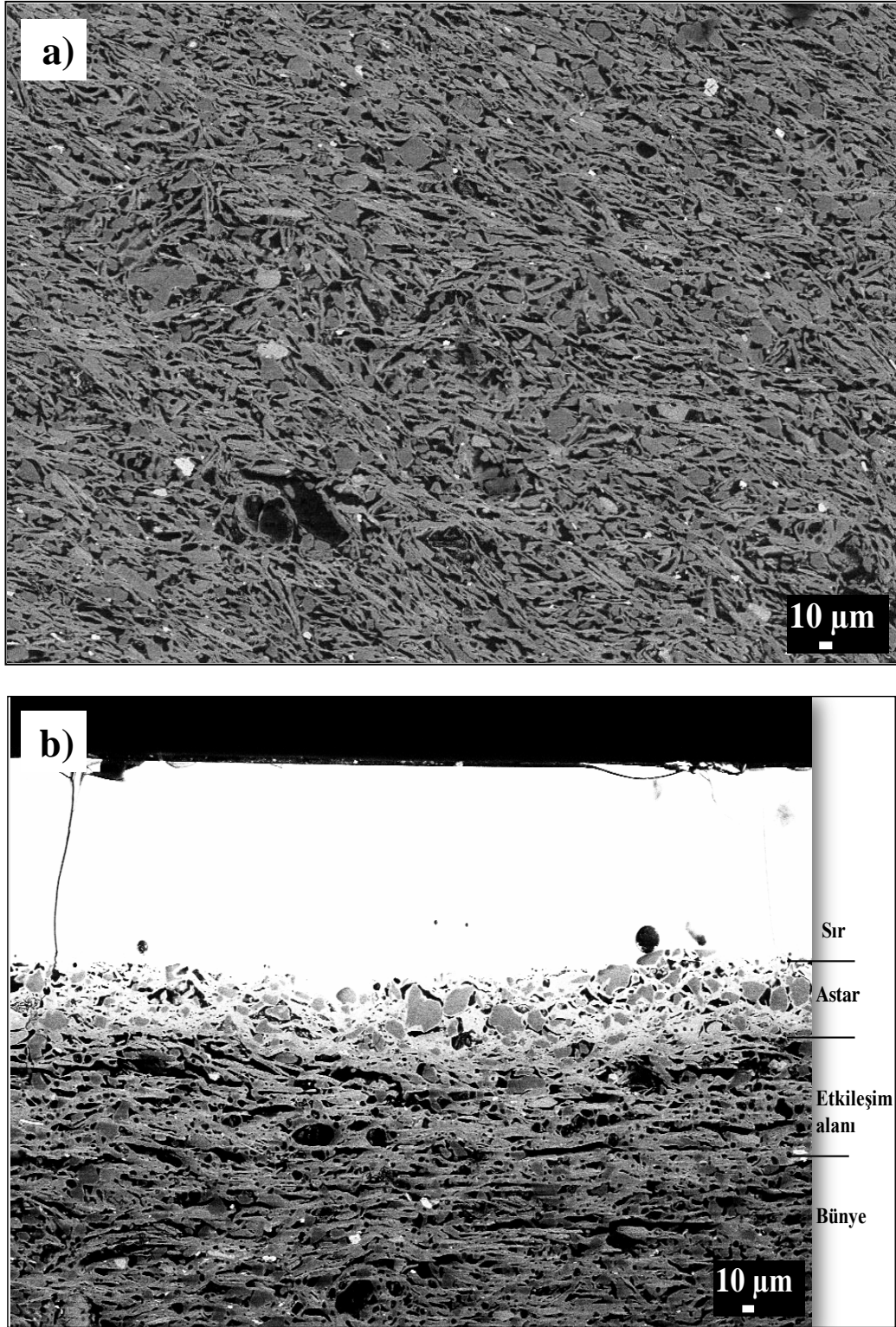
Şekil 4.10. K50 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



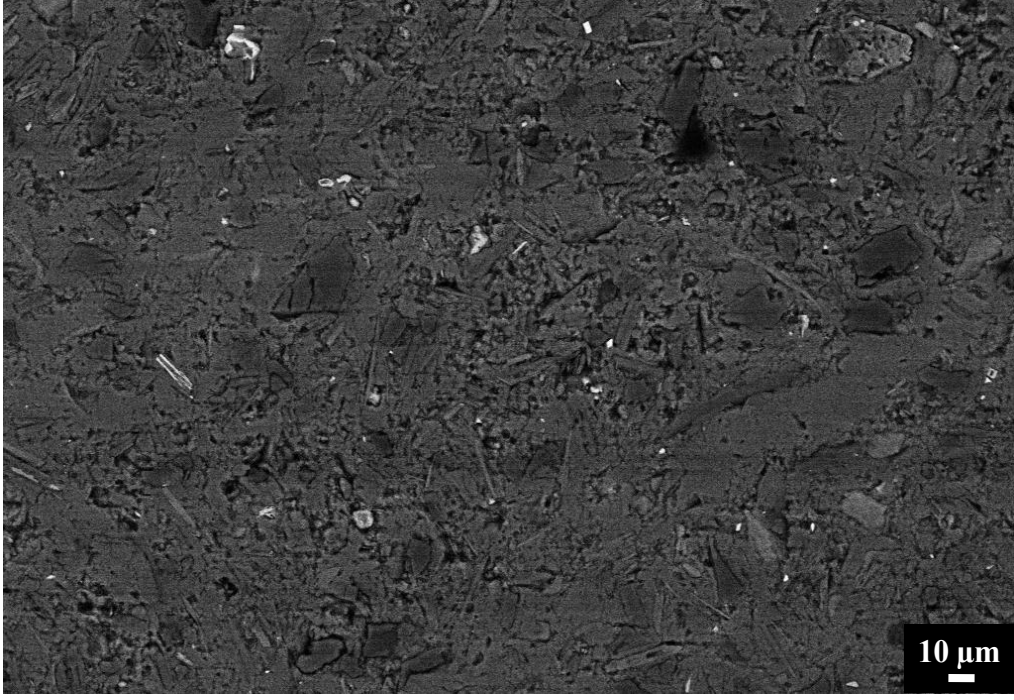
Şekil 4.11. K55 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



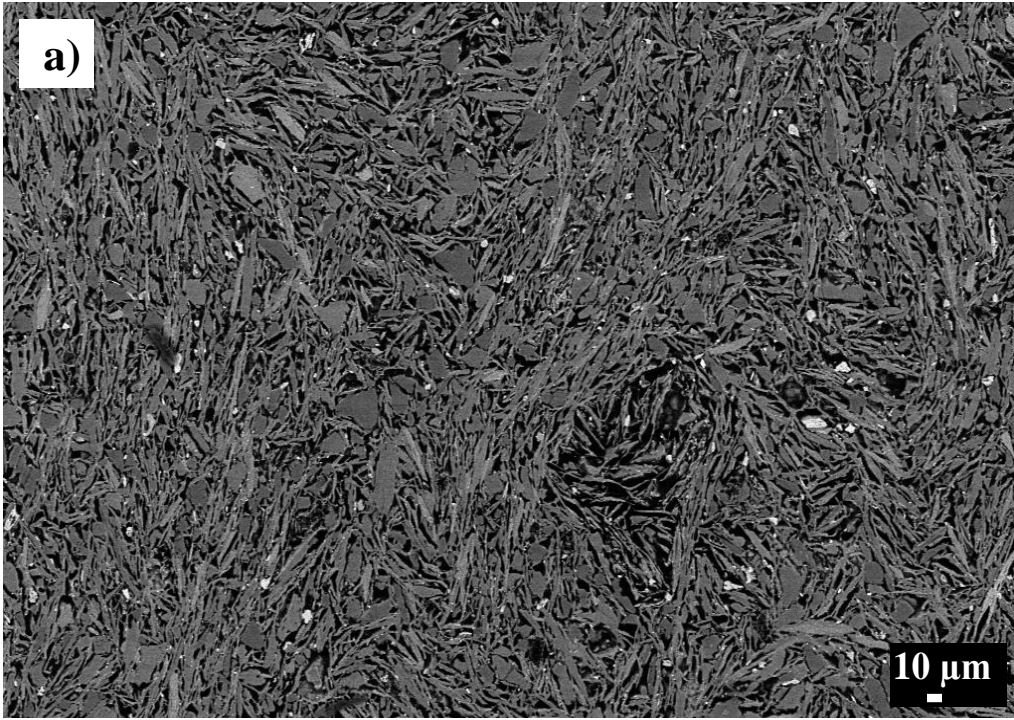
Şekil 4.12. K56 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



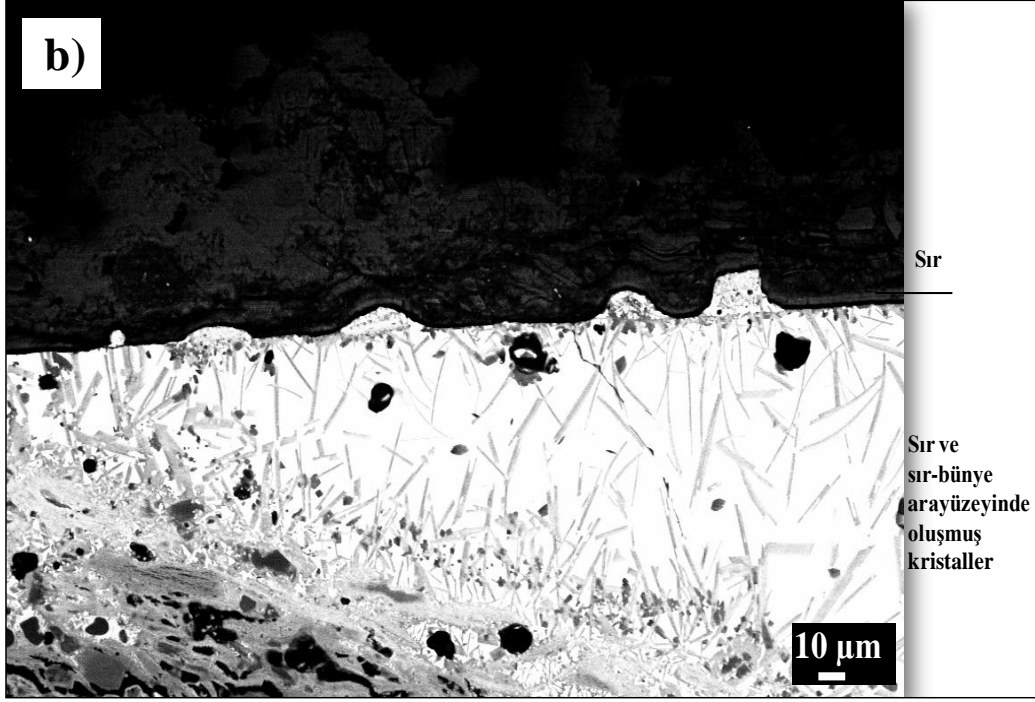
Şekil 4.13. K60 (graffito) kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



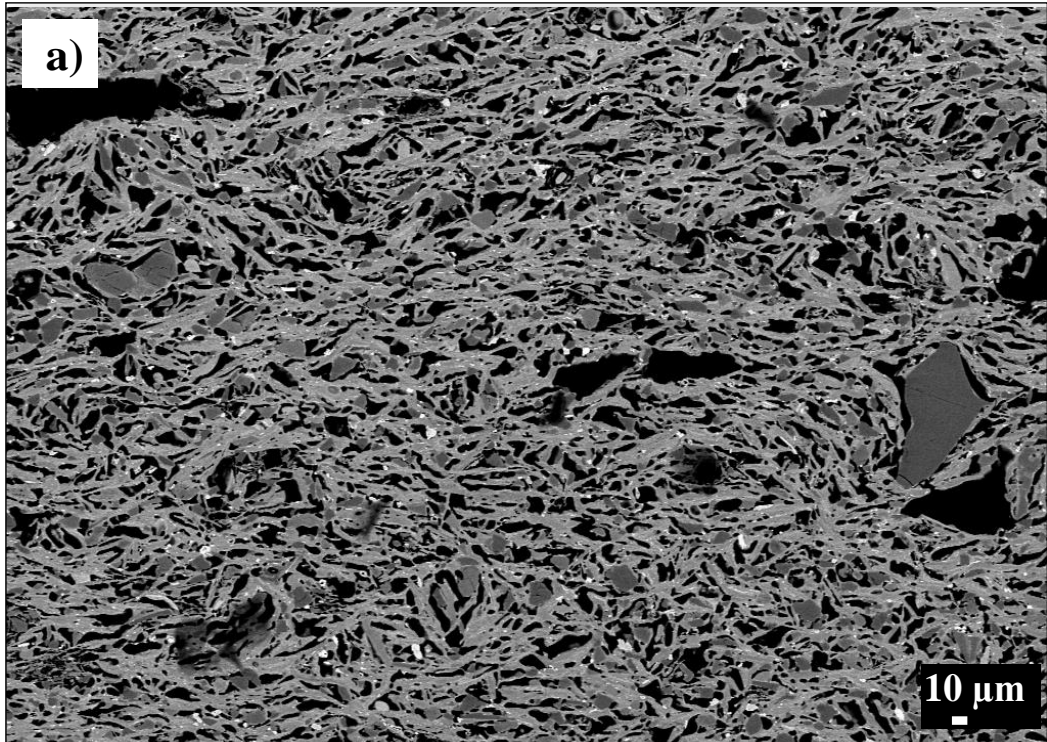
Şekil 4.14. K93 kodlu sırsız numunenin bünyesine ait temsili SEM (BSE) görüntüsü



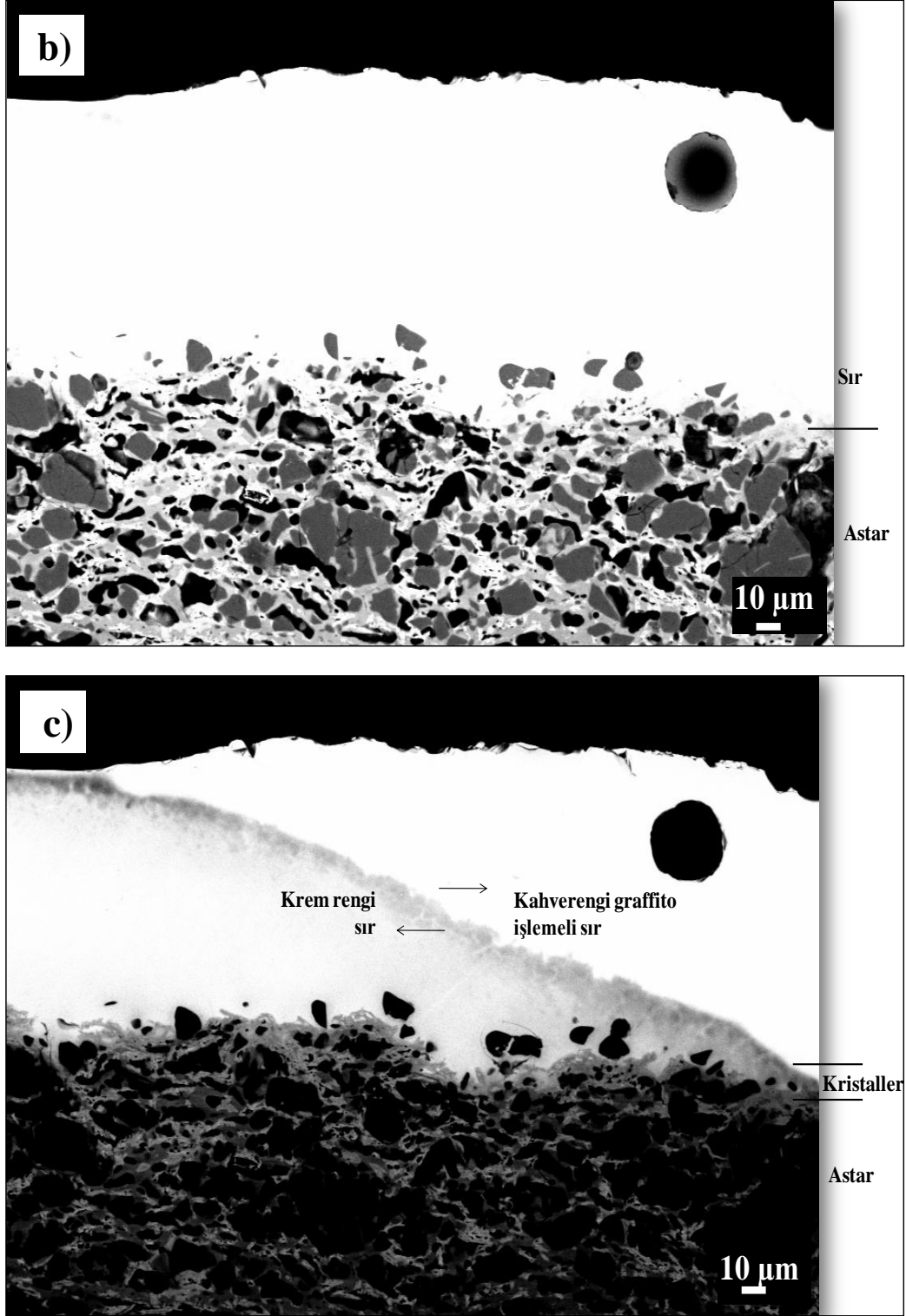
Şekil 4.15. K118 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



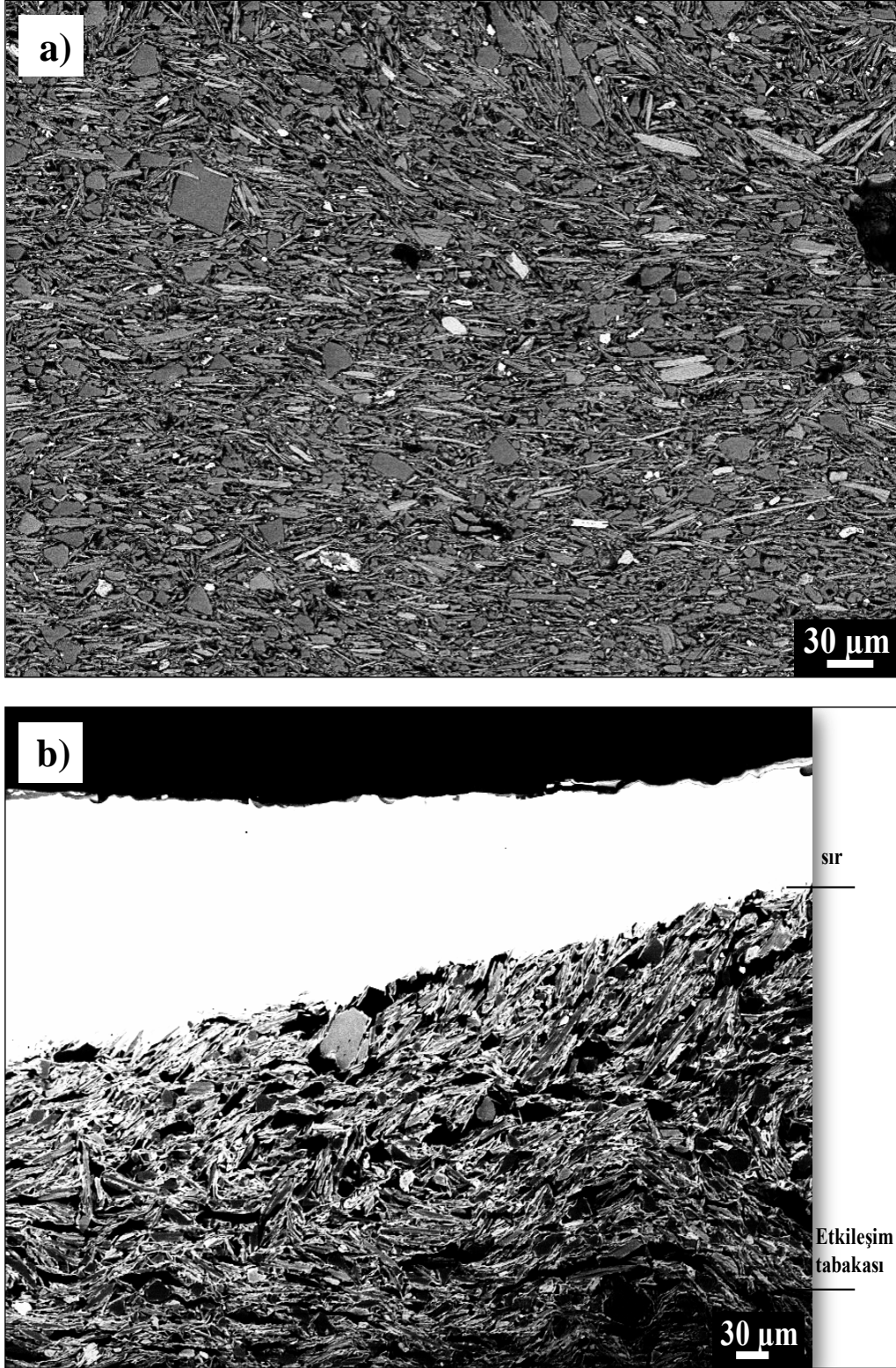
Şekil 4.15. K118 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti (Devam)



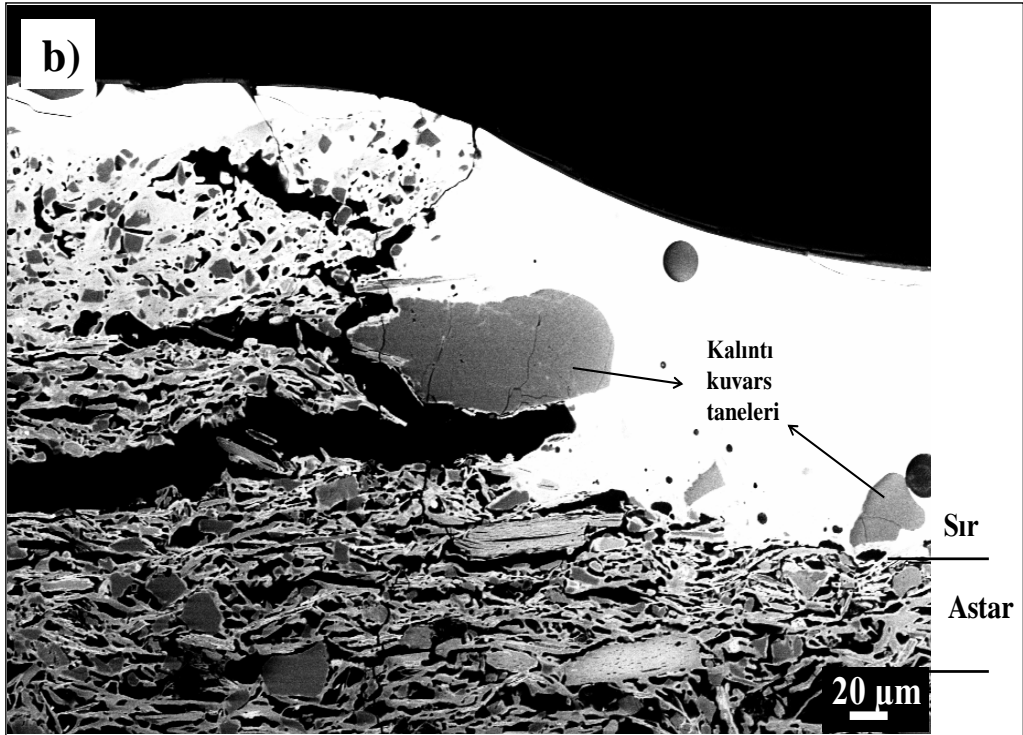
Şekil 4.16. K120 (graffito) kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti c) iki renkli sır bünye kesiti



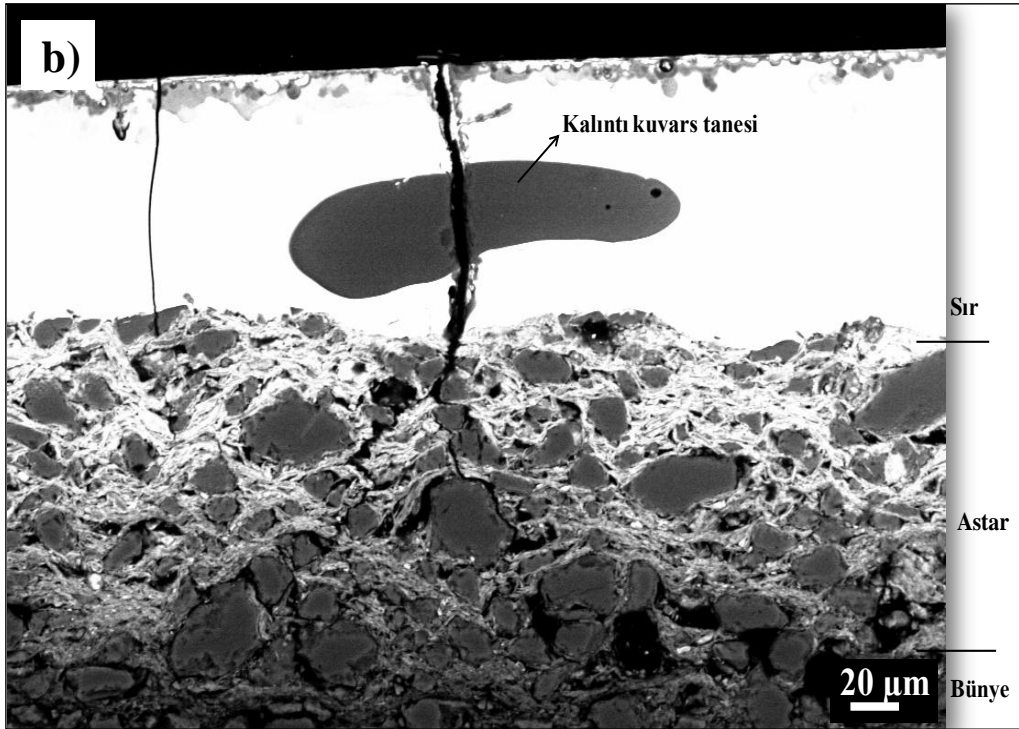
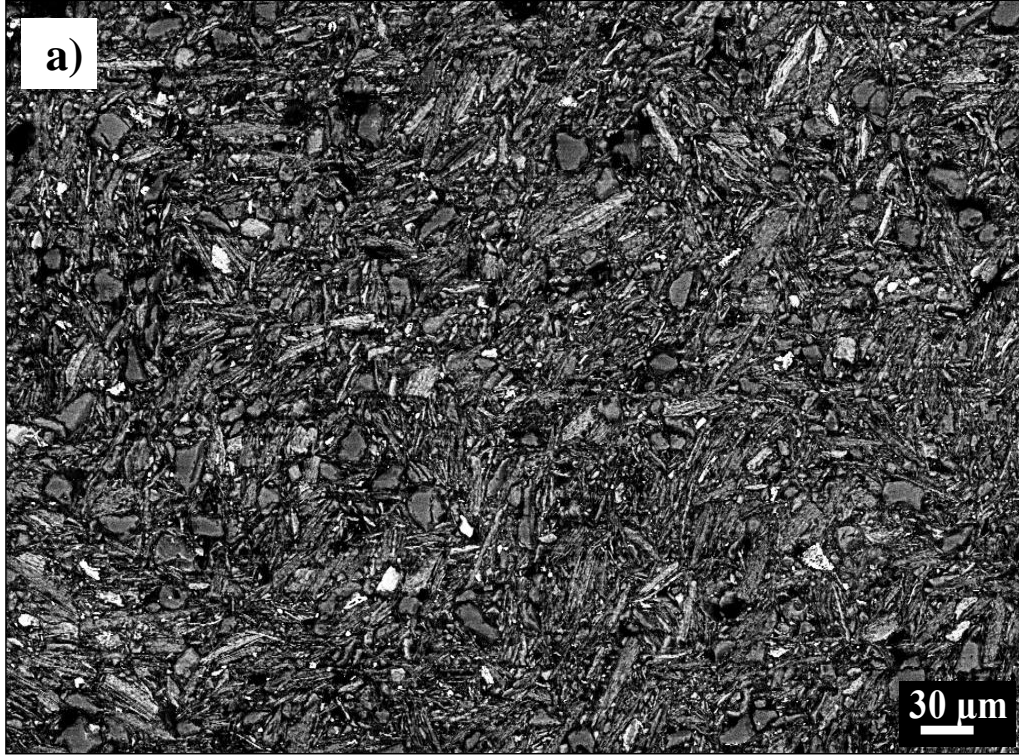
Şekil 4.16. K120 (graffito) kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti c) iki renkli sır bünye kesiti (Devam)



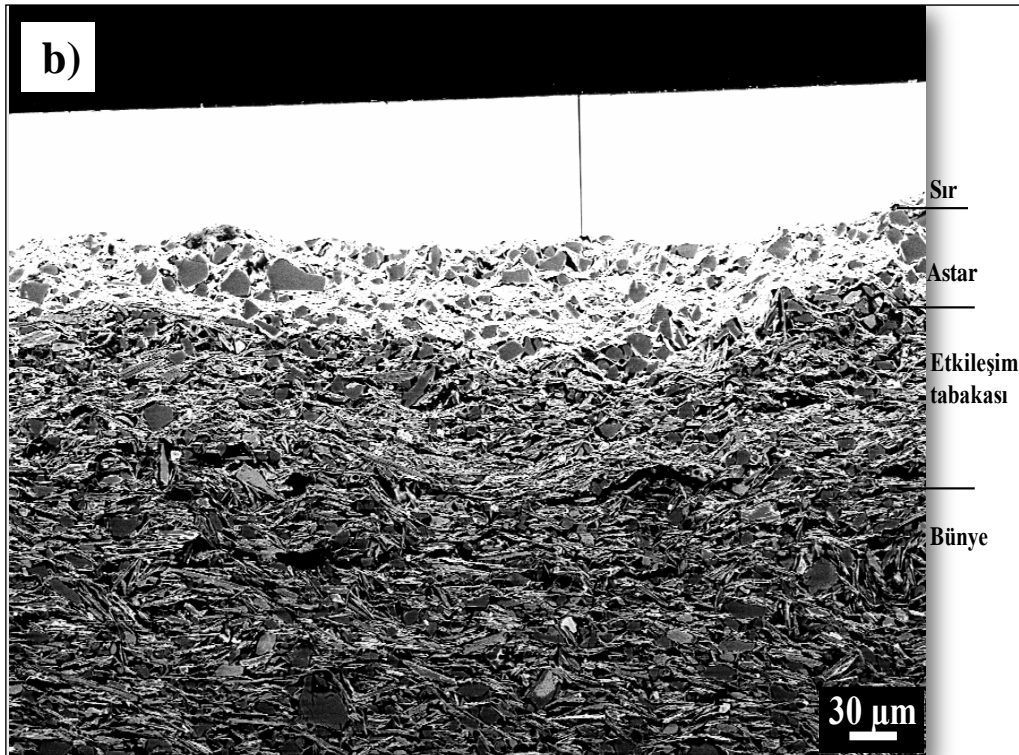
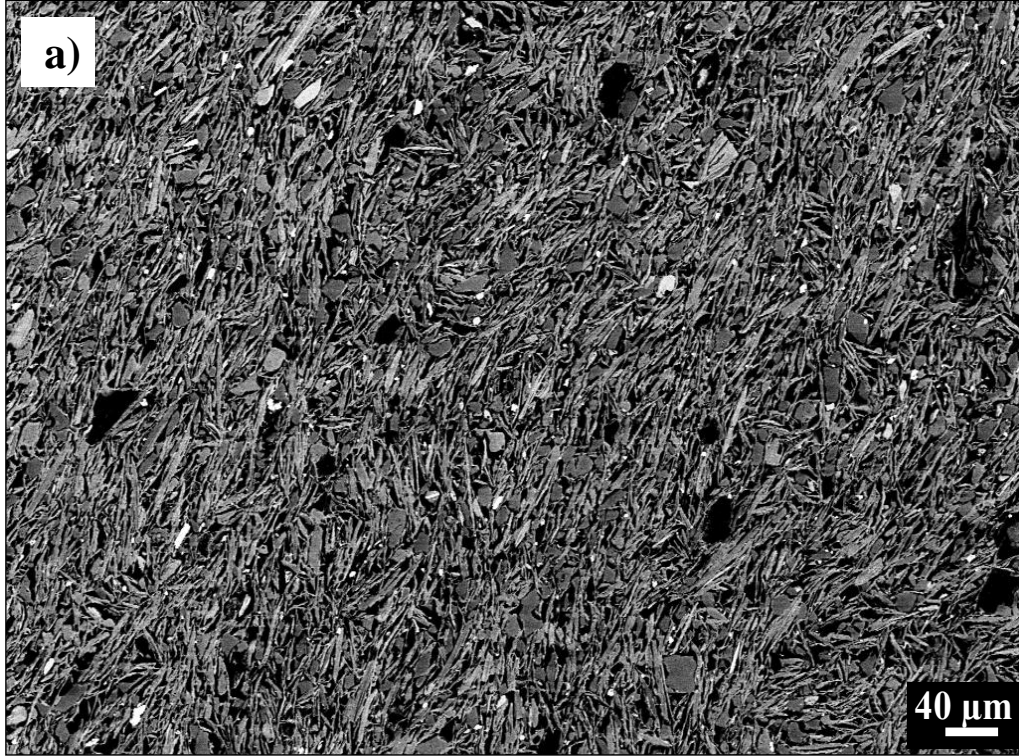
Şekil 4.17. G1 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



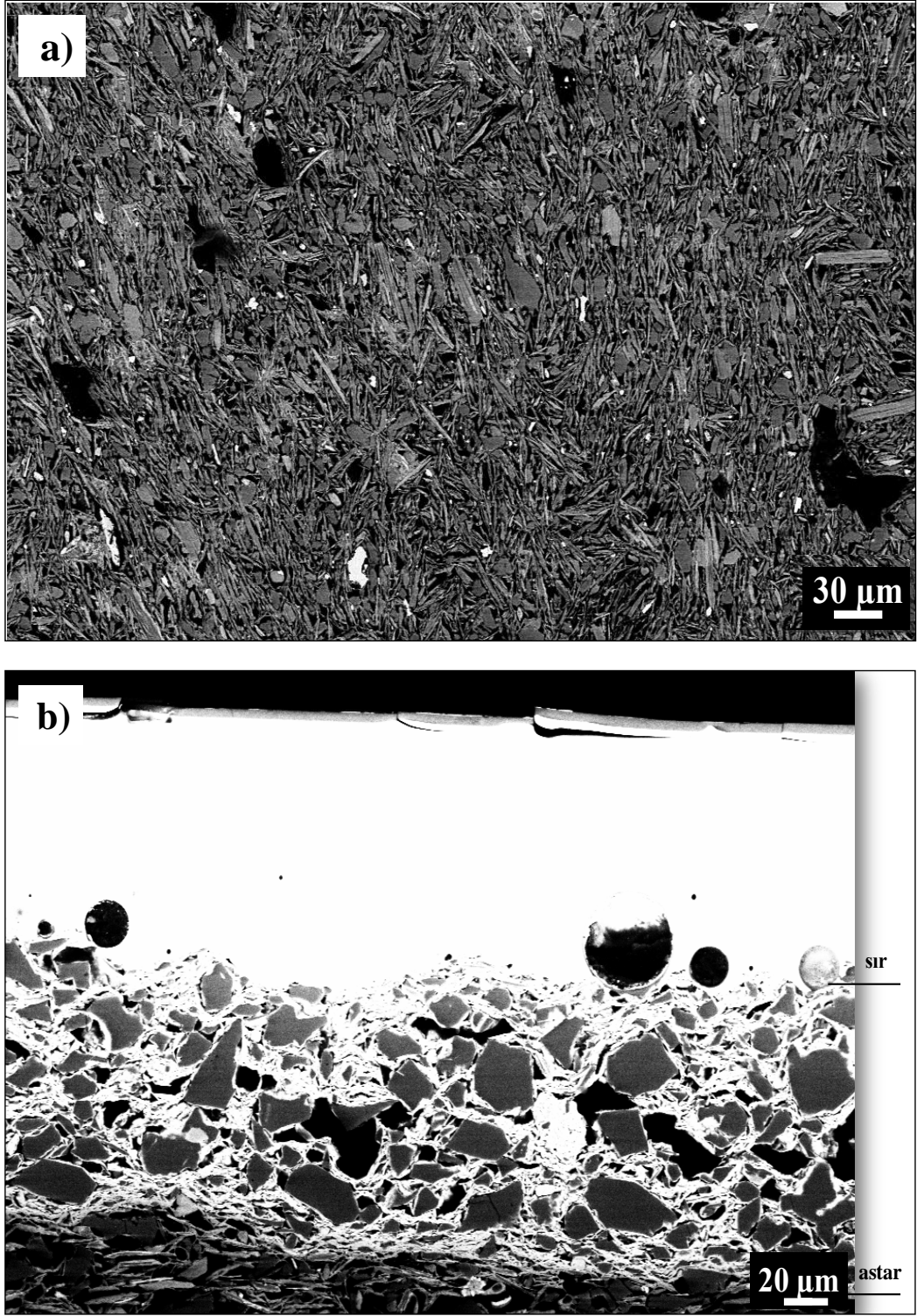
Şekil 4.18. G3F kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



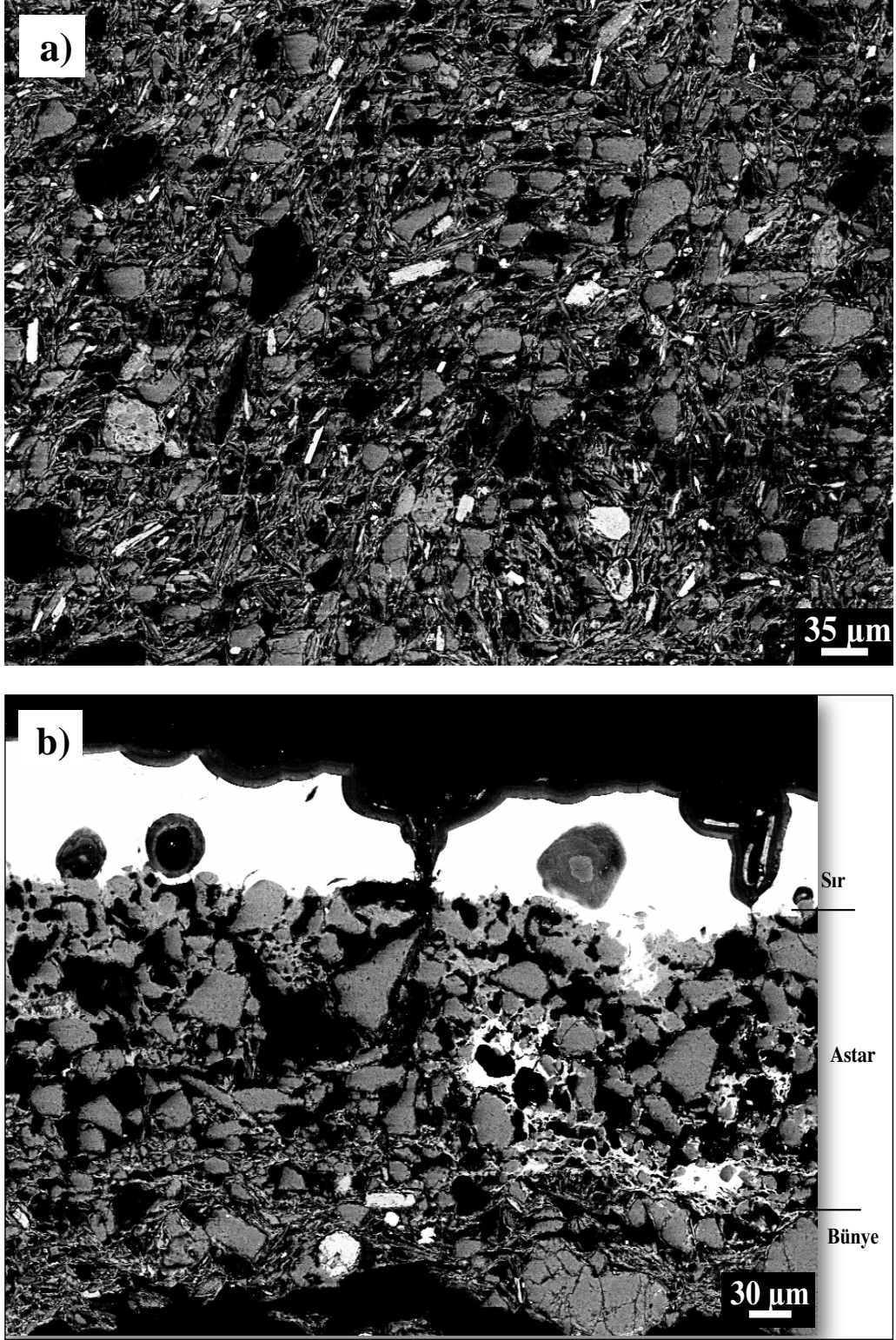
Şekil 4.19. G5F kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



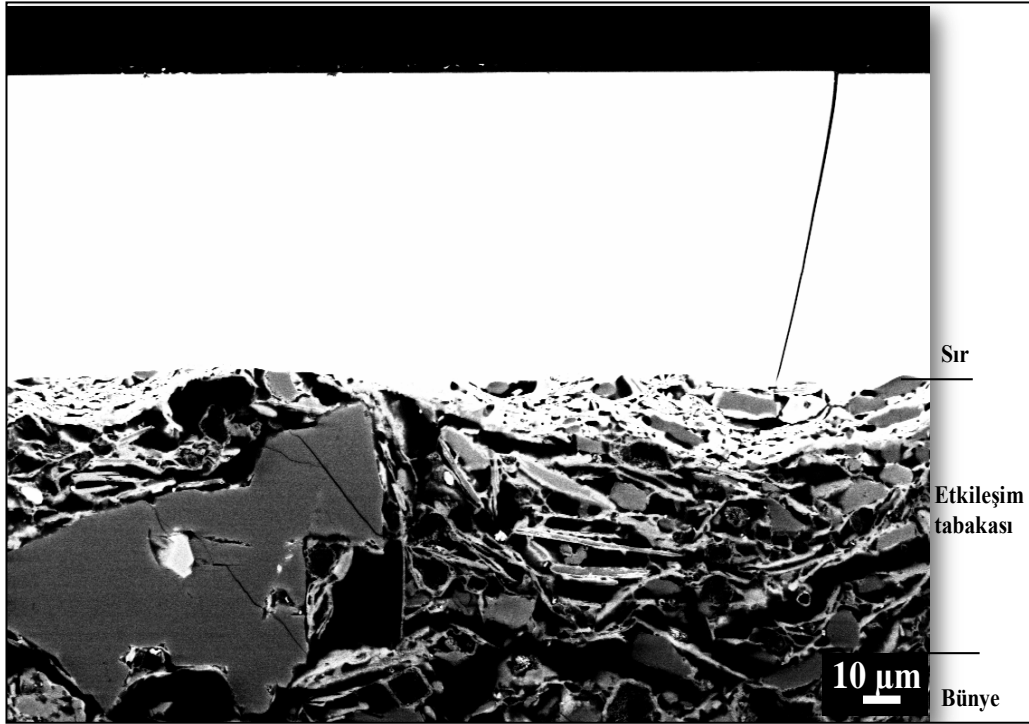
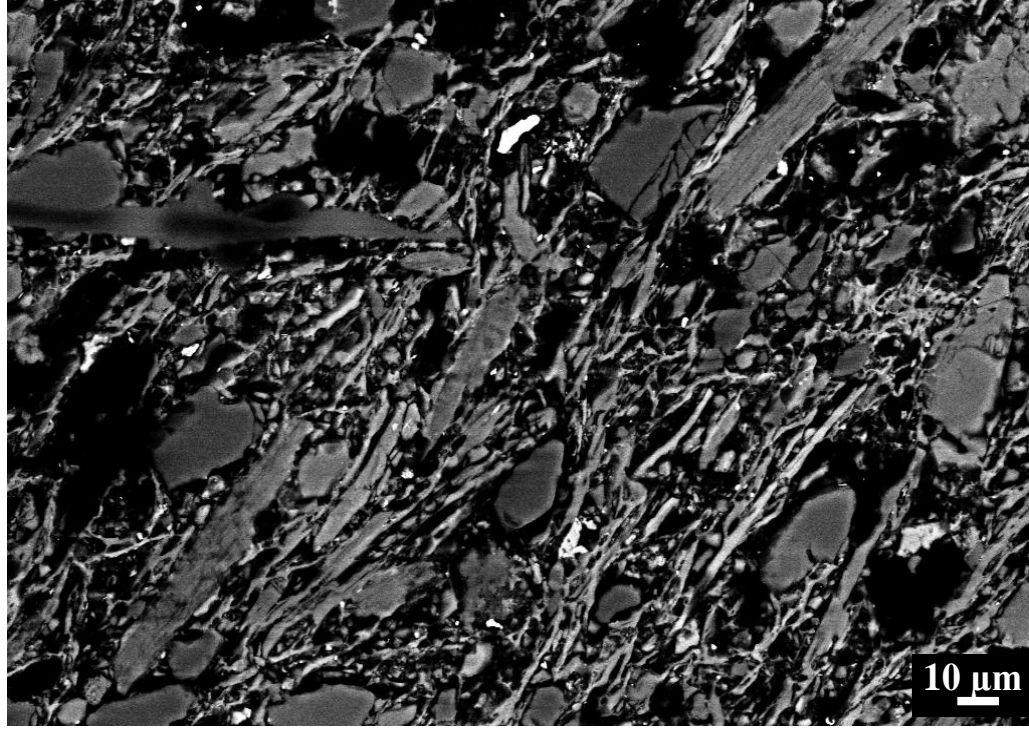
Şekil 4.20. G6 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



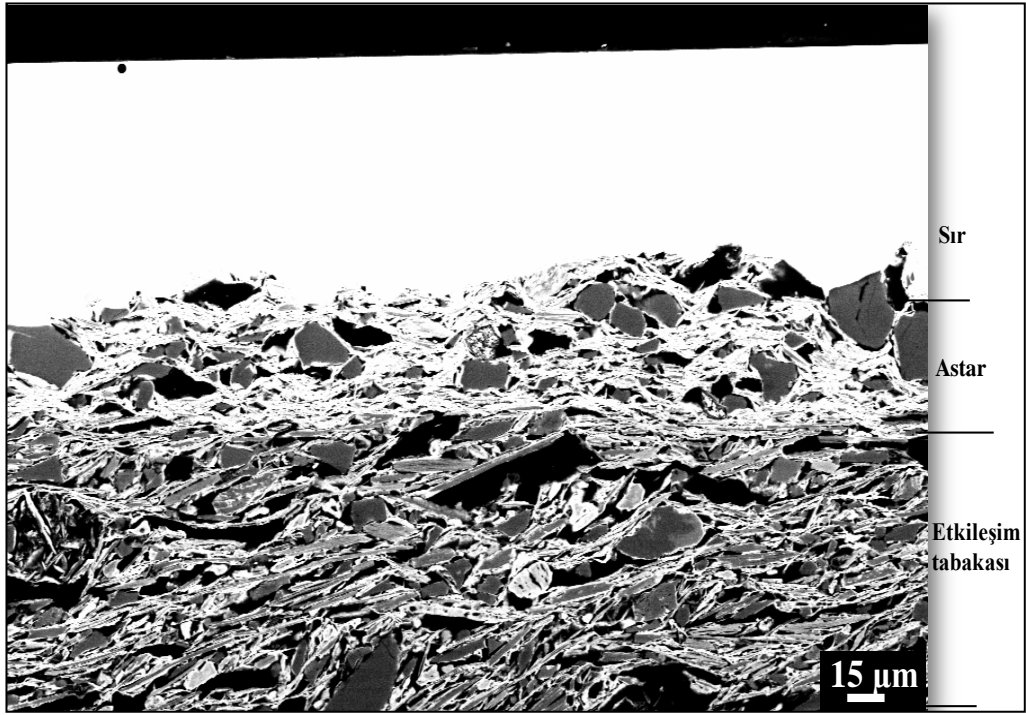
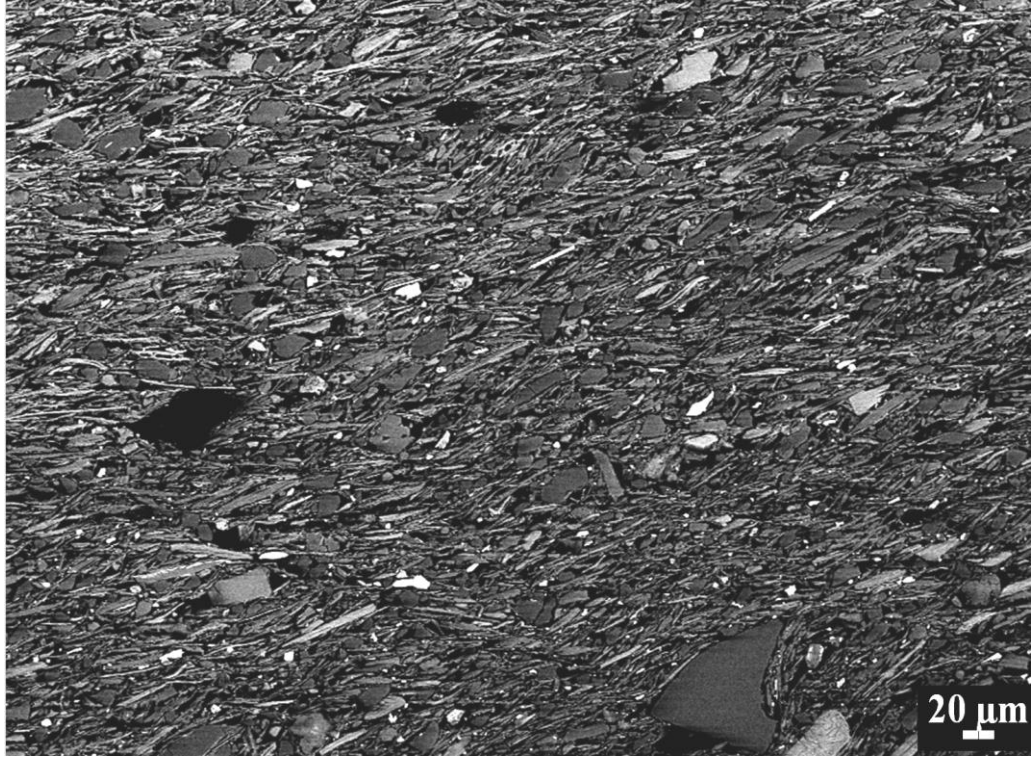
Şekil 4.21. G7 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



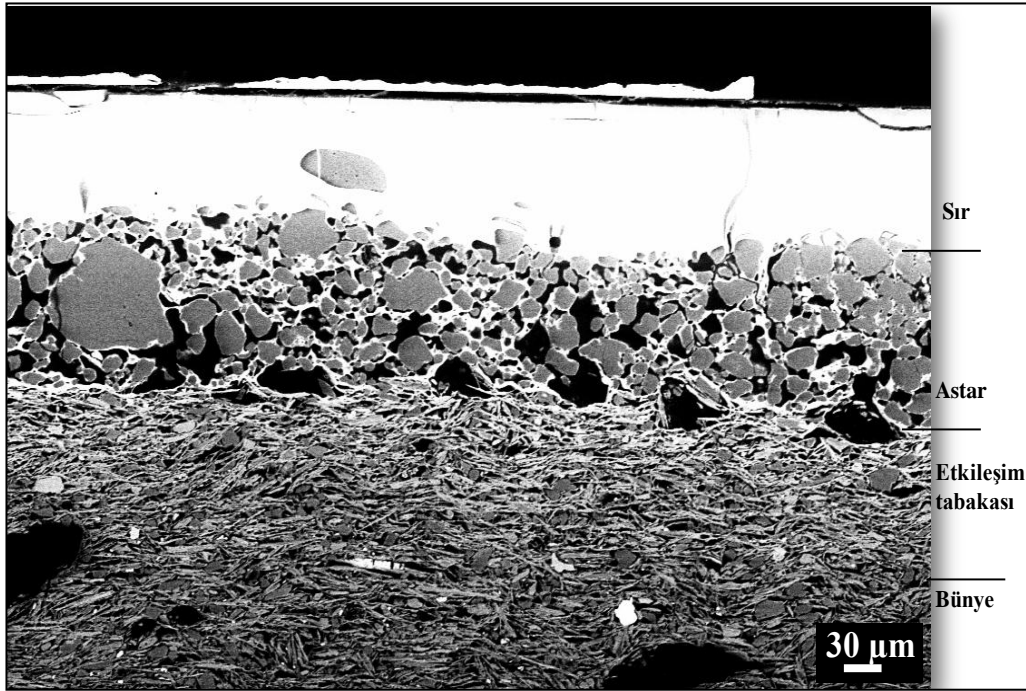
Şekil 4.22. G9 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



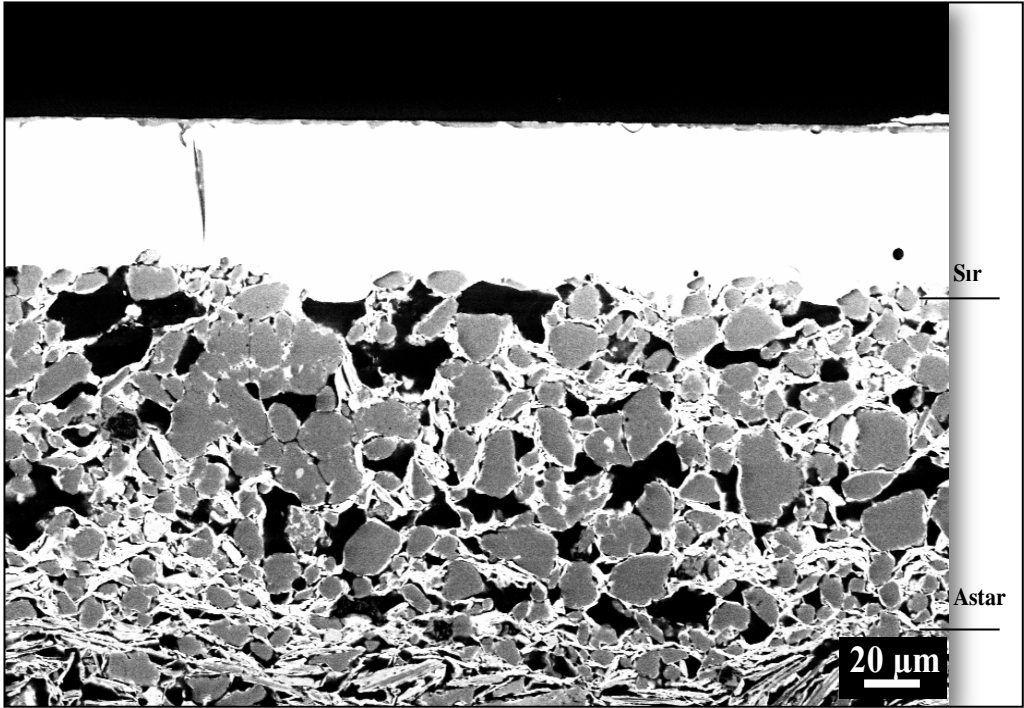
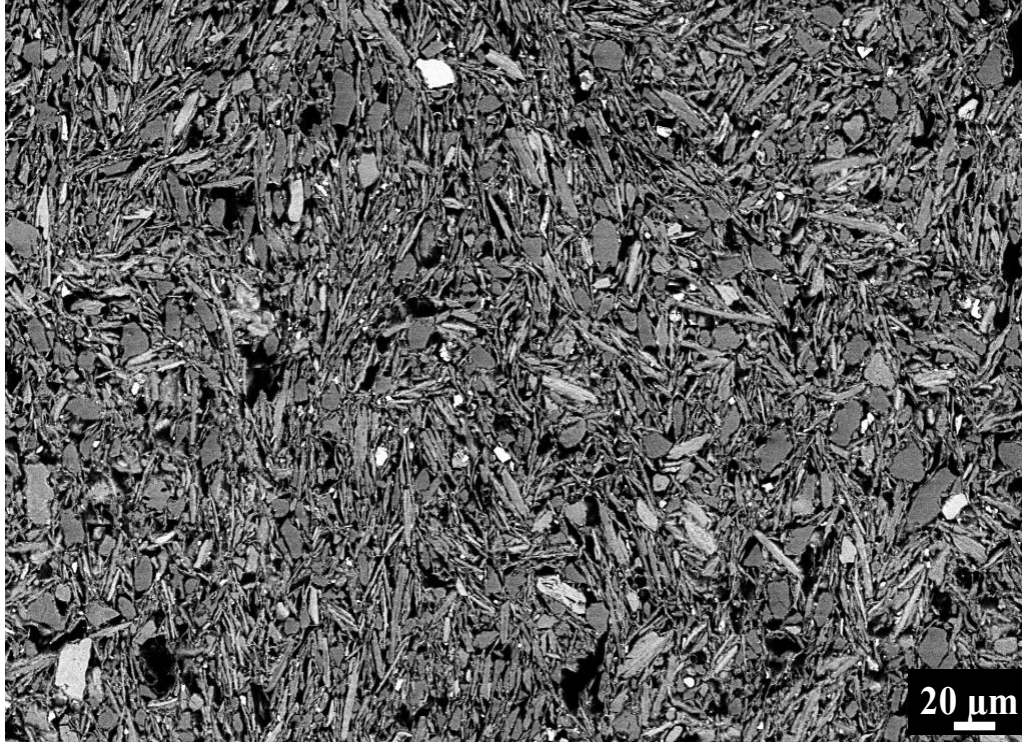
Şekil 4.23. G18 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



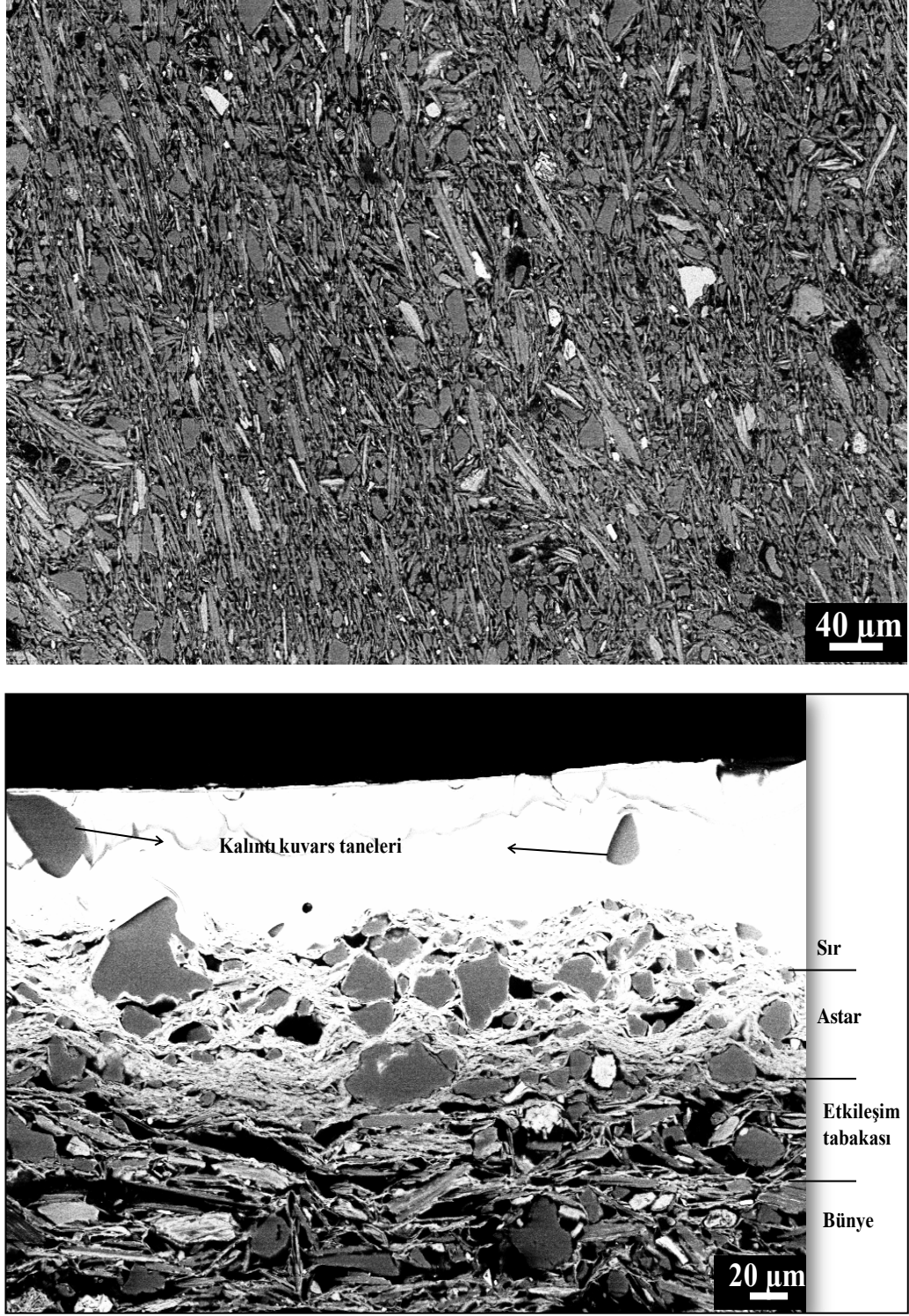
Şekil 4.24. G19 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



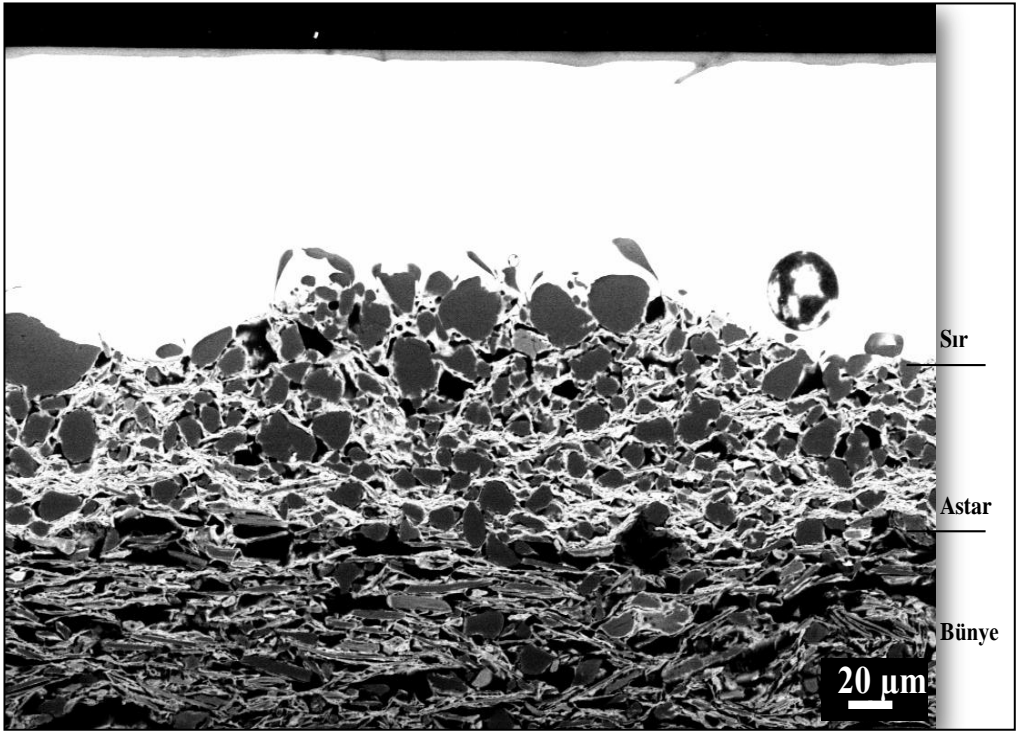
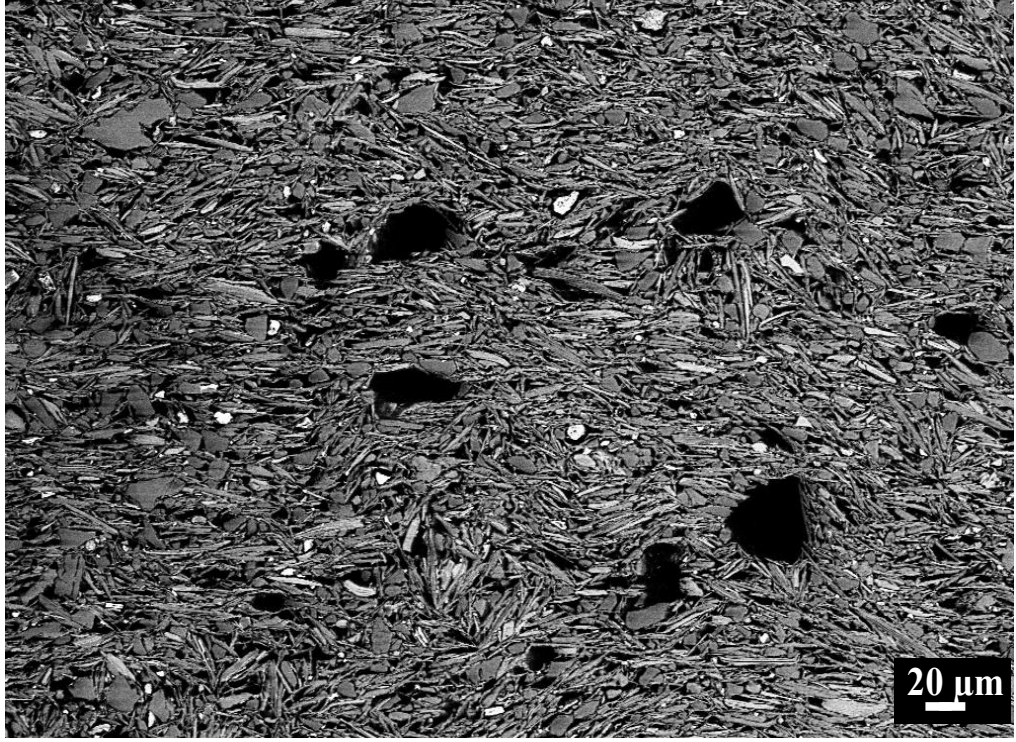
Şekil 4.25. G20 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



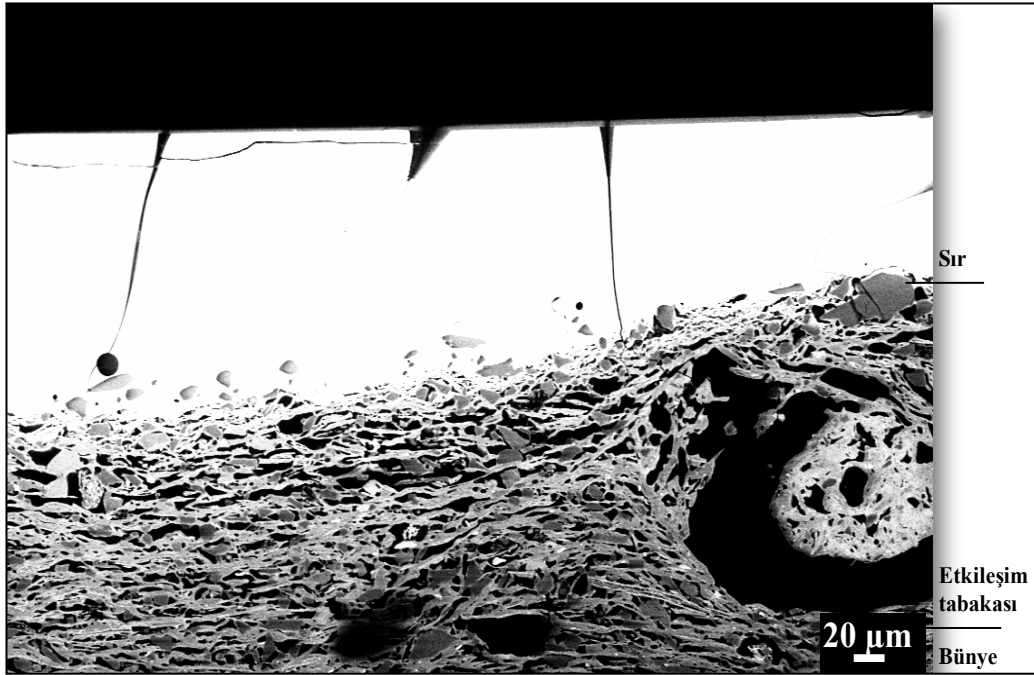
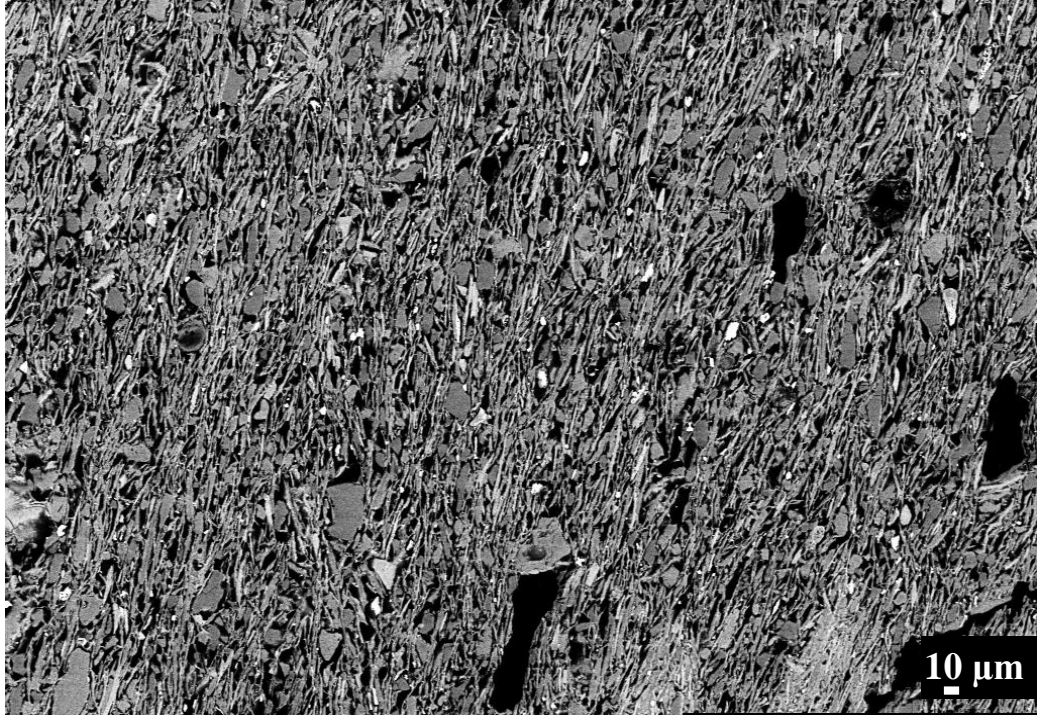
Şekil 4.26. G27 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



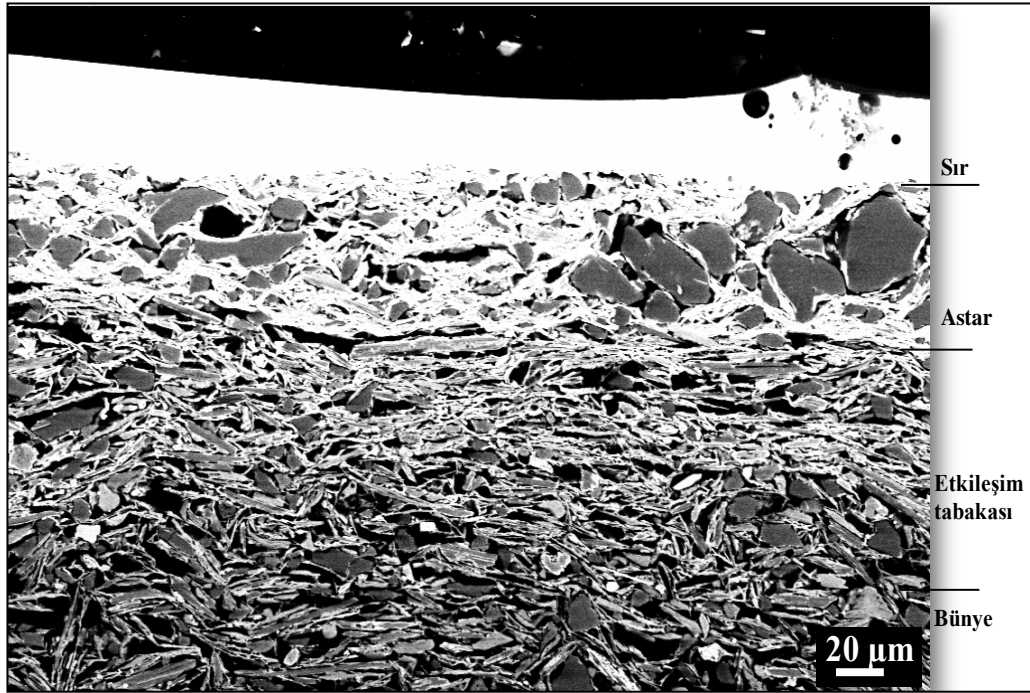
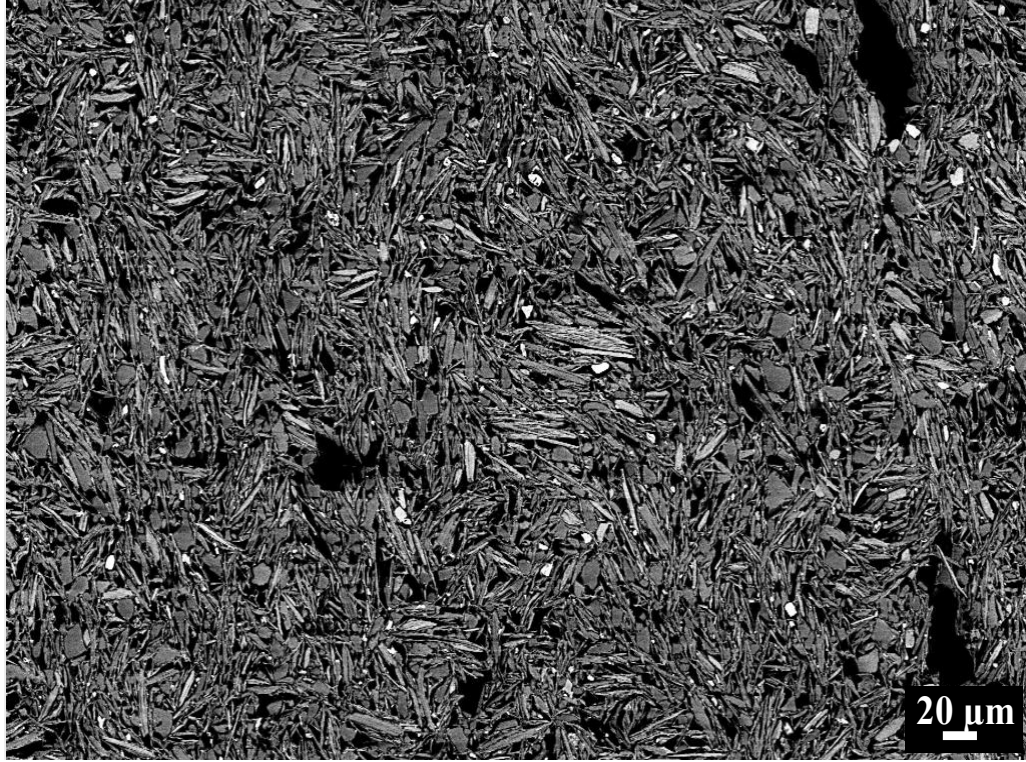
Şekil 4.27. G28 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



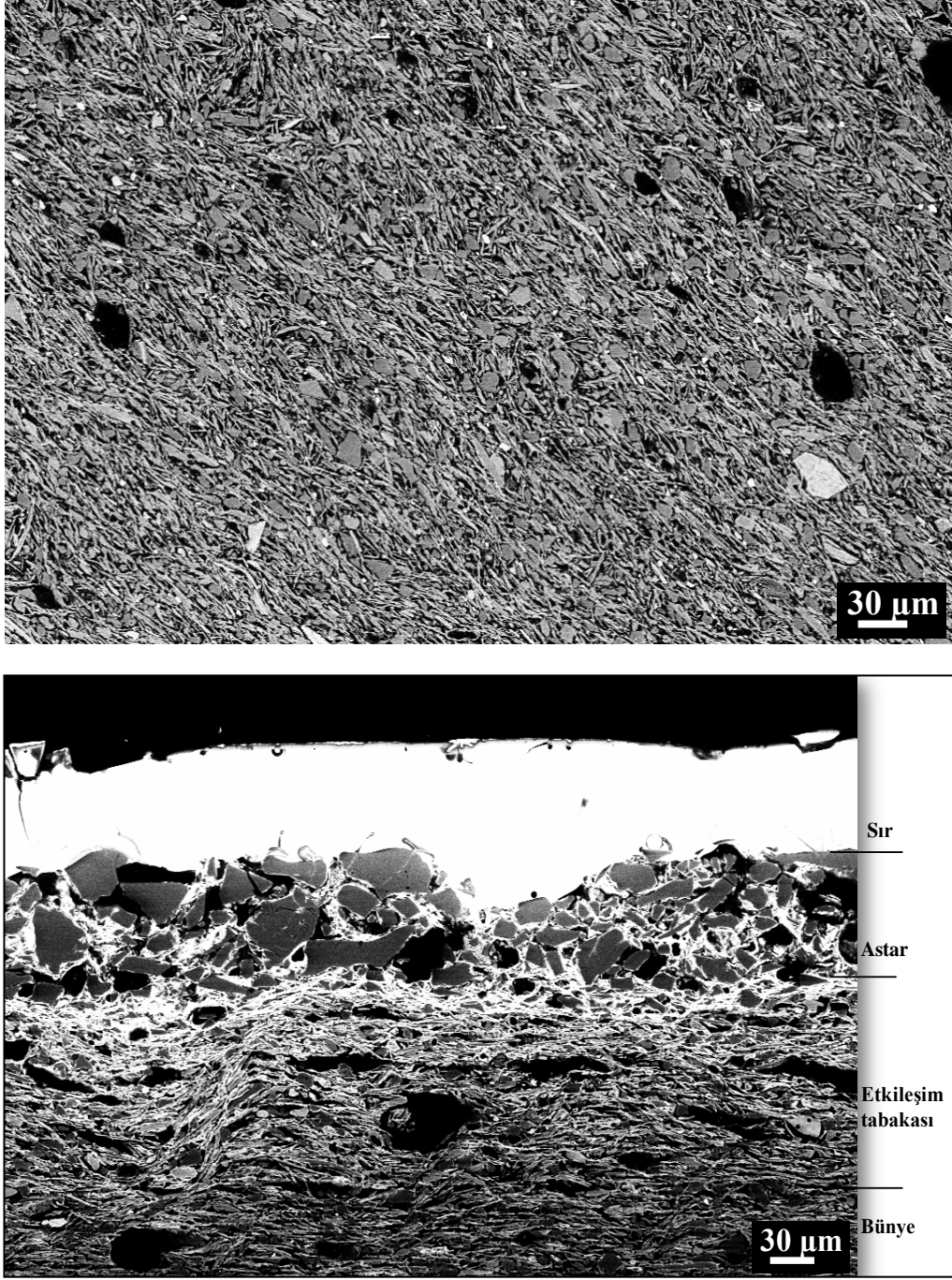
Şekil 4.28. G29 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



Şekil 4.29. G33 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



Şekil 4.30. G34 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti



Şekil 4.31. G35 kodlu numuneye ait temsili SEM (BSE) görüntüleri; a) bünye b) sır-bünye kesiti

Çizelge 4.1. Ayasuluk Hamam III Projesi-İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin bünyelerine ait kırık-yüzey SEM-EDX Analizi Sonuçları

Numune Kodları/ Oksitler(%ağırlıkça)	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K11	1,55	3,56	25,24	51,45	4,34	1,51	0,86	11,48
K12	1,23	2,82	21,13	49,87	5,17	1,37	1,45	16,97
K14	0,96	0,93	17,96	63,35	3,26	1,14	1,50	10,90
K16	1,56	3,84	24,25	51,13	4,48	1,22	0,94	12,58
K18	1,84	3,65	21,10	50,80	4,93	3,56	1,24	12,88
K21	2,08	4,20	20,49	48,39	5,25	3,31	1,52	14,76
K26	1,78	2,81	21,43	54,31	4,65	1,42	1,10	12,50
K28	2,35	3,33	21,52	53,31	4,83	1,54	0,92	12,20
K30	1,54	3,16	22,12	51,03	4,87	1,72	1,16	14,40
K32	2,02	3,28	21,67	53,95	4,50	2,37	0,97	11,24
K36	1,47	3,54	22,19	49,32	4,75	1,39	1,11	16,26
K38	1,67	2,85	22,19	52,07	4,85	2,19	0,97	13,21
K39	1,50	3,27	23,60	52,00	4,92	1,39	1,11	13,04
K40	1,63	3,08	23,04	50,48	4,99	1,40	1,31	14,29
K41	1,46	2,96	23,49	49,13	4,66	0,54	1,73	16,02
K44	1,35	4,83	23,82	52,38	4,86	1,16	1,00	11,80
K45	1,32	3,56	23,00	51,77	4,98	1,15	1,00	13,24
K46	1,40	3,53	23,51	53,92	4,43	1,11	0,76	11,34
K47	1,82	3,95	22,75	51,70	4,68	2,87	0,72	11,51
K48	2,19	3,44	20,83	53,13	4,85	1,92	0,47	13,16
K49	1,64	3,23	22,29	50,19	4,93	2,00	1,28	14,44
K50	1,32	3,23	22,10	50,57	4,82	1,27	1,12	15,57
K51	1,39	3,23	23,38	52,77	4,50	1,16	1,04	12,53
K52	1,22	3,83	22,76	51,30	5,00	1,39	0,87	13,63
K53	1,69	3,03	20,25	56,00	2,20	1,39	1,14	14,30
K54	1,12	3,53	22,34	51,04	4,84	1,49	1,03	14,61
K55	2,04	4,10	21,65	50,02	5,36	2,32	1,06	13,45
K56	1,64	3,11	22,93	51,9	5,29	1,25	1,03	12,85
K58	1,31	5,60	17,51	40,71	4,23	<b>17,34</b>	1,44	11,84
K59	1,2	4,06	22,28	51,47	5,03	1,31	1,01	13,64
K60	1,96	3,60	21,80	52,49	4,63	1,63	1,29	12,60
K61	1,72	5,71	19,69	57,00	1,86	1,54	0,86	11,64
K65	1,38	5,37	20,19	53,95	3,04	2,10	1,10	12,87
K71	1,84	3,14	22,18	53,41	4,88	1,54	0,87	12,09
K75	1,65	3,51	22,75	51,35	4,52	1,70	1,12	13,45
K93	0,95	3,40	11,46	23,41	2,91	<b>50,15</b>	0,00	7,73
K94	2,17	4,90	21,85	47,82	3,43	<b>8,20</b>	0,84	10,78
K97	1,63	3,15	21,20	50,08	4,94	2,64	1,10	15,26
K98	1,81	3,15	22,31	53,84	4,40	1,36	1,07	12,05
K101	1,62	3,50	22,52	51,54	4,83	1,01	0,76	14,22
K103	1,54	3,50	23,27	51,50	4,56	1,43	0,91	13,29
K106	1,65	4,85	20,09	45,88	3,83	<b>10,67</b>	0,94	12,10
K108	1,78	3,00	21,38	49,03	5,28	1,66	1,86	16,00
K112	1,36	3,25	21,89	51,67	4,97	1,59	0,83	14,45
K115	1,82	3,35	23,15	52,92	4,73	1,04	0,79	12,20
K118	1,10	2,89	20,35	46,92	5,18	2,00	1,22	20,34

Çizelge 4.2. Parlatılmış, Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin bünyelerine ait SEM-EDX Sonuçları

Numune Kodu /Oksitler (%ağırlıkça)	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Cl
K7	1,45	3,39	22,78	52,14	4,79	1,76	1,12	12,56	-	-
K12	1,3	3,16	22,98	54,84	4,36	1,19	0,46	11,69	-	-
K16	1,42	3,64	22,03	54,28	4,35	1,3	1,06	11,9	-	-
K30	1,44	3,02	22,23	56,03	4,44	1,43	1	10,31	-	0,1
K35	1,76	3,18	21,67	55,25	4,93	-	1,57	11,65		
K36	1,9	2,9	20,86	56,4	4,27	1,5	1,15	10,8	-	0,21
K40	1,46	3,04	22,72	53,75	4,31	1,23	1,09	9,85	2,56	-
K42	1,73	3,14	22,67	55,81	4,36	1,1	0,9	10,29	-	-
K46	1,26	3,18	22,48	54,84	4,49	1,26	1	11,48	-	-
K50	1,28	3,28	22,94	54,96	4,63	1,28	1,09	10,54	-	-
K55	1,42	3,08	21,72	56,08	4,54	1,25	1,15	10,76	-	-
K56	1,57	3,5	22,2	55,58	4,53	1,14	1,08	10,4	-	-
K60	1,71	3,1	21,98	55,82	4,44	1,44	-	11,5	-	-
K93	-	3,43	10,19	26,56	2,54	<b>51,19</b>	-	6,1	-	-
K118	1,45	3,98	22,65	56,97	3,7	-	-	11,24	-	-
K120	1,72	3,21	21,71	53,24	4,06	1,63	1,19	10,04	3,2	-

Çizelge 4.3. Parlatılmış, İzmir Efes Müzesi numunelerinin bünyelerine ait SEM-EDX Sonuçları

Numune Kodu/ Oksitler (%ağırlıkça)	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G1	1,66	3,8	21,49	56,08	4,13	1,28	1,11	10,46
G3F	1,66	3,65	21,35	56	4,39	1,54	0,95	10,46
G5F	1,87	2,92	21,75	55,99	4,43	1,08	1,27	10,68
G6	1,61	3,26	22,11	55,13	4,24	1,38	1,14	11,13
G7	1,48	3,48	22,2	55,5	4,54	1	1,07	10,74
G9	0,9	3,25	15,55	67,99	2,21	5	0	5,64
G18	1,51	4,28	19,01	56,38	4,7	5,79	0	8,32
G19	1,5	3,39	22,75	56,26	4,46	1,33	1,24	9,06
G20	1,16	3,15	22,6	54,23	4,67	1,37	1,32	11,51
G27	1,45	3,14	21,75	56,2	4,32	1,65	1,03	10,45
G28	1,24	3,27	22,37	55,42	4,25	1,42	0,9	11,13
G29	1,17	2,65	22,85	56,01	4,95	1,24	0	11,13
G33	1,28	3,14	23,17	55,28	4,24	1,29	1,34	10,36
G34	1,08	2,98	21,83	54,69	4,65	1,33	1,45	11,99
G35	1,39	3,28	23,25	54,46	4,54	1,27	1,14	10,66

Çizelge 4.4. Parlatılmış, Ayasuluk-İsa Bey Hamamı Kazısı numunelerinin sırlarına ait SEM-EDX Sonuçları

Numune Kodu/Oksitler (%ağırlıkça)	renk	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	CuO	MnO
K7	Yeşil	-	-	31,69	2,54	0,3	1,07	-	1,09	61,79	1,52	-
K7	Kahverengi	-	-	29,95	2,98	0,3	0,78	-	1,27	64,27	-	0,46
K12	Yeşil	-	-	26,9	7,52	0,75	-	-	1,96	60,7	2,34	-
K16	Yeşil	-	-	25,44	2,61	-	-	-	-	66,96	4,99	-
K30	Yeşil	0,64	1,55	32,82	5,89	0,99	2,46	0,4	1,66	51,94	1,75	-
K35	Yeşil	0,55	1,33	32,92	7,32	0,94	1,15	0,45	3,06	49,33	2,90	-
K36	Yeşil	-	-	42,25	6,32	0,55	-	-	0,75	47,6	2,43	-
K40	Yeşil	-	-	30,3	7,1	0,98	-	-	1,36	58,81	1,22	-
K42	Yeşil	-	-	31,4	3,62	-	-	-	-	62,07	2,91	-
K50	Yeşil	-	-	30,39	7,62	0,97	-	-	1,57	58,4	0,75	-
K46	Yeşil	-	0,33	29,22	8,22	1,04	0,3	-	2,08	57	1,82	-
K55	Yeşil	-	-	34,2	7,84	1,22	0,58	-	1,31	52,76	2,09	-
K56	Yeşil	-	-	40,36	7,57	1,51	-	-	1,83	48,73	-	-
K60	Yeşil	-	0,36	36,35	5,56	0,96	-	-	-	53,65	3,12	-
K118	Yeşil	0,89	1,77	31,88	7,94	1,6	2,61	-	4,81	48,49	-	-
K120	Kahverengi	-	1,57	44,15	6,75	1,13	1,15	-	2,22	42,8	-	-
K120	Krem rengi	0,9	0,78	59,32	9,32	2,53	0,84	-	1,65	24,67	-	-

Çizelge 4.5. Parlatılmış, İzmir Efes Müzesi numunelerinin sırlarına ait SEM-EDX Sonuçları

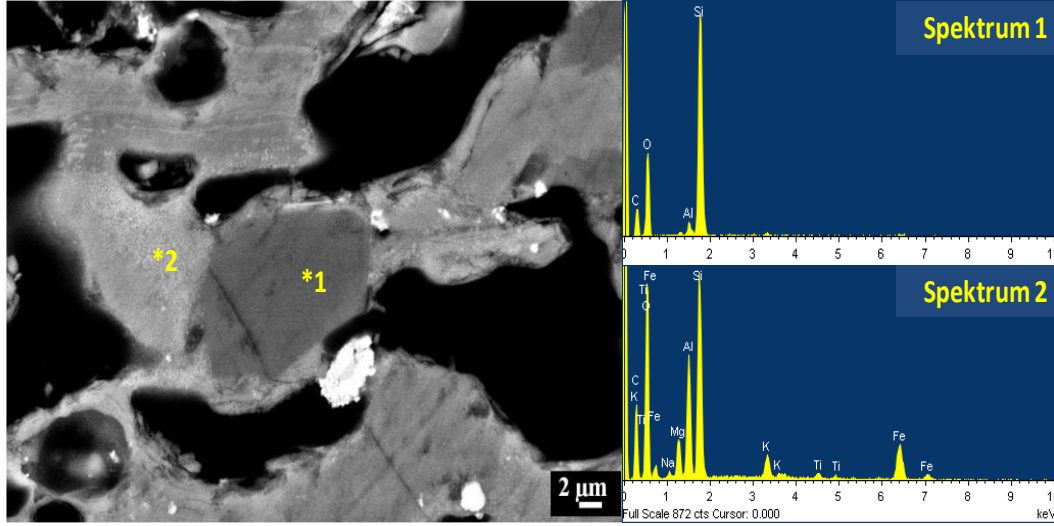
Numune Kodu/ Oksitler(%ağırlık)	Sır Rengi	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	CuO	MnO
G1	Kahverengi(grafitto)	0,24	-	5,51	28,66	0,49	0,78	-	5,11	59,16	-	-
G1	Yeşil (grafitto)	0,44	0,45	6,28	28,51	0,74	1,11	-	1,15	61,32	-	-
G1	Açık yeşil	-	0,80	11,65	29,74	0,80	0,89	-	2,10	53,03	0,99	-
G3F	Kahverengi(grafitto)	0,28	0,55	5,33	38,13	0,82	0,78	-	2,28	51,79	-	-
G3F	Sarı	0,28	0,56	5,94	40,50	0,77	0,90	-	1,83	49,22	-	-
G3F	Yeşil	-	0,55	5,95	40,55	0,82	0,60	-	1,08	49,16	1,58	-
G5F	Yeşil	-	-	2,13	24,98	-	-	-	-	72,89	-	-
G6	Yeşil(grafitto)	0,64	0,57	2,60	31,25	0,35	0,79	-	1,10	62,71	-	-
G6	Açık yeşil	0,57	0,48	3,01	33,54	0,64	0,55	-	0,81	60,40	-	-
G6	Koyu yeşil	-	0,82	3,41	33,55	0,50	0,68	-	0,86	59,16	1,06	-
G7	Sarı	-	0,45	4,89	29,75	0,65	0,72	-	0,71	62,83	-	-
G7	Açık yeşil	-	0,35	4,93	30,90	0,88	0,80	-	0,82	59,50	1,82	-
G7	Koyu yeşil	-	0,66	4,58	30,96	0,71	0,72	-	1,24	59,07	2,06	-
G9	Krem	7,79	0,74	1,64	55,34	1,06	1,86	-	0,76	30,82	-	-
G9	Mavi	6,82	0,51	2,81	58,94	1,20	1,67	-	1,11	26,93	-	-
G19	Sarımsı yeşil	-	1,02	5,74	31,01	0,66	0,78	-	3,74	57,04	-	-
G20	Kahverengi(grafitto)	-	0,69	5,24	27,83	1,32	1,65	-	2,68	60,61	-	-
G20	Krem	0,43	0,70	3,70	33,13	0,48	1,33	-	1,20	59,03	-	-
G27	Kahverengi(grafitto)	1,11	1,51	7,71	38,83	3,20	2,38	2,01	3,16	40,03	-	-
G27	Kahverengi	-	0,45	3,63	34,52	0,64	1,61	-	0,72	55,41	-	3,03
G27	Açık yeşil	-	0,54	6,31	34,29	0,61	1,04	-	0,83	56,40	-	-
G28	Kahverengimsi yeşil	-	0,39	9,35	25,59	0,40	1,00	-	5,22	58,05	-	-
G28	Yeşil	0,48	0,33	2,31	27,89	0,53	1,77	-	2,29	64,41	-	-
G29	Kahverengi(grafitto)	0,56	0,39	3,89	28,64	0,25	0,51	-	1,26	64,51	-	-
G29	Sarı	0,53	0,43	3,97	32,62	0,63	0,45	-	-	61,36	-	-

Çizelge 4.5. (Devam)

Numune Kodu/ Oksitler(%ağırlık)	Sır Rengi	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	CuO	SnO <sub>2</sub>
G29	Yeşil	-	0,34	2,76	31,34	0,31	0,54	0,37	60,41	3,94	-
G33	Kahverengi(grafitto)	0,38	0,79	5,14	32,99	0,92	0,79	3,1	54,41	1,49	-
G33	Kahverengi	-	0,61	8,82	31,88	0,80	0,56	1,89	53,99	-	-
G33	Yeşil	-	0,65	5,10	37,32	0,86	0,73	1,51	53,23	0,61	-
G34	Kahverengi(grafitto)	-	0,66	5,49	25,67	0,64	0,86	2,06	64,63	-	-
G34	Sarı	0,42	0,35	5,25	28,25	0,5	0,64	2,12	61,76	0,72	-
G35	Kahverengi(grafitto)	-	0,33	3,27	32,59	0,39	0,45	1,56	61,41	-	-
G35	Sarımsı yeşil	-	0,48	2,91	32,16	0,62	0,76	0,87	62,21	-	-
G18	Mavi	1,86	0,75	2,41	39,61	1,43	2,5	0,42	44,27	-	6,76
G18	Yeşil	-	0,81	4,34	38,13	0,79	1,46	1,64	50,76	2,08	-

Şekil 4.1-4.31' de verilen mikroyapı görüntülerine göre, numunelerin bünyelerinin genel olarak eş tane boyutu dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. Mikroyapı görüntülerinde, göze çarpan diğer tanelere göre çok iri, keskin köşeli tanelerin yokluğu; numunelerin bünyelerinde kullanılan hammaddelerin tortul kayaçlardan oluştuklarını göstermektedir [48-50]. Bünyelerin mikroyapısında, bazı aralıklarla bulunan büyük kuvars tanelerinin ise, başlangıç hammaddelerinden kalıntı olarak geldikleri söylenebilir [48]. Numunelerin bünyelerinin mikroyapıları tanelerin, tane boyutu dağılımına göre iki gruba ayrılabilir. İlk grup, K7, K56, G3F, G5F, G7, G9, G18, G19, G20, G27, G28, G29 ve G33, kodlu numunelerden oluşan, bünyelerinde diğer gruba göre daha heterojen tane boyutu dağılımına sahip numunelerdir. İkinci grup ise, K12, K16, K30, K35, K40, K42, K46, K50, K55, K60, K93, K118, K120, G1, G6 ve G35 kodlu numunelerden oluşan ilk gruba göre daha sıkı daha homojen tane boyutu dağılımına sahip numunelerdir. 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 [51]. K36 kodlu numunede ise tanelerin, diğer numunelerden farklı olarak, birbirleri ile daha fazla kaynaştıkları ve vitrifikasyona uğradıkları belirlenmiştir. Bu numuneye yapılan ayrıntılı SEM-EDX sonuçları aşağıda Şekil 4.32 'de verilmiştir. Kuvars ve feldispatların 1050 °C' ye kadar kararlılıklarını korudukları bilinmektedir [34]. K36 kodlu numunede ise kuvars tanesinin kararlılığını kaybettiği, tanenin yakınında bulunan feldispat fazı ile reaksiyona girdiği, keskin tane köşelerinin reaksiyon sonucu yuvarlaklaştığı görülmektedir. Dolayısıyla, bu numunenin pişirim sıcaklığının diğer incelenen numunelere göre en yüksek olduğu ve 1050°C 'ye yakın olduğu söylenebilir. Ayrıca; Rathossi ve ark. 'nın yaptığı bir çalışmada [52], redüktif atmosferde 1050 °C' de pişirilen bir numunenin mikroyapısının K36 kodlu numunenin mikroyapısı ile çok benzer olduğu gözlenmiştir ve bu çalışmada, vitrifikasyonun sistemde varolan  $Fe^{+2}$  iyonlarının, ötektik oluşumuna katkıları ile gerçekleştiği belirtilmiştir. Fakat bu çalışmada incelenen, K36 kodlu numunenin

bünyesinde bulunan % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının diğer numunelerin bünyelerinde bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları ile çok farklı olmadığı gözlenmiştir.

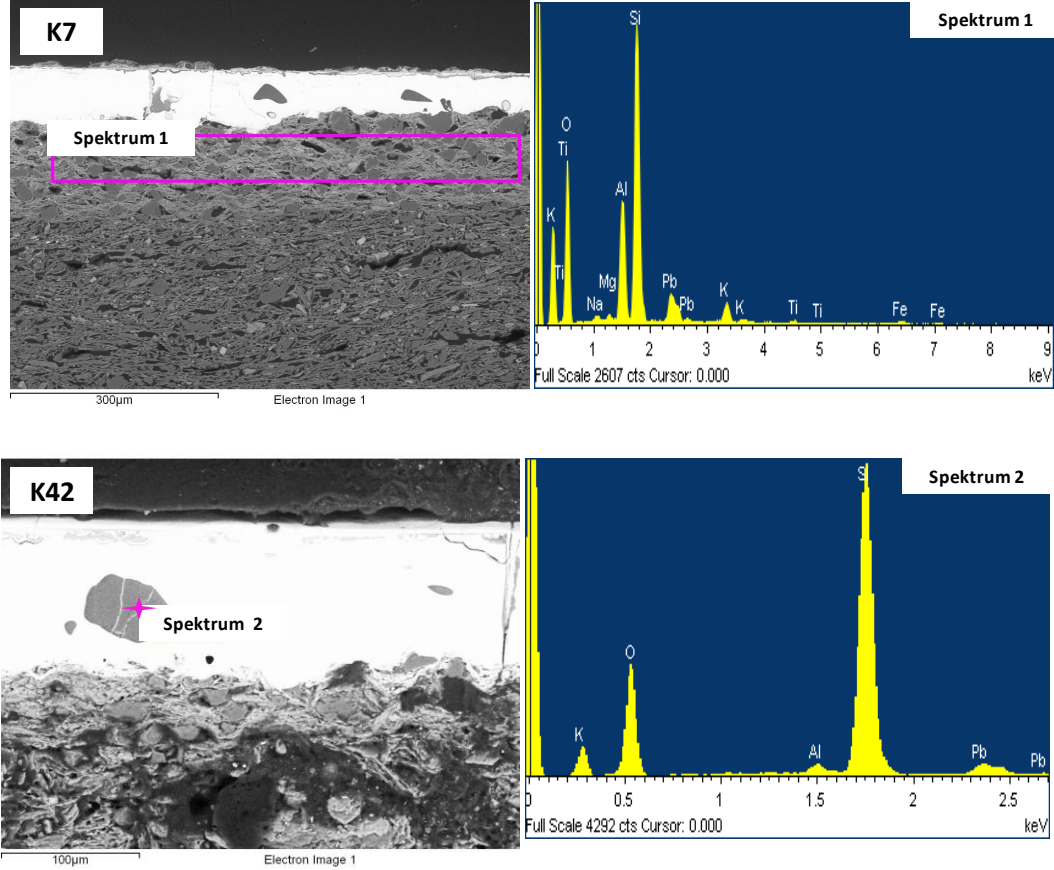


Şekil 4.32. K36 kodlu numunenin bünyesine ait yarı nicel SEM-EDX analizi sonuçları, Spektrum 1) Ergimeye başlamış kuvars tanesi, Spektrum 2) Demir- Potasyum feldispat fazı

K7, K12, K16, K30, K35, K40, K42, K50, K55, K56, K120, G3F, G18, G19, G20, G28, G29, G33 ve G35 kodlu numunelerin bünyelerinin mikroyapı görüntülerinde tanelerin belirli bir yönde yönlendiği görülmektedir. Bu durumun, el ile şekillendirme (torna) sırasında meydana geldiği öngörülebilir.

G1 ve G33 kodlu numuneler haricinde, tüm graffito işlemeli numunelerde sır ve bünye arasında astar katmanına rastlanmıştır. Graffito işlemesine sahip olmayıp astar tabakasına sahip olan numuneler ise K7, K16, K55 ve K56 kodlu numunelerdir. Bu numunelerde, astar tabakasının, sadece bünye rengini kapatıp sır rengini güzelleştirmek ve sırnın bünyeye yapışmasını sağlamak amacıyla kullanıldığı söylenebilir. K7 kodlu numunenin astar tabakasına ait örnek SEM-EDX analizi spektrumu ve K42 kodlu numunenin astarından sırina kopan ve sır içinde büyüyen taneye ait SEM-EDX analizi spektrumu Şekil 4.33 'de verilmiştir. Bu analizlere göre, numune astarlarının kuvarasca (SiO<sub>2</sub>) zengin hammaddelerden hazırlandıkları belirlenmiştir. G3F, G5F, G20, G28, K7, K42, K60 ve K120 kodlu numunelerinin astar tabakalarında bulunan kuvars tanelerinin, pişirim sırasında astardan sır içine difüzyon oldukları ve sır içinde kalıntı olarak kaldıkları

görülmektedir. G3F ve G5F numunelerinin sırlarına taşınan kuvars tanelerinin, pişirim sırasında büyümeden kaynaklı sırda çatlaklara ve hatalara sebep olduğu belirlenmiştir. Reaksiyona girmemiş kuvars tanelerinin varlığı, bu numunelerde pişirim sıcaklığının 1050 °C' yi aşmadığını gösterebilir [34].



**Şekil 4.33.** K7 kodlu numunenin astar tabakasına ve K42 kodlu numunenin sırında bulunan kalıntı kuvars tanesine ait SEM-EDX analizi spektrumları

Numunelerin sır kalınlıklarının ise; 40-240 µm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Numunelerin maksimum ve minimum sır kalınlıkları, astarlı numunelerin ortalama astar kalınlıkları ve sır-bünye arayüzeyinde oluşan etkileşim alanının ortalama değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir. 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 [53].

**Çizelge 4.6.** Numunelerin maksimum ve minimum sır kalınlıkları, ortalama astar ve etkileşim alanı değerleri tablosu

Numune Kodu	Sır kalınlığı (µm)	Ortalama astar kalınlığı (µm)	Ortalama etkileşim alanı* (µm)
<b>K7</b>	180-240	130	275
<b>K12</b>	120-150	-	50
<b>K30</b>	100-160	-	130
<b>K36</b>	90-110	-	100
<b>K40</b>	80-120	-	70
<b>K42</b>	75-90	100	-
<b>K46</b>	115-135	-	210
<b>K55</b>	100-140	50	125
<b>K60</b>	140-165	80	100
<b>K120</b>	90-120	160	180
<b>G1</b>	100-200	-	360
<b>G3F</b>	50-200	100	-
<b>G5F</b>	120-180	160	-
<b>G6</b>	120-170	75	150
<b>G7</b>	170-240	150	-
<b>G9</b>	70-130	-	220
<b>G18</b>	90-150	-	140
<b>G19</b>	140-170	60	150
<b>G20</b>	80-120	120	240
<b>G27</b>	80-130	115	160
<b>G28</b>	90-140	120	160
<b>G29</b>	110-140	120	160
<b>G33</b>	60-160	-	150
<b>G34</b>	40-80	80	180
<b>G35</b>	100-220	110	240

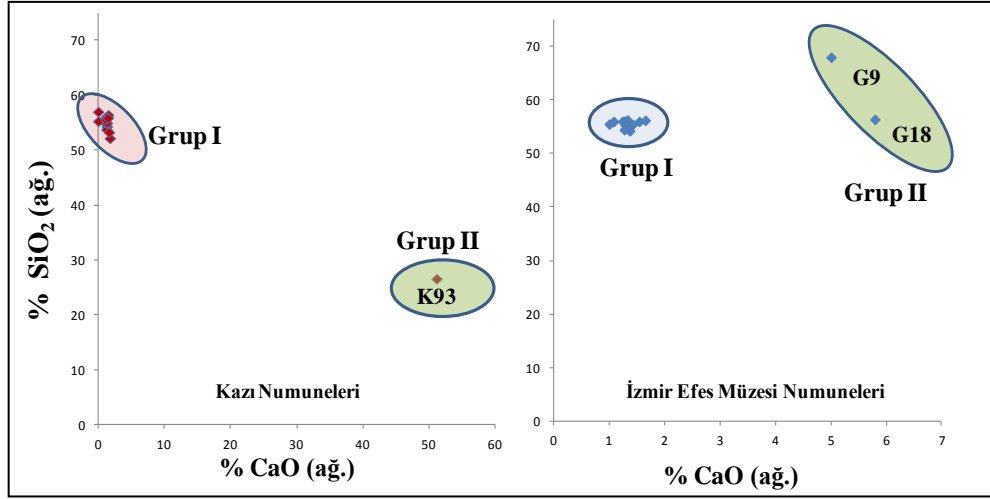
(\* Etkileşim alanı sırdan başlayıp astar bölgesini de içine alarak bünye üzerinde kurşun penetrasyonunun bitiş noktasına kadar olan bölgede hesaplanmıştır.)

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. K12, K30, K35, K36, K40, K46, K50, K118 ve K120 kodlu numunelerin ise bu etkileşim alanlarında sır-bünye reaksiyonları sonucu bazı

kristallere sahip oldukları gözlenmiştir. Bu kristallerin ayrıntılı karakterizasyon sonuçları Bölüm 4.5' te verilmiştir.

Çizelge 4.1' de verilen Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin kırık yüzey SEM-EDX analizi sonuçlarına göre, bünyelerin kompozisyonlarının; % ağırlıkça; 0.95 - 2.35 Na<sub>2</sub>O, 0.93 - 5.60 MgO, 11.46 - 25.24 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.86 - 5.36 K<sub>2</sub>O, 23.41 - 63.35 SiO<sub>2</sub>, 7.73 - 20.34 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.72 - 1.5 TiO<sub>2</sub> aralığında değiştiği gözlenmiştir.

46 adet numuneden 42 adet numunenin bünyelerinde “CaO” miktarı % 1-3.56 (%ağ.) değerleri arasında değişmiştir. Bu durum, numunelerin bünyelerinin genel olarak kalkersiz veya az kalkerli hammaddelerden hazırlandığını göstermektedir. Fakat, K58, K93, K94 ve K106 kodlu numunelerin bünyelerinde bulunan CaO miktarı oldukça dikkat çekicidir, bu numunelerin bünyelerinde sırasıyla; % 17.34, % 50.15, % 8.20, % 10.67 (% ağ.) CaO bulunmuştur. Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numuneleri arasında bulunan bu, dört numunenin diğer numunelerden farklı olarak kalkerli killerden hazırlandığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.2 'de verilen parlatılmış Kazı numunelerinin bünyelerinde ise; % 1.26-1.72 Na<sub>2</sub>O, % 2.9 - 3.98 MgO, % 10.19- 22.78 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 2.54 - 4.93 K<sub>2</sub>O, % 26.56 - 56.97 SiO<sub>2</sub>, % 6.1 - 12.56 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.46 - 1.57 TiO<sub>2</sub> (%ağ.) bulunmuştur, K93 kodlu numune parlatılmış SEM-EDX analizinde de yüksek miktarda CaO (%ağ. %51.19) bulunduğu için, bu numunenin hammaddelerinin kalkerli killerden hazırlandığı doğrulanmıştır. Her iki grup numunenin parlatılmış yüzey analiz sonuçlarına göre % ağırlıkça CaO miktarlarının SiO<sub>2</sub> miktarlarına göre değişim grafiği Şekil 4.34' te verilmiştir.



**Şekil 4.34.** Kazı alanı ve İzmir Efes Müzesi numunelerinin bünyelerinin SEM-EDX analizi sonuçlarına göre %ağırlıkça CaO miktarlarının SiO<sub>2</sub> miktarına göre değişim grafikleri ( Grup I : düşük kalkerli hammaddelerden hazırlanmış numuneler, Grup II: yüksek kalkerli hammaddelerden hazırlanmış numuneler)

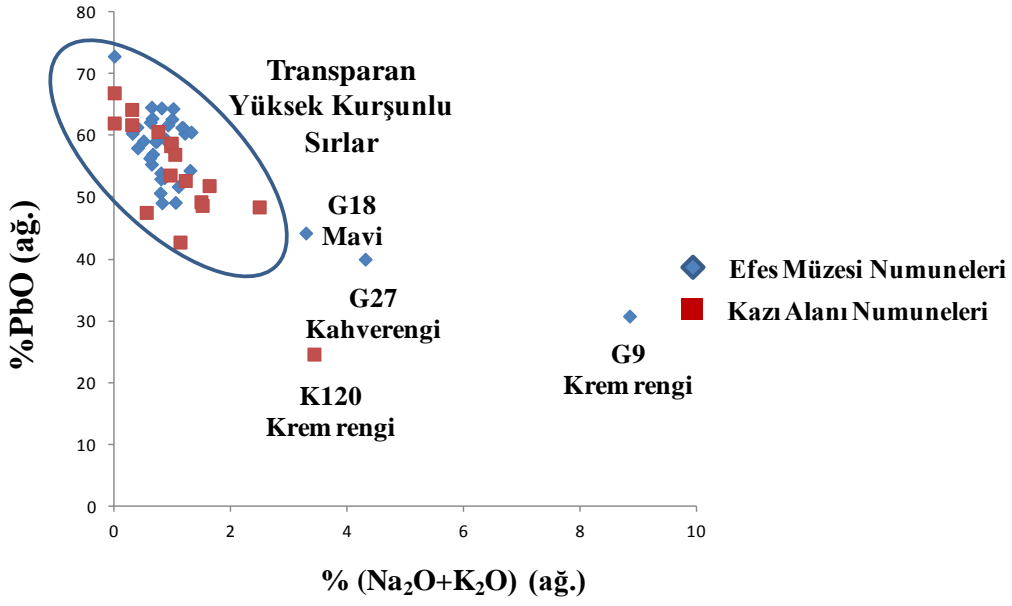
Numuneler, “CaO” oranlarına göre genel olarak iki gruba ayrılmıştır, ilk grubun; kalkersiz veya az kalkerli killerden, ikinci grubun kalkerli killerden hazırlandığı belirlenmiştir. Çoğu numune kalkersiz hammaddelerden hazırlandığı tespit edilen ilk numune grubunun içinde yer almaktadır. İkinci numune grubunun içinde ise parlatılmış yüzey SEM- EDX analizlerine göre K93, G9 ve G18, kırık yüzey SEM-EDX analizlerine göre ise K58 ve K106 kodlu numuneler bulunmaktadır. Ayrıca, tüm numunelerin bünyelerinde bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (ortalama %ağ. ~%10), seramik bünyelerin yapımında kullanılan kalkerli ve kalkersiz hammaddelerin demirce zengin olduklarını göstermektedir .

Numunelerin bünyelerinin kırık yüzey ve parlatılmış yüzey analizleri karşılaştırıldığında, numunelerin tamamının kırık yüzey analizlerinde daha yüksek miktarda “ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ”, daha az miktarda “ SiO<sub>2</sub> ” bulunmuştur. Örneğin; K12 kodlu numunenin kırık yüzey SEM-EDX analizinde %49.87 SiO<sub>2</sub> ve %16.97 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%ağ.) bulunurken, parlatılmış yüzey SEM-EDX analizinde % 54.84 SiO<sub>2</sub> ve % 11.69 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%ağ.) bulunmuştur. Bu durum iki sebepten kaynaklanmış olabilir; i) SEM-EDX analizlerinde, düz ve parlatılmış yüzeylerden alınan nicel sonuçlar her zaman daha güvenilirdir, bu sebeple, kırık yüzey ve parlatılmış yüzey SEM-EDX analizleri sonuçları arasında bir miktar farklılık gözlenebilir [54].

ii) Aynı zamanda, kırılmanın kırılman kırılğan kuvars taneleri üzerinden gerçekleşmesi ile kırık yüzey alanında daha sünek bölgenin kalmasına bağlı olarak, kırık yüzey analizlerinde “Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” miktarı parlatılmış yüzey analizlerinde ki “Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” miktarına göre daha fazla bulunmuş olabilir. Çizelge 4.3 ‘te verilen İzmir Efes Müzesi numunelerinin bünyelerinde ise, %ağırlıkça; 0.9 - 1.87 Na<sub>2</sub>O, 2.65 - 4.28 MgO, 15.55- 23.25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.21 - 4.95 K<sub>2</sub>O, 54.69-67.99 SiO<sub>2</sub>, 1 - 5.79 CaO, 5.64 - 11.13 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 - 1.45 TiO<sub>2</sub> bulunmuştur. Bu değerlere göre, müze numunelerinin bünyelerinin kompozisyonlarının, kazı numunelerinin bünyelerinin kompozisyonları ile benzerlik gösterdiği söylenebilir.

Numunelerin sırlarının SEM-EDX analizi sonuçlarına göre; G9, G18, G27 ve K120 kodlu numuneler hariç, tüm numunelerinin sır kompozisyonlarının transparan yüksek kurşunlu sır kompozisyonundan ( % ağı. 0 - 2 alkali, 45 - 90 PbO) hazırlandığı belirlenmiştir [36]. Numunelerin sır kompozisyonlarında bulunan kurşun oksit ve alkali toplamları oranını gösteren grafik Şekil 4.35 ‘te verilmiştir. G9 (krem rengi), G18 (mavi), G27 (kahverengi) ve K120 (krem rengi) kodlu numunelerin sırlarında ise, alkali kurşunlu sır kompozisyonu belirlenmiştir.

K120 kodlu numunenin krem renkli sırası haricinde tüm numunelerin sırlarının sadece kurşun oksitten hazırlandığı söylenebilir. K120 kodlu numunenin krem renkli sırasında ise kurşun oksit ve silika karışımı kullanıldığı düşünülmektedir. Çünkü, numunenin sırasında bulunan %ağı. SiO<sub>2</sub> miktarı (59.32) bünyesinde bulunan %ağı. SiO<sub>2</sub> (53.24) 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. [55] tarafından yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 4.35. Ayasuluk ve İsa Bey Hamamı Numunelerinin sırlarının SEM-EDX analizi sonuçlarına göre % (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) ve % PbO oranları

Numunelerin sırlarındaki renk verici pigmentler incelendiğinde ise, yeşil renkli; K7, K12, K30, K35, K36, K40, K46, K50, K55, G1 (açık yeşil sır), G3F, G6 (koyu yeşil sır), G7 kodlu numunelerin sırında yeşil renk verici oksit olarak CuO ve FeO birlikte kullanılmıştır. G1 (yeşil graffito), G5F, G6, G19, G27, G28, G35, K56 ve K118 kodlu numunelerde yeşil renk kaynağının sadece Fe (II) oksitlere bağlı olduğu belirlenmiştir [55]. Yeşil renk verici pigment olarak sadece bakırın kullanıldığı numuneler ise, K16, K42 ve K60 kodlu numunelerdir. Sarı ve kahverengi renge sahip sırların K7 ve G27 kodlu numuneler hariç, Fe<sup>+3</sup> oksitleri ve kompleksleri ile renklendirildiği düşünülmektedir [38]. K7 ve G27 kodlu numunelerin kahverengi sırlarında ise demirden farklı olarak MnO oksitinin varlığı da sırlarda kahverenginin elde edilmesinde katkı sağlamış olabilir [41]. G18 kodlu numunenin tek renkli opak mavi sırında ise ağırlıkça % 6.76 “SnO<sub>2</sub>” bulunmuştur. Sır kompozisyonunda bulunan ağırlıkça % 5-10 SnO<sub>2</sub> sırda opaklık eldesi için yeterli olabilmektedir [56]. Ramos ve ark. [57] tarafından yapılan bir çalışmada oktahedral yapıda olan “FeO” bileşiğinin sıra mavi renk verdiği belirtilmiştir. Dolayısı ile G18 kodlu numunenin mavi renkli sırlarının SEM-EDX

analizi sonucuna bakıldığında ağırlık % 0.96 bulunan “FeO” (Çizelge 4.5’ de % 0.42 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bileşiğinin sırda mavi renk eldesini sağladığı düşünülmektedir.

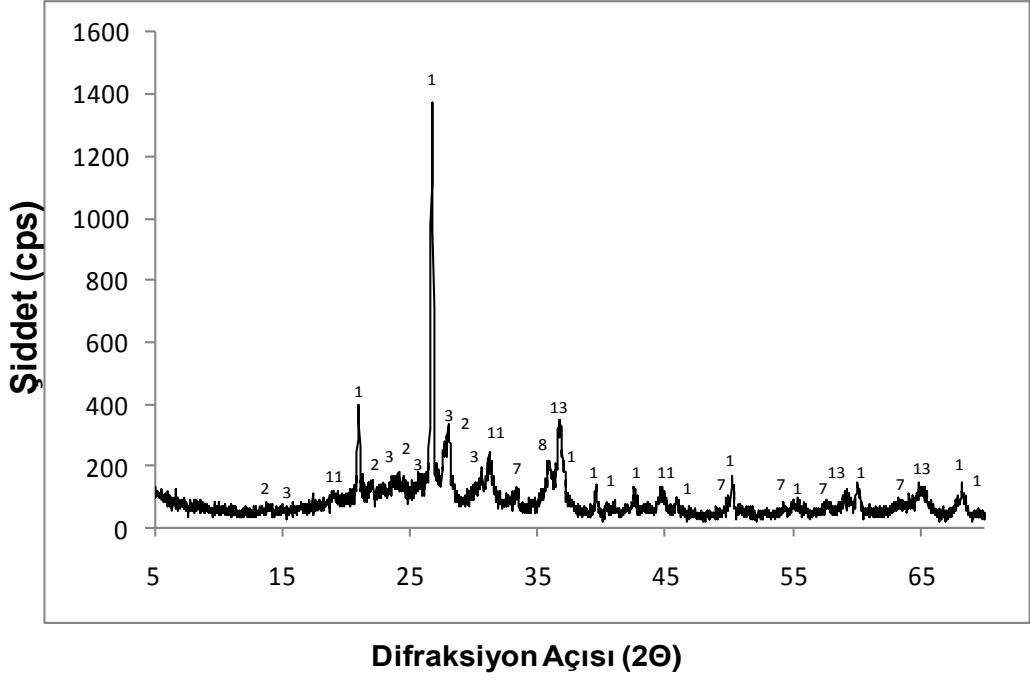
#### 4.2. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi Sonuçları

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 4.7’ de verilmiştir. Ayasuluk Hamam kazılarında elde edilmiş numunelerin XRD paternleri Şekil 4.36 - 4.44 arasında, İsa Bey Hamam kazısından elde edilen numunelerin XRD paternleri ise Şekil 4.45 - 4.59 arasında görülmektedir.

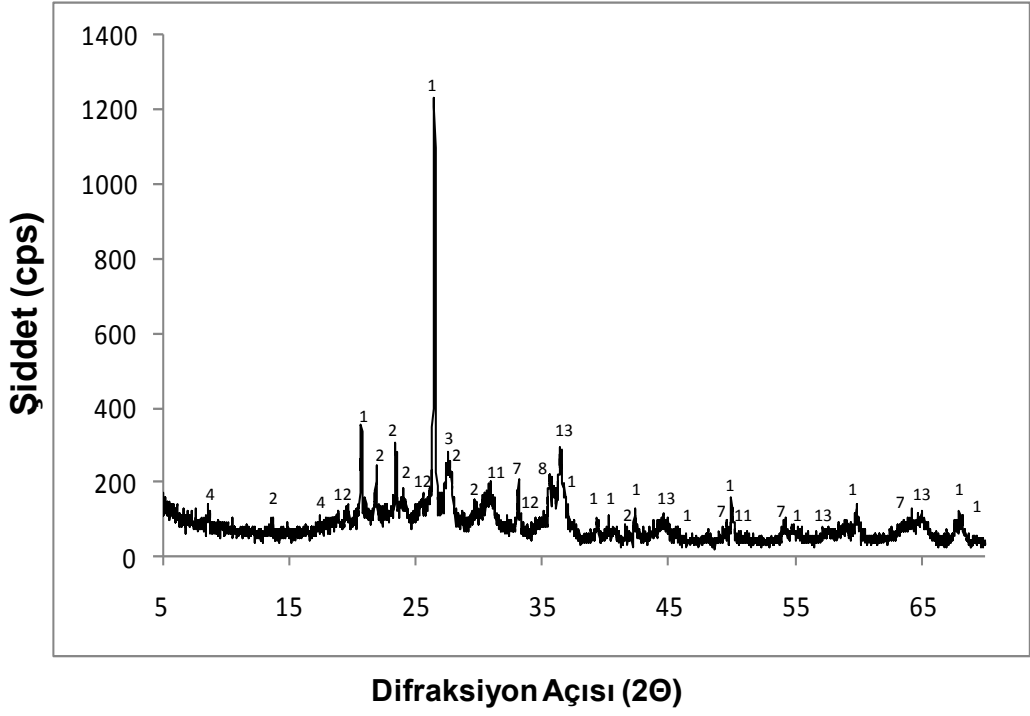
İllit/muskovit ve mika yapısının 900-1000°C arası bozunduğu bilinmektedir [58-61]. Pişirim sıcaklığının bu sıcaklık aralığını geçmediği sürece, seramik bünyesinde kil ve mika fazlarının bulunduğu söylenebilir. Bu fazların bozunumları tamamlandıktan sonraki sıcaklıklarda ise spinel (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile hersinit (FeO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) arası bir ara faz oluştuğu bilinir [62]. Kalsitin, CaO ve CO<sub>2</sub> ‘e ayrışması ise 650°C’ de başlayıp 900°C’ den sonra tamamlanır [60,63]. Fakat, toprağa gömülme sonrası yapıda bulunan CaO, tekrar karbonizasyona uğrayarak kalsit fazını oluşturabilir [60]. Kuvars ve feldispatlar kararlılıklarını 1000°C’ ye kadar korurken [64], 850°C’de CaO ve illitin reaksiyonu sonucu gehlenit fazı oluşur [33].

**Çizelge 4.7.** XRD paternlerinde bulunan fazların pikler üzerinde numara olarak karşılıkları ve kart numaraları

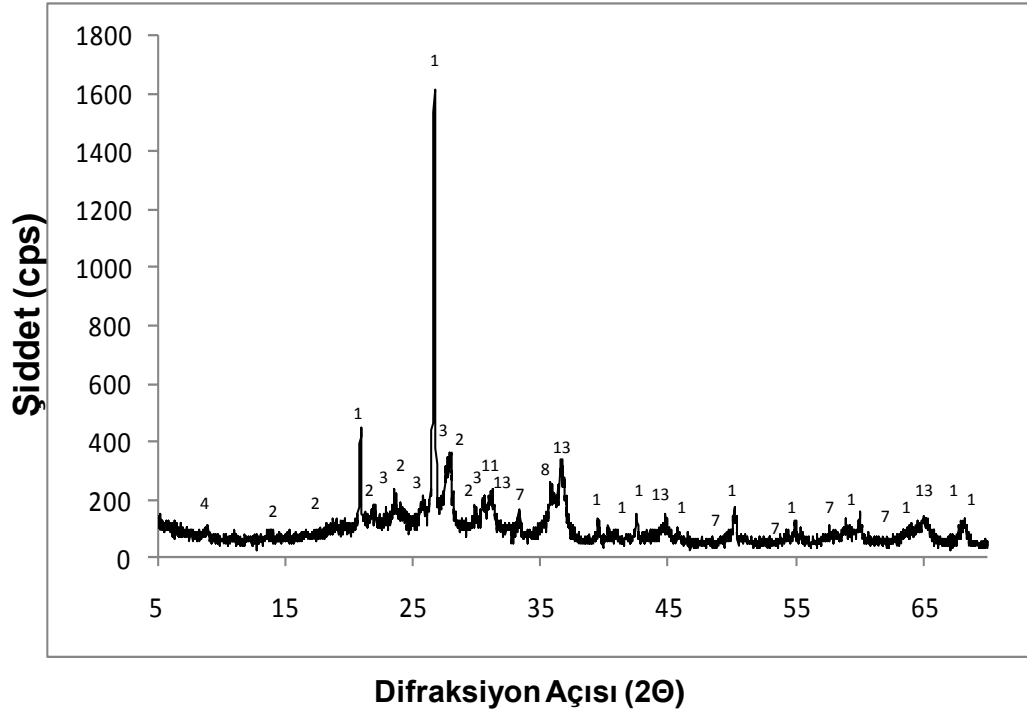
Numara	Faz	J.I.P Kart No	
1	Kuvars (SiO <sub>2</sub> )	00-046-1045	
2	Plajiyoklas	Albit [(Na,Ca)(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	00-041-1480
		Anortit [(Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ]	00-018-1202
3	K-feldispat (mikroklin) (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	00-019-0932	
4	Kil	İllit [(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	00-026-0911
		Muskovit/[(K,Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3,1</sub> Al <sub>0,9</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	00-007-0042
		Flogopit [KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	00-010-0492
5	Piroksen	Öjit [Ca(Mg,Fe)Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	00-024-0201
		Diopsit [Ca(Mg,Al)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	00-041-1370
6	Spinel (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	00-021-1152	
7	Hematit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	00-033-0664	
8	Maghemit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	00-025-1402	
9	Karbonatlar	Dolomit [CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	00-036-0426
		Kalsit (CaCO <sub>3</sub> )	00-047-1743
10	Magnezihornblend [(Ca,Na) <sub>2,26</sub> (Mg,Fe,Al) <sub>5,15</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	00-020-0481	
11	Melilit	Gehlenit (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> )	00-035-0755
		Akermanit (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	00-035-0592
12	Mika [( Potasyum mika/(KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> )]	00-046-0741	
13	Hersinit (FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	00-034-0192	



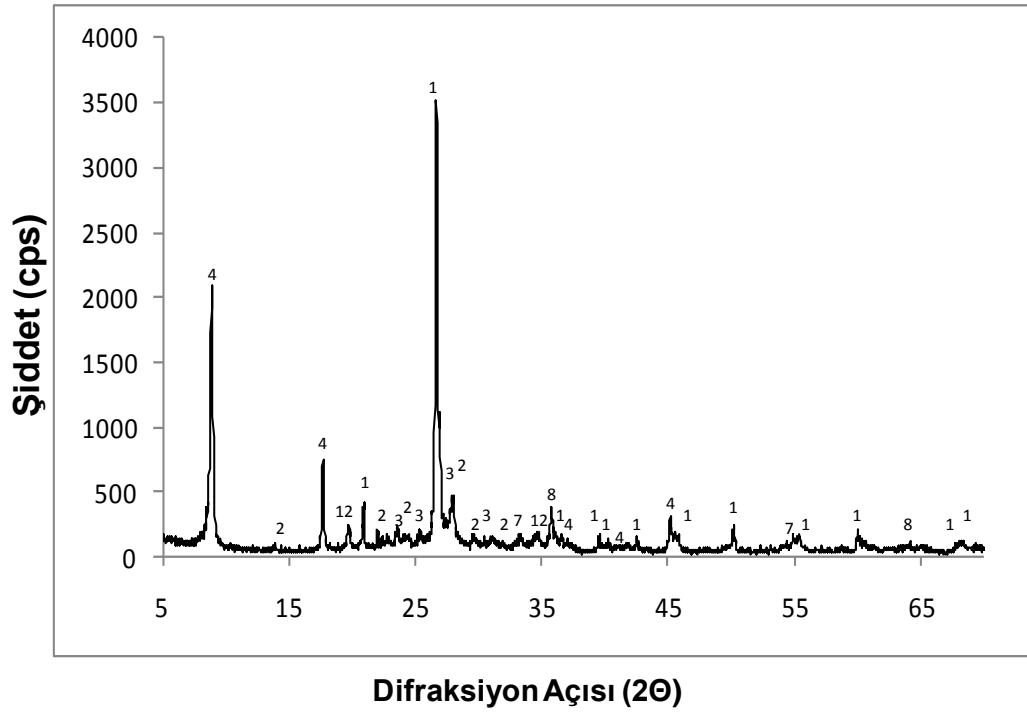
Şekil 4.36. K18 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



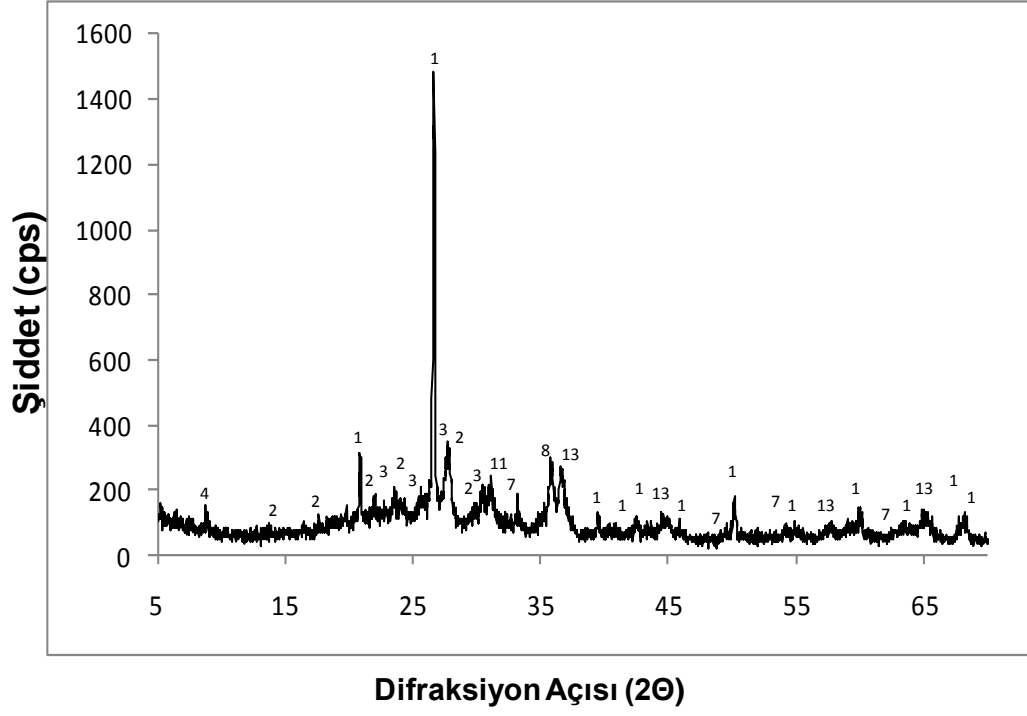
Şekil 4.37. K30 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



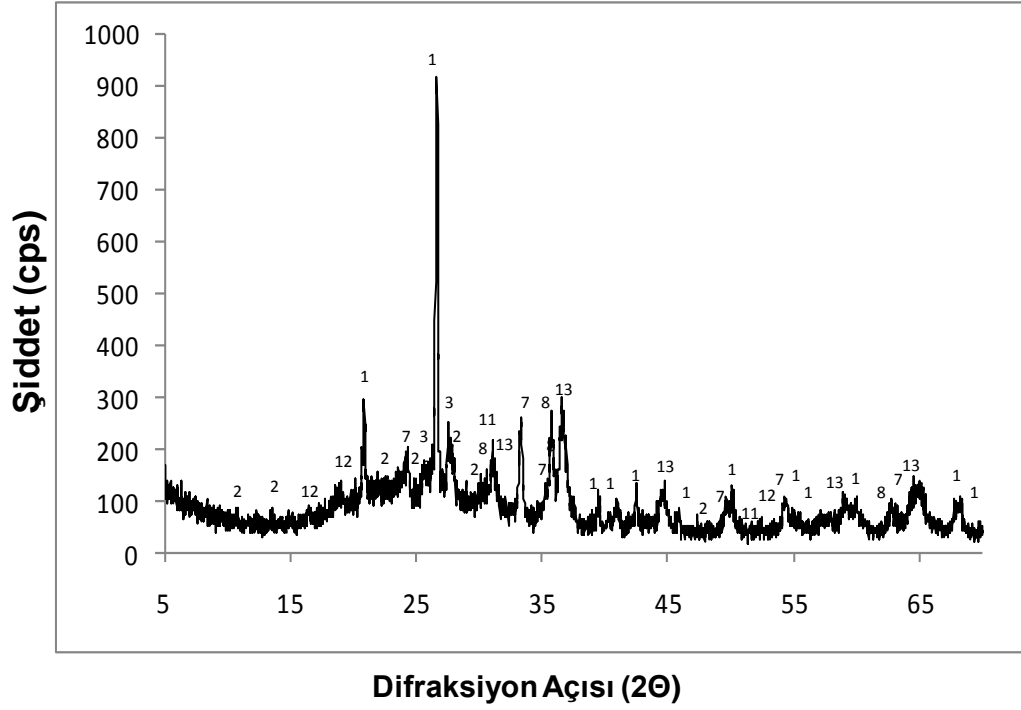
Şekil 4.38. K40 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



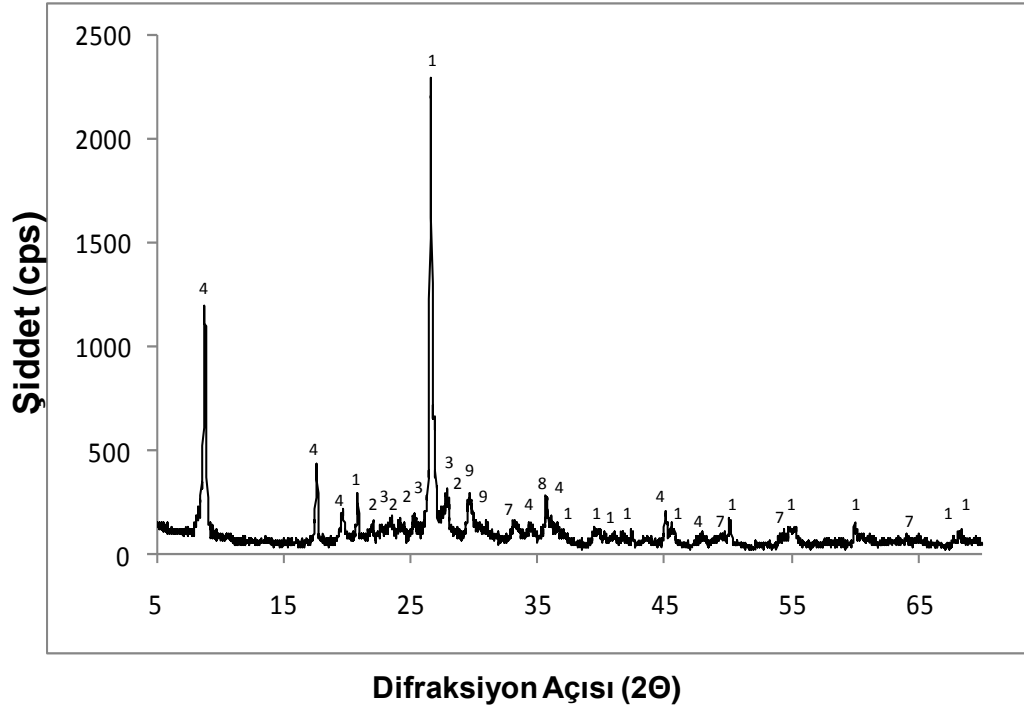
Şekil 4.39. K49 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



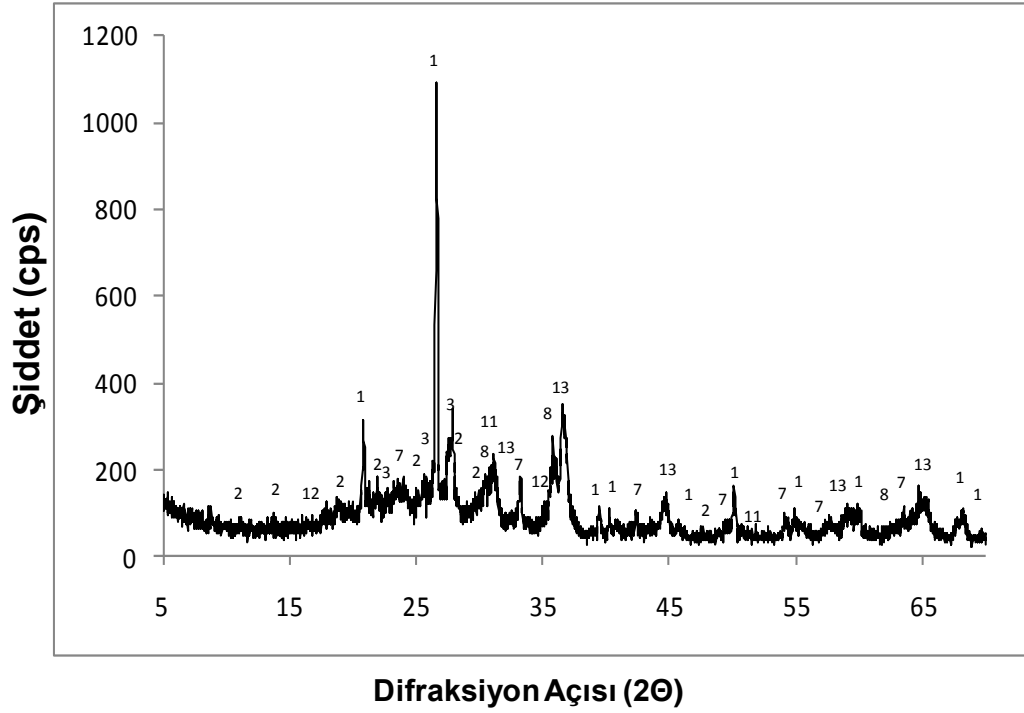
Şekil 4.40. K50 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



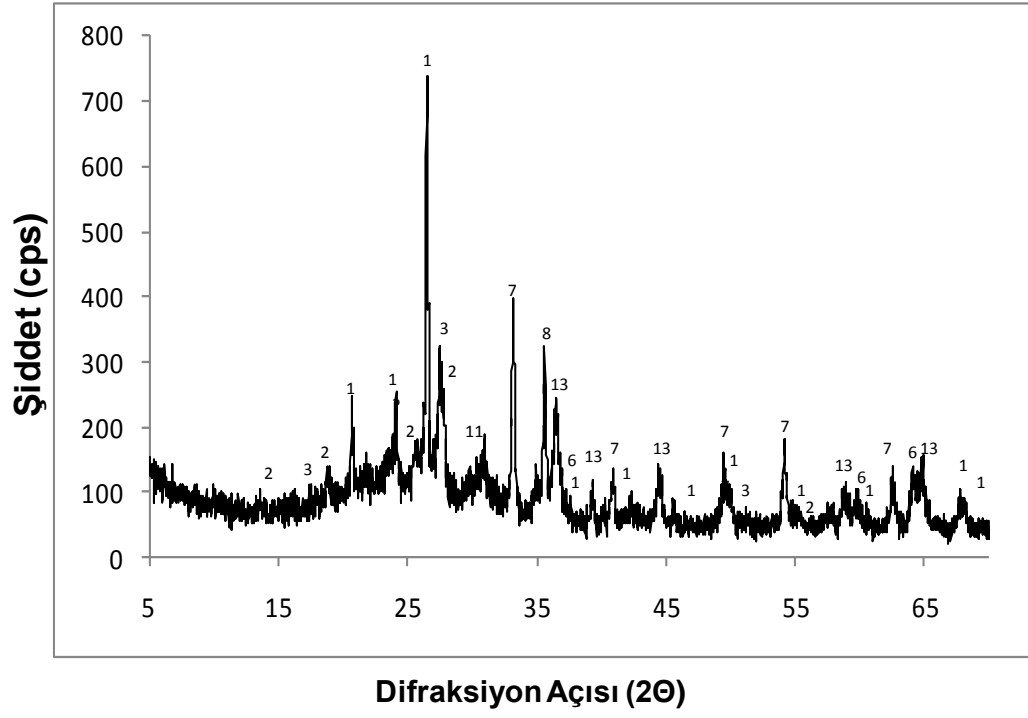
Şekil 4.41 .K51 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



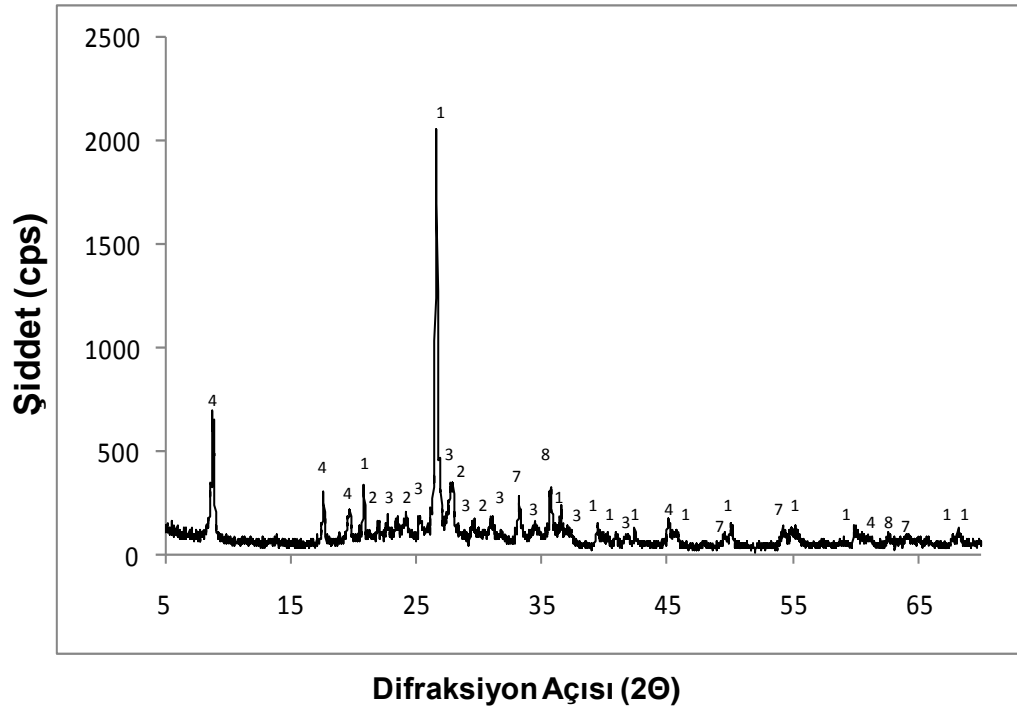
Şekil 4.42.K58 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



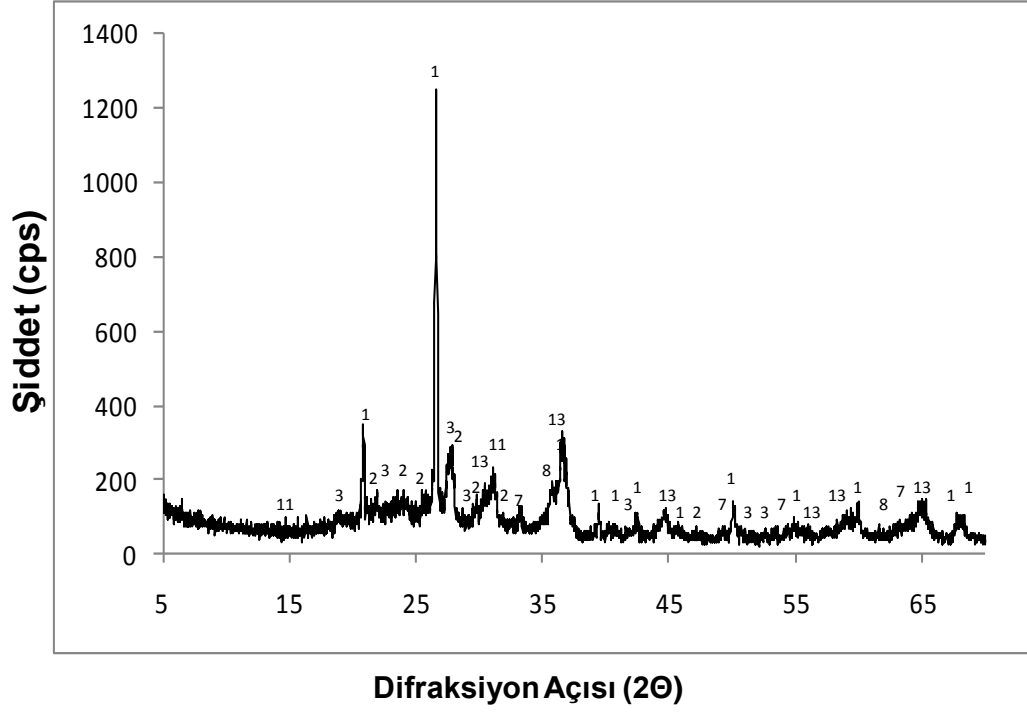
Şekil 4.43. K94 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



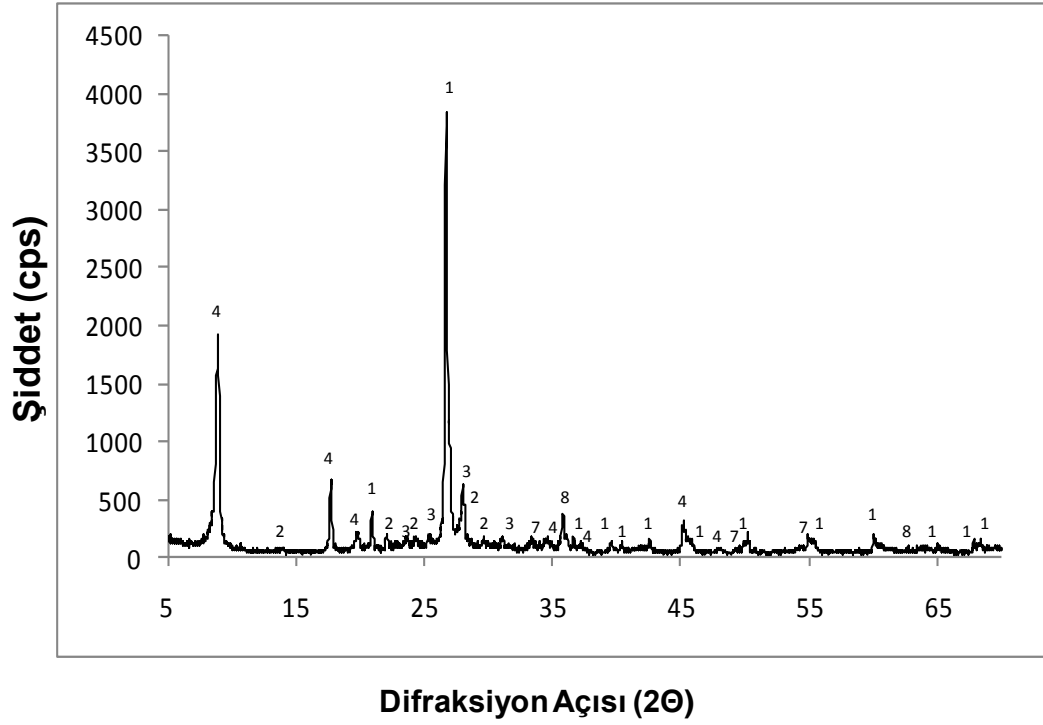
Şekil 4.44. K120 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



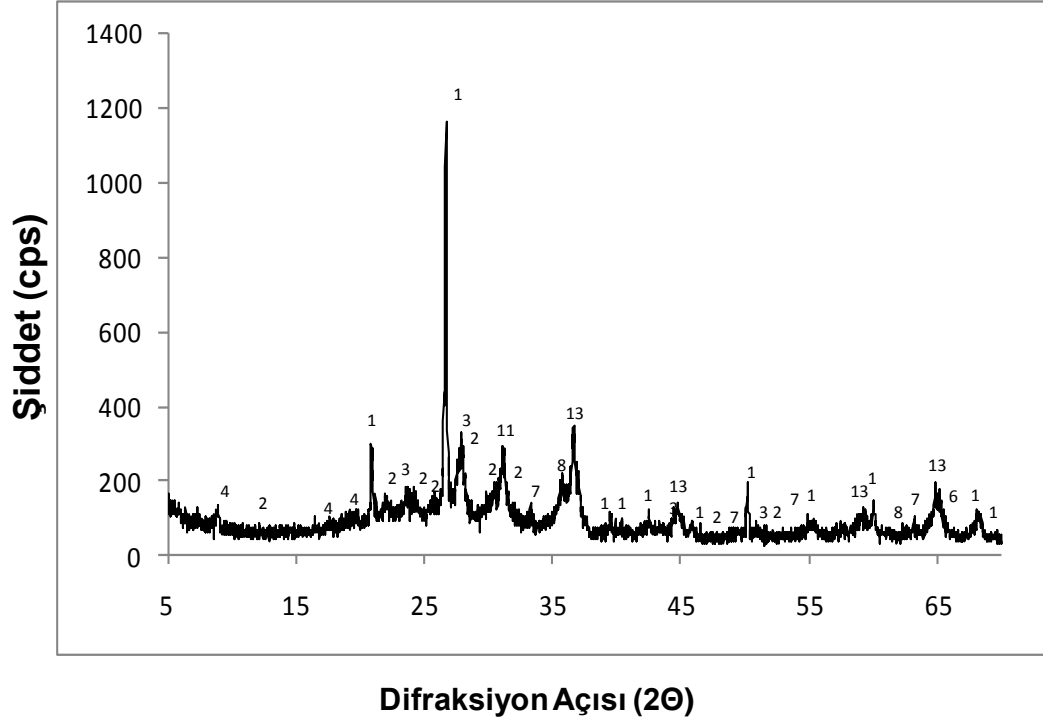
Şekil 4.45.G1 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



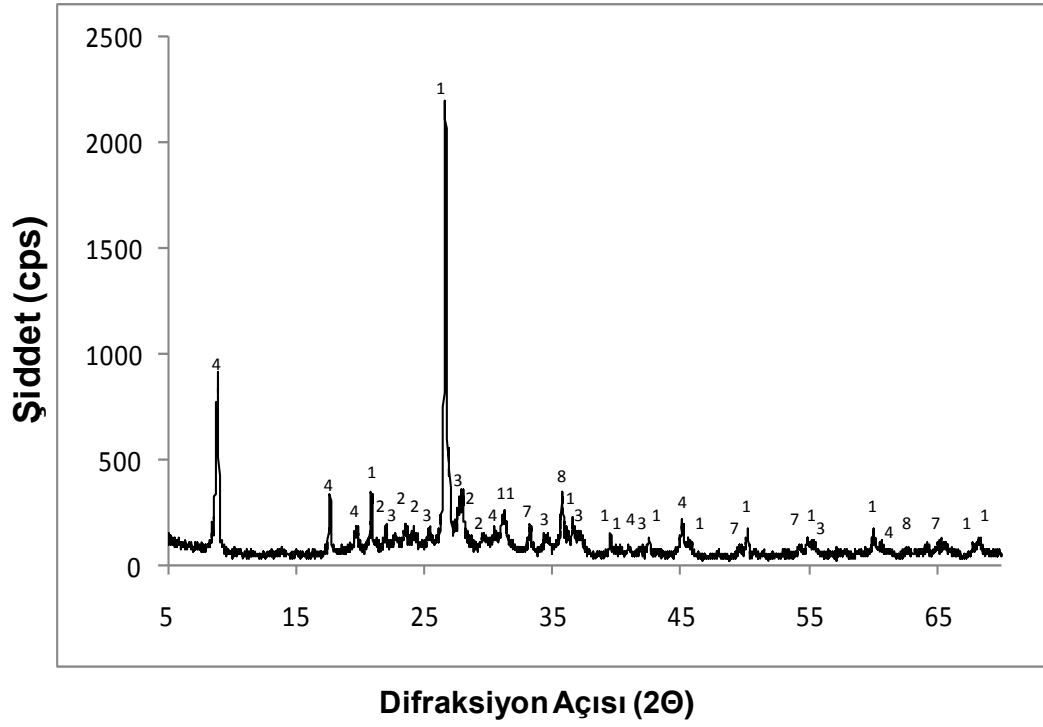
Şekil 4.46.G3F kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



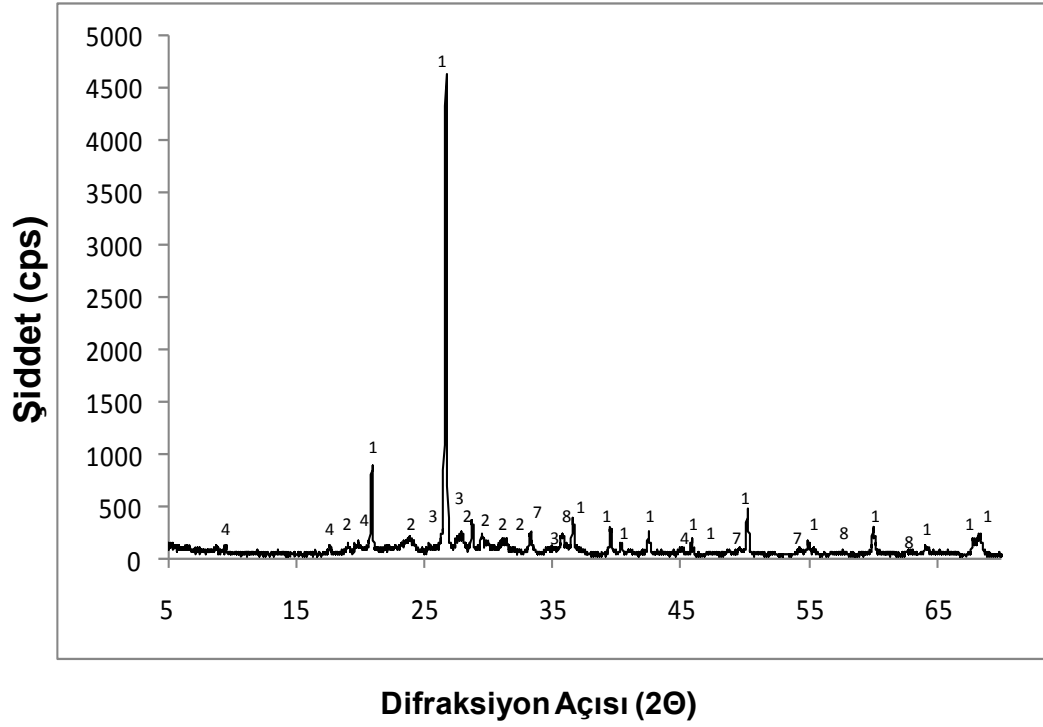
Şekil 4.47. G5F kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



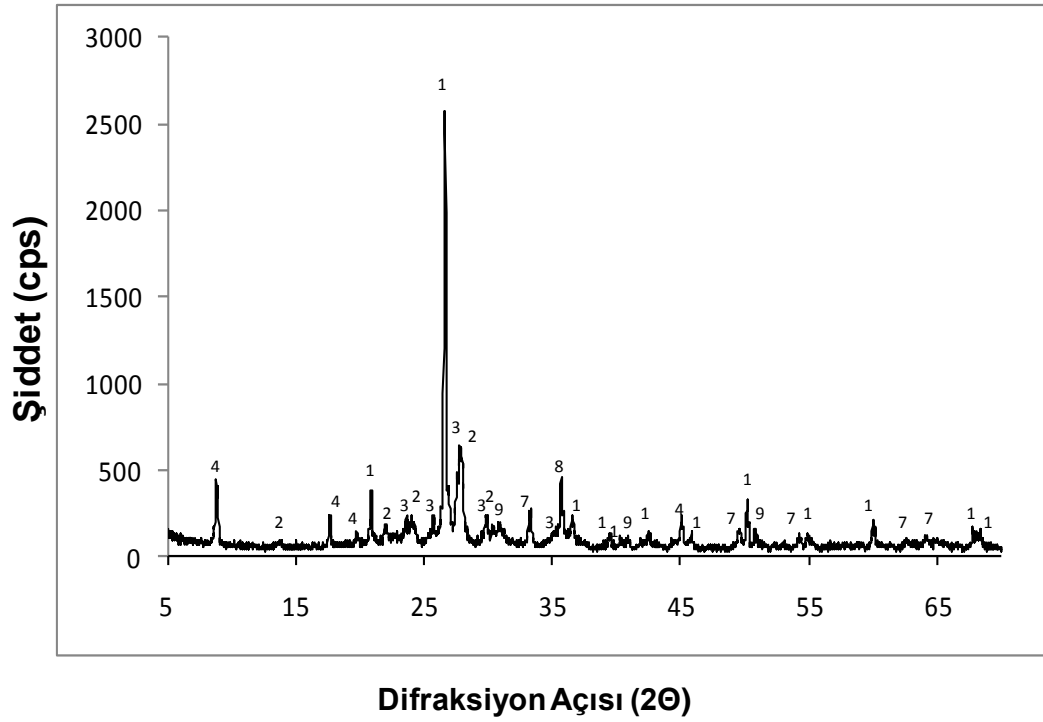
Şekil 4.48. G6 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



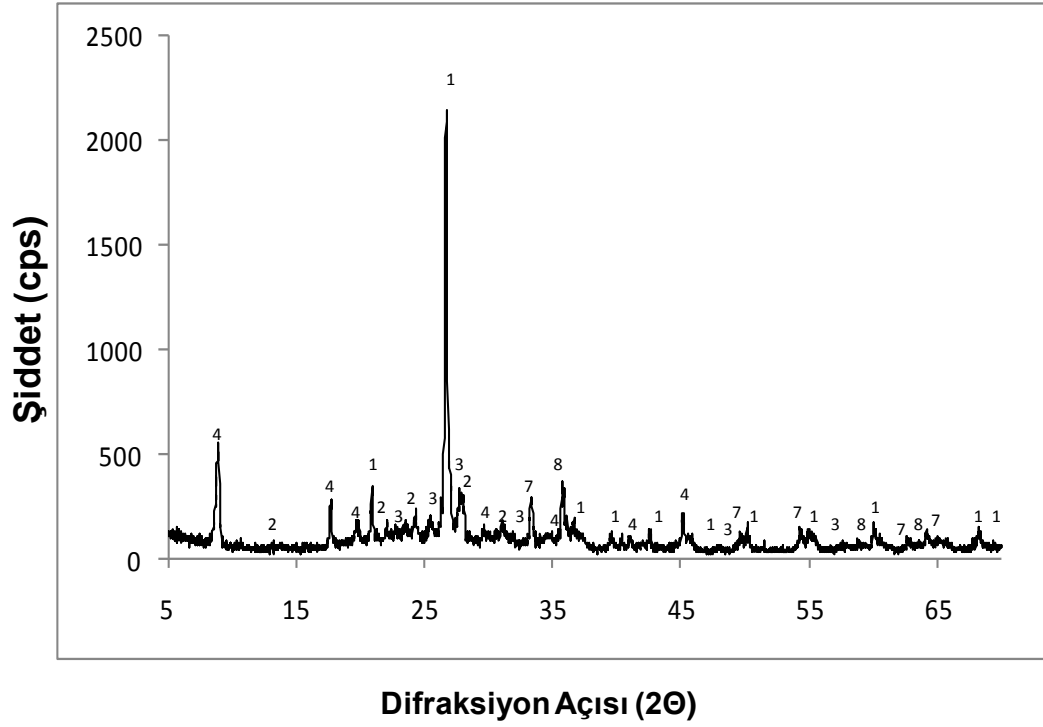
Şekil 4.49. G7 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



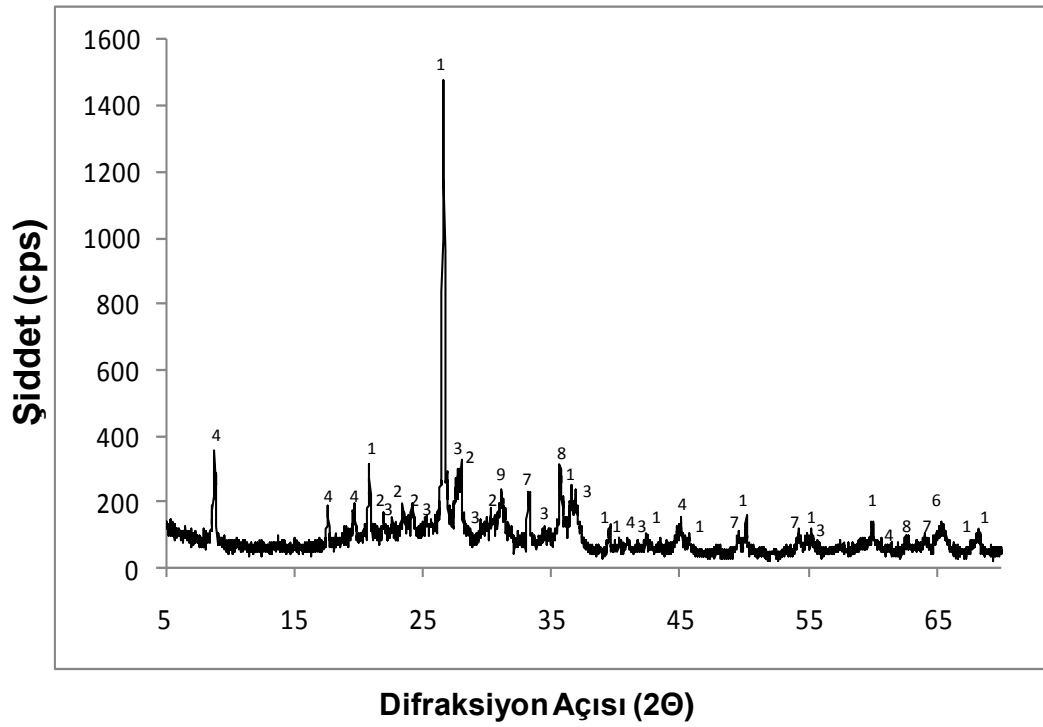
Şekil 4.50. G9 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



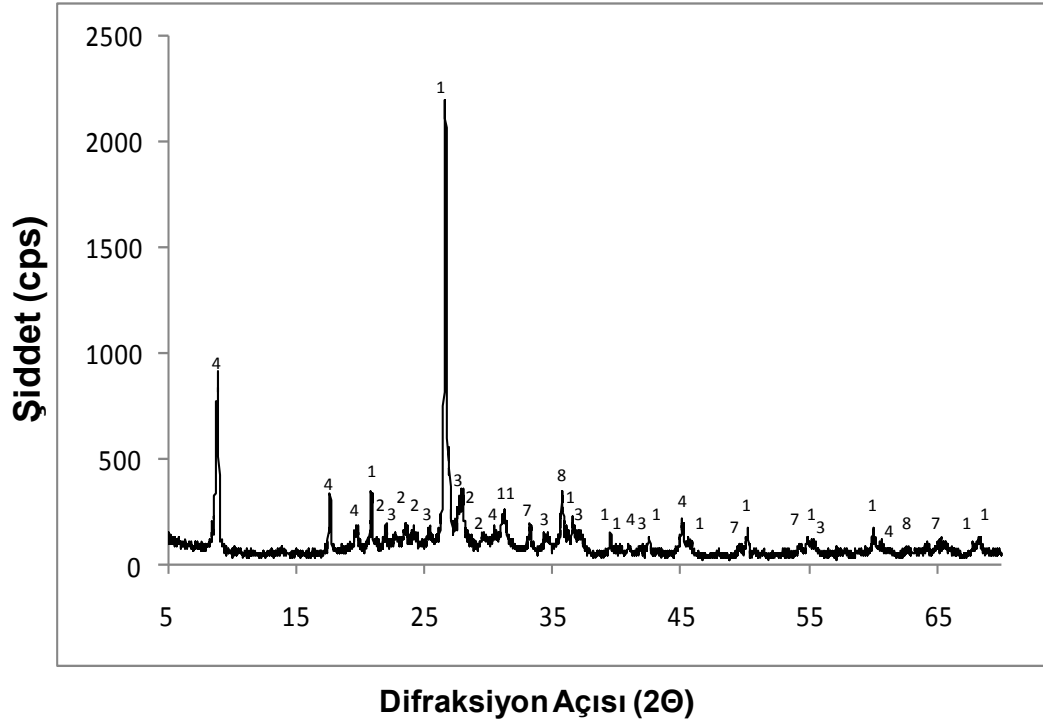
Şekil 4.51. G18 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



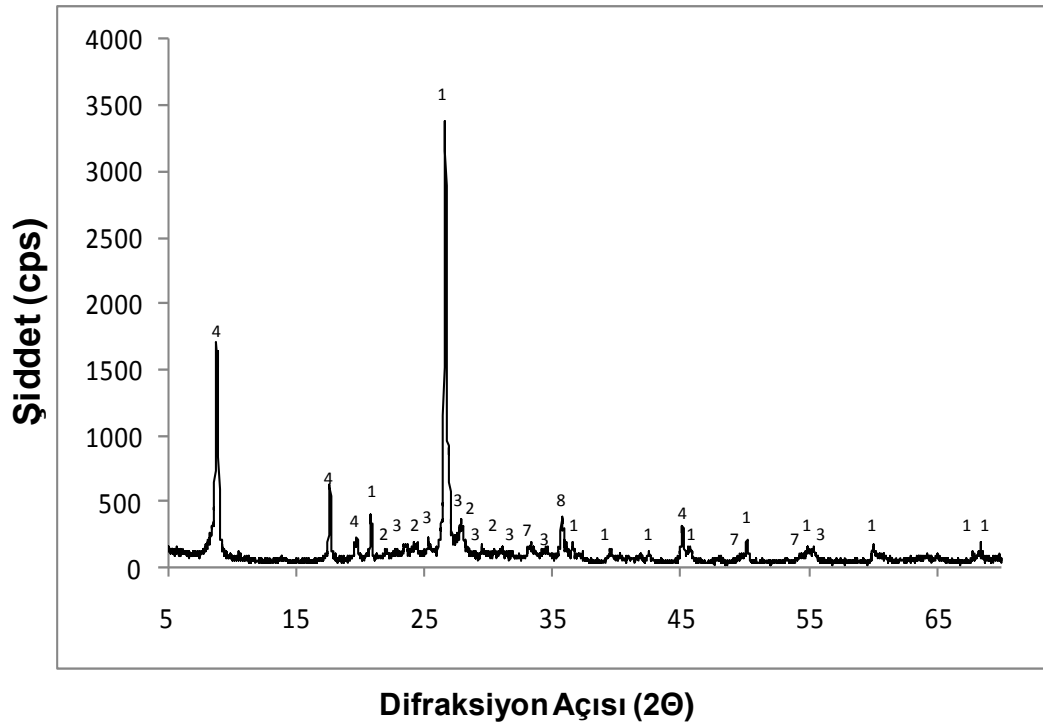
Şekil 4.52. G19 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



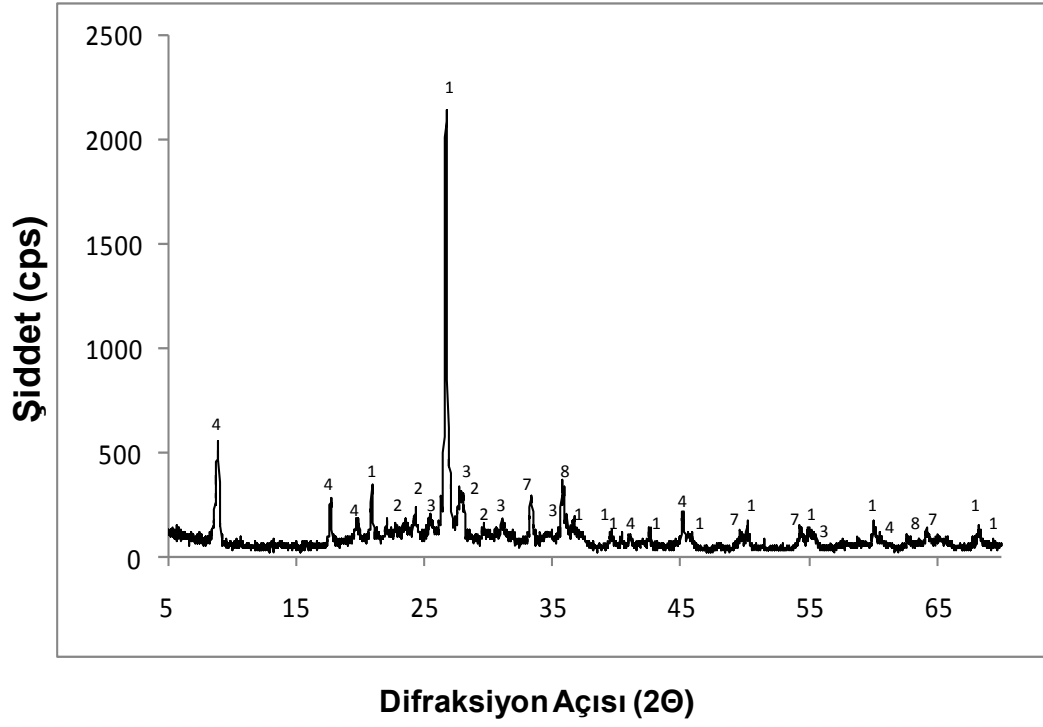
Şekil 4.53. G20 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



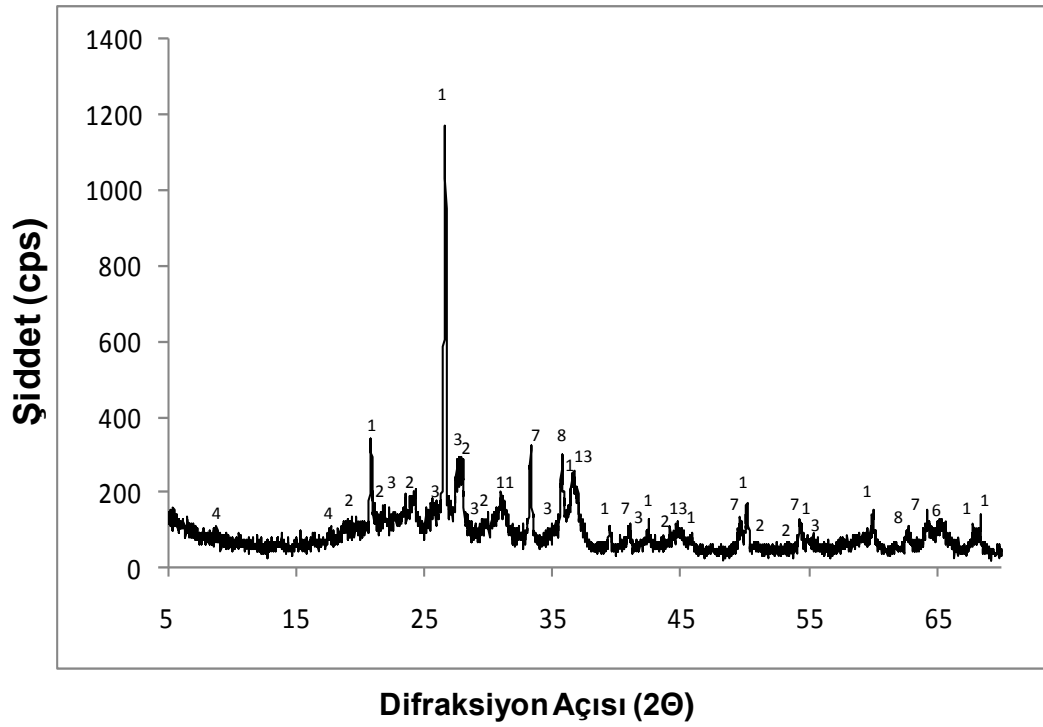
Şekil 4.54. G27 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



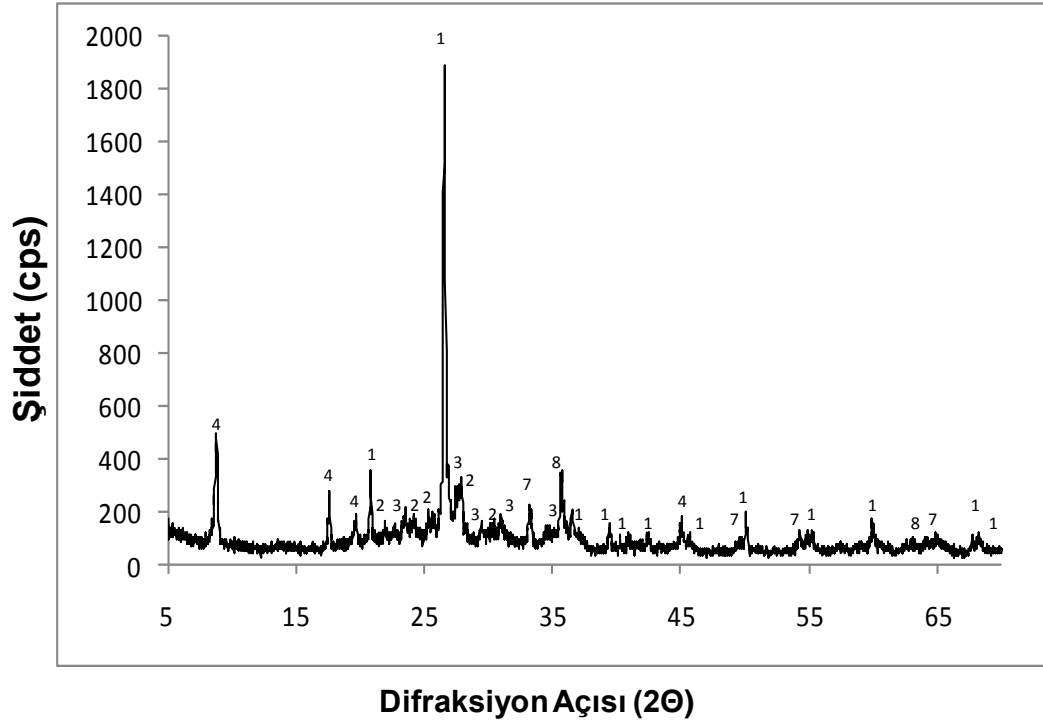
Şekil 4.55. G28 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



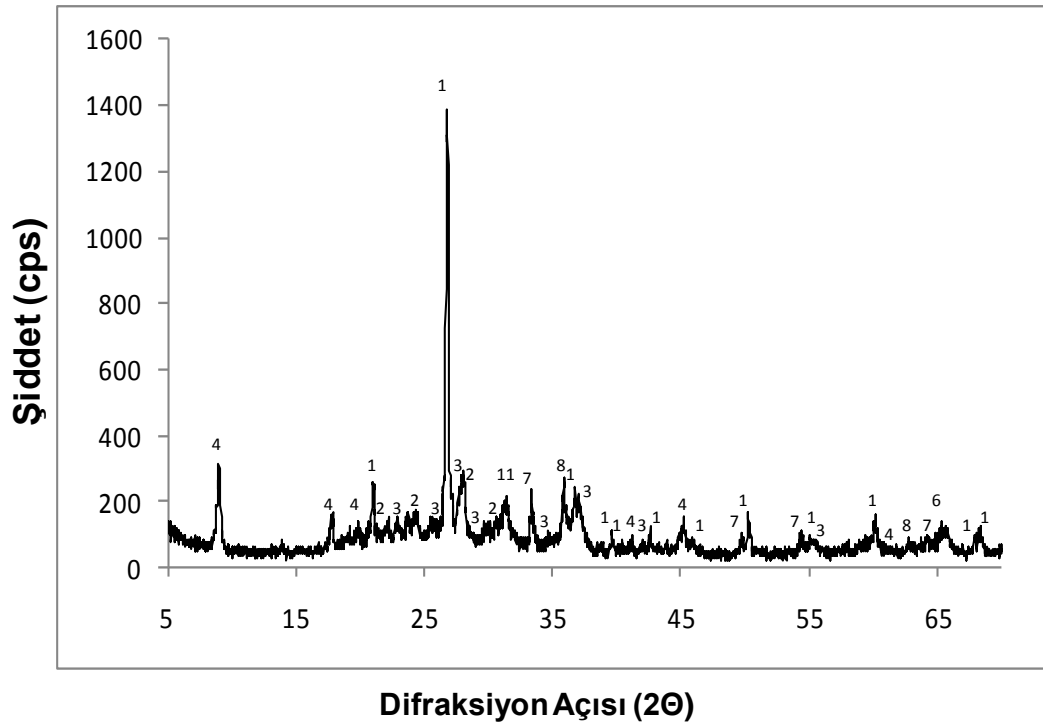
Şekil 4.56. G29 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



Şekil 4.57. G33 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



Şekil 4.58. G34 kodlu numuneye ait temsili XRD grafiği



Şekil 4.59. G35 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 4.8 'de verilmiştir. Çalışmada incelenen numuneler pişirim sıcaklıklarına göre; 600-700°C, 900-950°C, 850-900 °C ve 1000-1050 °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. XRD paternlerinde çok düşük kil şiddetine ve hersinit/spinel gibi kil bozunumunun ardından oluşan fazlara rastlanan numunelerin ise 900-950 °C aralığında pişirildiği kanısı oluşmuştur. Çünkü; bu numunelerde kil minerallerinin bozunumları tam gerçekleşmemiştir fakat; bir miktar hersinit ve spinel fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Yapısında çok az miktarda kil minerali ve hiç hersinit/spinel gibi yüksek sıcaklık fazları içermeyen numunelerin, kil minerallerinin bozunumunun tam gerçekleşmediği için 850-900 °C arasında pişirildikleri düşünülmektedir. Yapısında hiç kil minerali bulundurmayan bir miktar hersinit ve spinel içeren numunelerin ise pişirim sıcaklıklarının 1000-1050 °C aralığında olduğu tahmin edilmektedir. Numunelerin bünyelerine ait XRF ve SEM-EDX sonuçlarına göre kalkerli killerden hazırlandığı belirlenen K94, G9 ve G18 kodlu numunelerin XRD sonuçları ile kalkersiz killerden hazırlandığı belirlenen numunelerin XRD sonuçları arasında çok büyük farklılıklar gözlenmemiştir. G18 kodlu numunenin düşük pişirim sıcaklığında pişirilmesinden dolayı bünyesinde bir miktar kalsit ve dolomit fazlarının kaldığı tespit edilmiştir. Kalkerli hammaddelerden hazırlandığı belirlenen, G9 ve K94 kodlu numunelerde XRD analizi sonuçlarına göre; karbonatlı minerallerin bozunumunun %100 gerçekleştiği belirlenmiştir.

XRD analizinden elde edilen fazlar, pişirim sıcaklığının yanısıra pişirim atmosferi ile de ilgili ip uçları verebilir [65]. 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 [66].

**Çizelge 4.8.** Numunlerin bünyelerinde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları

	Numune	Belirlenen Fazlar	Tahmini Pişirim Sıcaklığı (°C)
Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı Numuneleri	<b>K18</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), Hersinit	1000-1050
	<b>K30</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), K-mika, Hersinit	900-950
	<b>K40</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), Hersinit	800-850
	<b>K49</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), K-mika	600-700
	<b>K50</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), Hersinit	900-950
	<b>K51</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), K-mika, Hersinit	1000-1050
	<b>K58</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit)	600-700
	<b>K94</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), K-mika, Hersinit	1000-1050
	<b>K120</b>	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), Hersinit, Spinel	1000-1050

Çizelge 4.8. Numunlerin bünyelerinde bulunan fazlar ve tahmini pişirim sıcaklıkları (Devam)

	Numune	Belirlenen Fazlar	Tahmini Pişirim Sıcaklığı (°C)
İzmir-Efes Müzesi Numuneleri	G1	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	600-700
	G3F	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), Hersinit	1000-1050
	G5F	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	600-700
	G6	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Hersinit, Spinel	900-950
	G7	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit)	600-700
	G9	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	850-900
	G18	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit)	600-700
	G19	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	600-700
	G20	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Karbonatlı mineraller (kalsit/dolomit), Spinel	900-950
	G27	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit),	900-950
	G28	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	600-700
	G29	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	600-700
	G33	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Hersinit, Spinel	900-950
	G34	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit)	600-700
	G35	Kuars, Plajiyoklas (albit/anortit), K-feldispat (mikroklin), Kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), Demir mineralleri (hematit, maghemit), Melilit (gehlenit/akermanit), Hersinit, Spinel	900-950

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

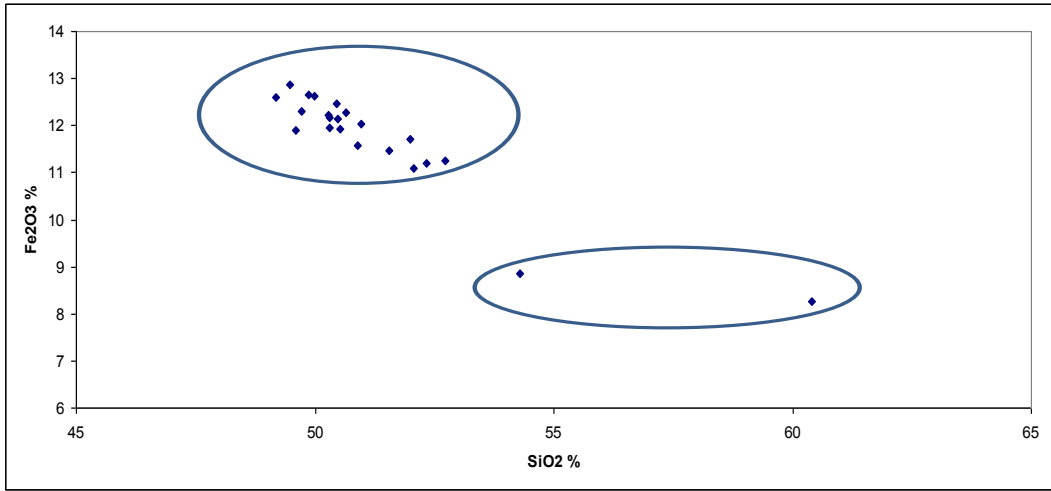
Kazı alanı ve İzmir Efes Müzesi numunelerin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen % ağırlıkça kimyasal kompozisyonları sırasıyla Çizelge 4.9 - 4.10' da verilmiştir. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO ve TiO<sub>2</sub> numunelerin bünyelerinde bulunan oksitlerdir. Bu oksitlerin, % ağırlıkça miktarlarına ilişkin grafikler Şekil 4.60' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı numunelerinin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonları (%ağırlıkça)

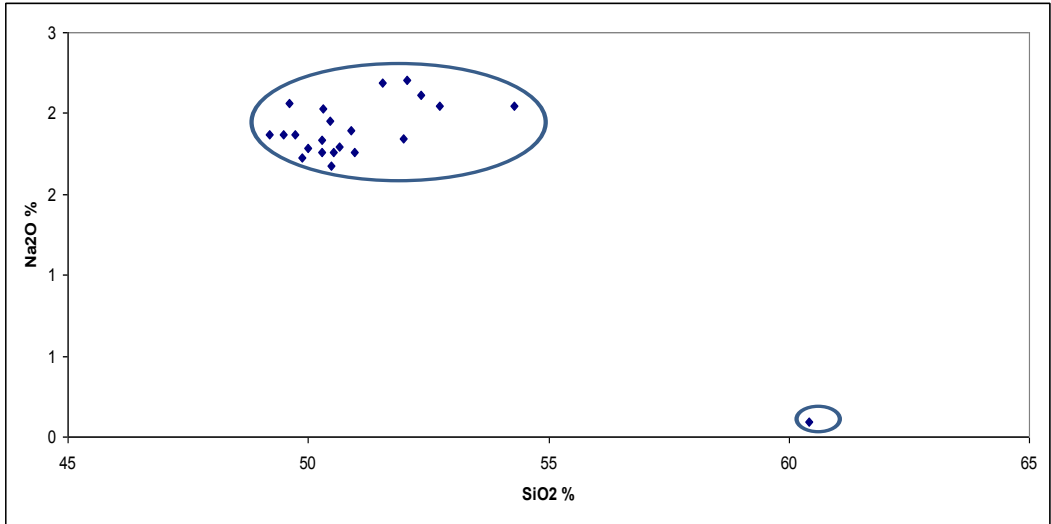
Oksitler (% ağı.)	K18	K30	K50	K40	K49	K50	K51
SiO <sub>2</sub>	52,346	50,637	49,729	50,460	51,543	49,729	49,865
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,676	23,250	22,961	23,186	22,703	22,961	23,670
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,189	12,274	12,290	12,456	11,471	12,290	12,663
Na <sub>2</sub> O	2,111	1,792	1,870	1,955	2,185	1,870	1,727
K <sub>2</sub> O	4,641	4,947	4,710	4,640	4,659	4,710	4,532
CaO	1,305	1,355	1,311	1,305	1,354	1,311	1,250
MgO	3,893	3,870	4,027	4,046	3,813	4,027	4,179
TiO <sub>2</sub>	1,100	1,093	1,095	1,004	1,095	1,095	1,079
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,222	0,262	0,259	0,266	0,223	0,259	0,264
SO <sub>3</sub>	0,016	0,031	0,015	0,019	0,041	0,015	0,019
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	0,069	0,056	0,049	0,050	0,056	0,057
MnO	0,138	0,158	0,147	0,155	0,158	0,147	0,135
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NiO	0,037	0,022	0,027	0,028	0,026	0,027	0,027
CuO	0,028	0,031	0,054	0,031	0,028	0,054	0,024
ZnO	0,024	0,025	0,025	0,024	0,025	0,025	0,028
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Rb <sub>2</sub> O	0,051	0,049	0,000	0,000	0,066	0,000	0,058
SrO	0,024	0,022	0,023	0,023	0,025	0,023	0,021
ZrO <sub>2</sub>	0,037	0,036	0,041	0,035	0,038	0,041	0,035
BaO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,220	0,000	0,319
PbO	0,088	0,077	1,361	0,289	0,279	1,361	0,050

Çizelge 4.10. İzmir Efes Müzesi numunelerinin bünyelerine ait WDXRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyonları (% ağırlıkça)

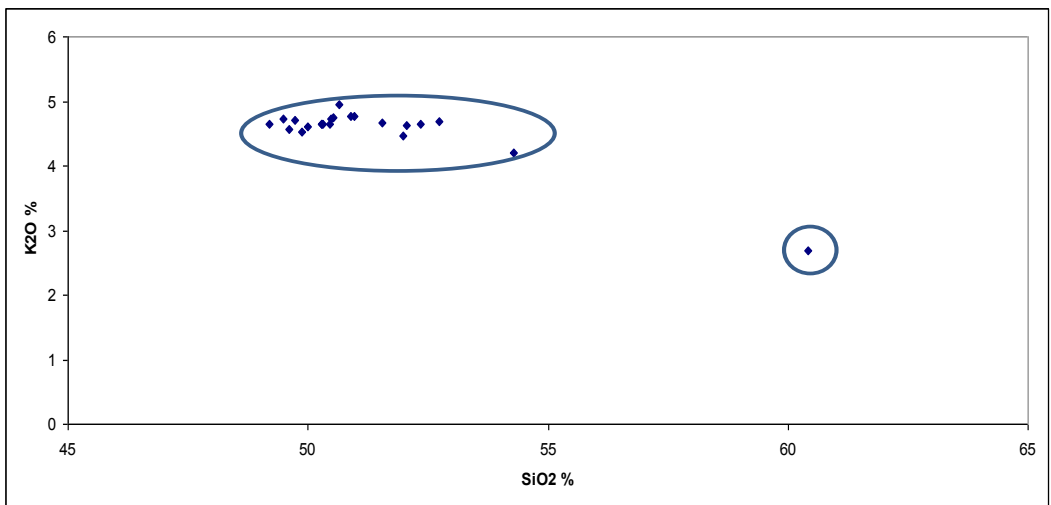
Oksitler(% ağ.)	G1	G3F	G6	G7	G9	G18	G19	G20	G27	G28	G29	G33	G34	G35
SiO <sub>2</sub>	50,311	51,989	49,997	50,285	60,411	54,292	50,296	49,476	50,896	49,605	50,964	50,472	50,532	49,189
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,126	22,294	23,303	23,278	16,287	18,960	22,512	23,556	22,634	22,082	23,393	23,545	22,699	23,351
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,180	11,700	12,622	12,226	8,271	8,844	11,941	12,879	11,589	11,887	12,043	12,143	11,935	12,612
Na <sub>2</sub> O	2,029	1,842	1,783	1,756	0,090	2,047	1,833	1,872	1,890	2,060	1,760	1,678	1,760	1,872
K <sub>2</sub> O	4,644	4,465	4,600	4,647	2,692	4,200	4,650	4,727	4,769	4,561	4,773	4,719	4,748	4,650
CaO	1,334	1,781	1,287	1,375	<b>6,188</b>	<b>5,181</b>	1,340	1,284	1,688	2,620	1,284	1,553	1,392	1,907
MgO	4,475	4,029	4,142	4,514	3,677	4,435	3,978	3,983	3,959	4,239	3,875	3,974	3,626	3,980
TiO <sub>2</sub>	1,073	1,103	1,060	1,070	0,926	0,096	1,036	1,092	1,277	1,038	1,053	1,099	0,952	1,048
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,233	0,273	0,265	0,259	0,182	0,210	0,304	0,306	0,317	1,298	0,242	0,274	0,256	0,654
SO <sub>3</sub>	0,044	0,029	0,025	0,038	0,072	0,046	0,042	0,031	0,042	0,088	0,039	0,023	0,045	0,120
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,070	0,058	0,057	0,072	0,051	0,070	0,070	0,046	0,053	0,063	0,044	0,055	0,084	0,056
MnO	0,158	0,178	0,179	0,174	0,146	0,127	0,154	0,177	0,163	0,134	0,178	0,210	0,163	0,189
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,018	0,000	0,013	0,000	0,082	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NiO	0,027	0,027	0,023	0,024	0,031	0,051	0,027	0,025	0,025	0,028	0,025	0,021	0,030	0,022
CuO	0,030	0,025	0,021	0,026	0,026	0,040	0,035	0,025	0,029	0,025	0,024	0,028	0,046	0,025
ZnO	0,021	0,021	0,025	0,022	0,023	0,019	0,025	0,023	0,032	0,025	0,024	0,023	0,026	0,030
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Rb <sub>2</sub> O	0,070	0,000	0,000	0,065	0,042	0,000	0,000	0,073	0,067	0,062	0,055	0,061	0,000	0,062
SrO	0,024	0,023	0,023	0,022	0,027	0,039	0,023	0,025	0,025	0,024	0,021	0,027	0,023	0,022
ZrO <sub>2</sub>	0,031	0,035	0,035	0,032	0,033	0,025	0,039	0,031	0,038	0,035	0,036	0,038	0,041	0,035
BaO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,292	0,289	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PbO	0,122	0,129	0,524	0,062	0,054	0,450	1,612	0,078	0,215	0,127	0,143	0,058	1,642	0,177
V2O5	0,000	0,000	0,000	0,055	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



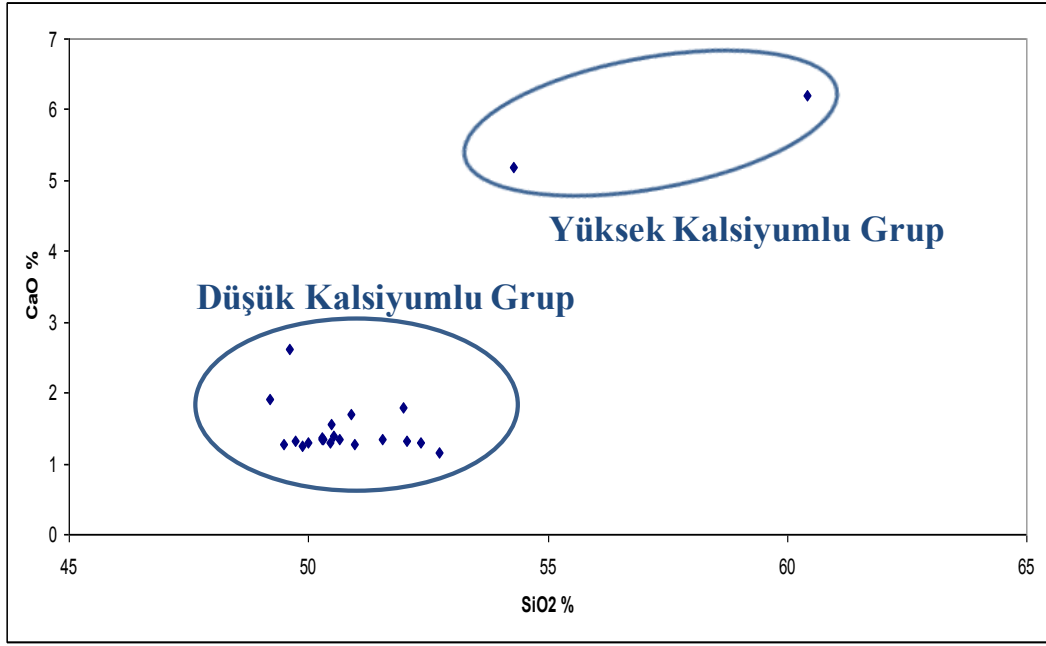
(a)



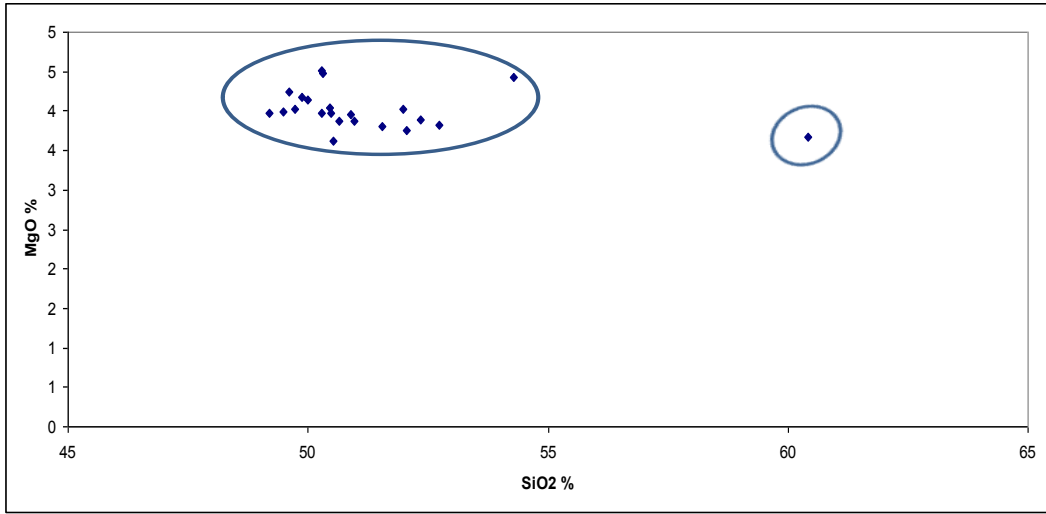
(b)



(c)



(d)



(e)

**Şekil 4.60.** Bünyelerin oksitlerinin % ağırlıkça (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Na<sub>2</sub>O, (c) K<sub>2</sub>O, (d) CaO ve (e) MgO miktarlarının %SiO<sub>2</sub> miktarlarına göre değişim grafikleri

Şekil 4.60 'da verilen bünyelerde bulunan oksitlerin ağırlıkça % SiO<sub>2</sub> miktarlarına göre değişim grafiklerindeki kümelenmeler, numunelerin genel olarak iki gruba ayrıldığı göstermektedir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı ağırlıkça, % 8.27 - 12.88 arasında değişmesi numunelerin demirce zengin hammaddelerden hazırlandığını gösterir. Alkali oksitlerden, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O' in oranlarının sırasıyla % 0.09 - 2.20

(ağ.) ve % 2.69 - 4.95 (ağ.) arasında, toprak alkali oksitlerden CaO ve MgO ‘in oranlarının sırasıyla ağırlıkça, %1.15 - 6.29 ve %3.63 - 4.51 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu veriler, numunelerin hazırlanma aşamasında kuvars ve kil mineralleri dışında hammadde olarak feldispatların da kullanıldığı gösterebilir.

Numunelerin %SiO<sub>2</sub>-oksit grafiklerinde CaO oranlarının, MgO oranlarına göre daha fazla değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla, hammaddelerin seçiminde dolomitik killerin kullanılmadığı söylenebilir. Numunelerin genel olarak kalkersiz killerden hazırlandığı, sadece G9 ve G18 kodlu numunelerin kalkerli killerden hazırlandığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, WDXRF analizi sonuçlarının, numunelerin bünyelerinin yarı nicel kimyasal SEM-EDX ile uyuştuğunu göstermektedir. İzmir Efes bölgesi çevresinde alçı ve kireç madenlerinin sayıca çok olduğu bilinmektedir [67]. Aynı zamanda Magueri [68], Efes Bölgesinde bulunan bazı Bizans Dönemi numunelerinin de kalkerli killerden hazırlandığı belirlemiştir. Bu bilgiler gözönünde bulundurulduğunda çalışmada incelenen büyük numune grubunun (düşük kalsiyumlu numuneler) hammaddelerin Efes bölgesinden temin edilmediği veya bu ürünlerin yerel üretim ürünü olmadıkları düşünülebilir.

#### 4.4. Mikro-Raman Analizi Sonuçları

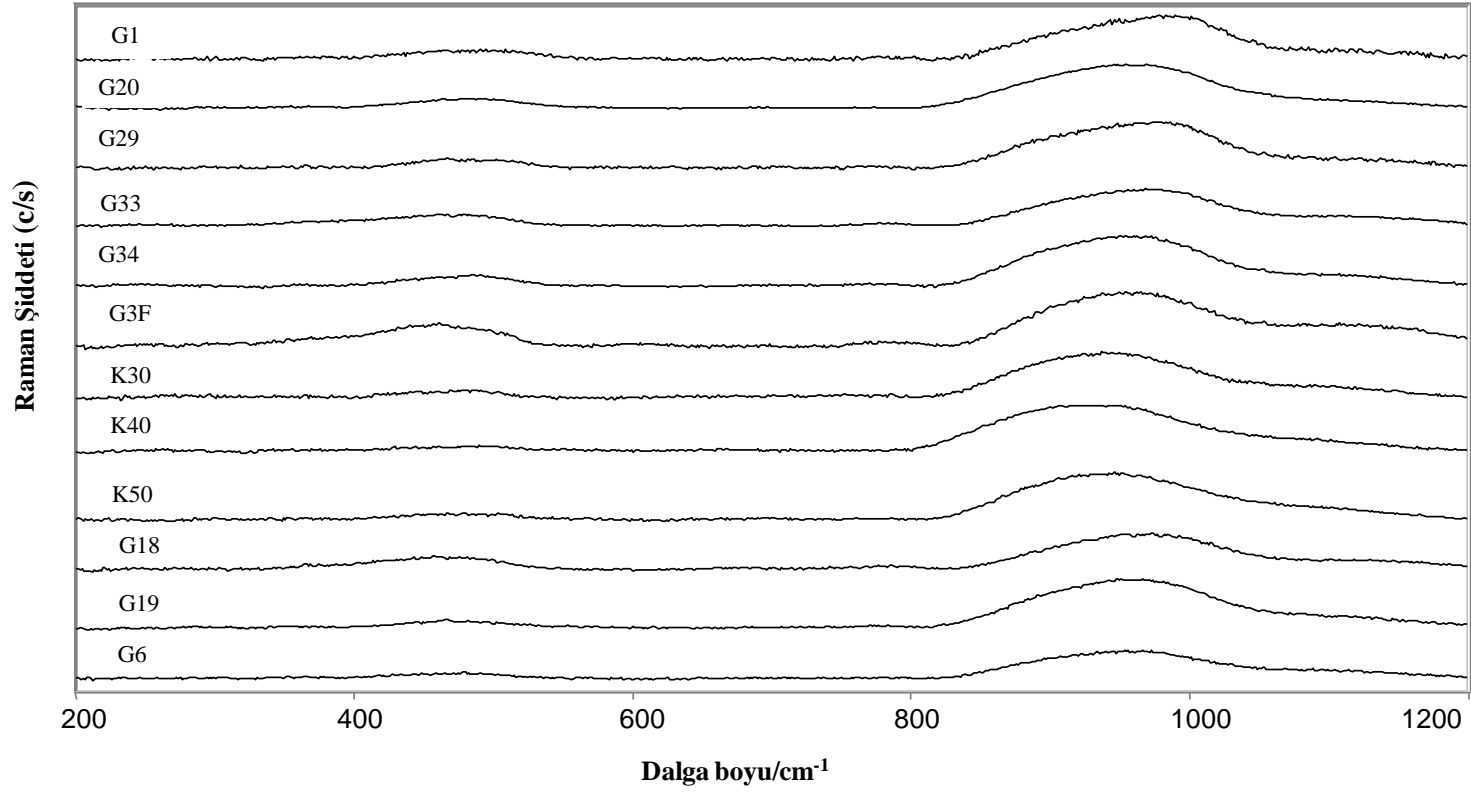
##### 4.4.1 Mikro-Raman sıvı analizi sonuçları

Mikro-Raman analizi için seçilen numunelerin sırlarına ait Si-O modunda silikatların dalga boylarını gösteren Raman spektrumları Şekil 4.61 ‘de verilmiştir. Numunelerin, Raman spektrumlarında A<sub>500</sub> /A<sub>1000</sub> bant aralıklarının integrasyonlarından hesaplanıp elde edilen polimerizasyon indeksleri 0.03 ile 0.2 arasında bulunmuştur ve her numunenin Ip değerleri Çizelge 4.11 ‘de verilmiştir. Tüm numunelerin, Ip değerlerinin “0.4” ’ten küçük olduğu görülmektedir, literatürde bu “Ip” değerleri, kurşunca zengin sırlı numunelerin, sıvı pişiriminde 700°C’den daha az pişirim sıcaklıklarına işaret etmiştir [20]. Mikro-Raman analizi ile belirlenen sırların pişirim sıcaklıkları, XRD analizinde numunelerin bünyelerinin tahmini pişirim sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında; G1, G18, G19,

G29 ve G34 kodlu numunelerin sır ve bünyelerinin tek pişirim ile pişirildiğine işaret edebilir. K30, K40, K50, G3F, G6, G20 ve G33 kodlu numunelerin ise çift pişirim (bisküvit pişirim) sürecine maruz kaldığı söylenebilir.

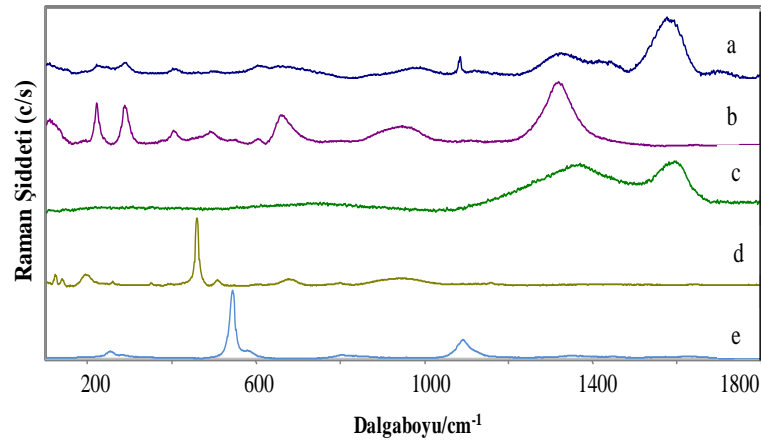
**Çizelge 4.11.** Numunelerin raman spektrumlarından elde edilen polimerizasyon indeksi hesapları, Mikro-Raman ve XRD analizi ile belirlenen sır ve bünyelerin pişirim sıcaklıklarının karşılaştırılması

	Numune Kodu	Ip	Sır Pişirim Sıcaklığı (°C) (Ip değerlerine göre)	Bünye Pişirim Sıcaklığı(°C) (XRD sonuçlarına göre)	Tahmini Pişirim Türü
Ayasuluk İsa Bey Hamam Kazısı Numuneleri	K30	0,0728	<700	900-950	çift
	K40	0,0532	<700	800-850	çift
	K50	0,0433	<700	900-950	çift
İzmir Efes Müzesi Numuneleri	G1	0,0875	<700	600-700	tek
	G34	0,1001	<700	600-700	tek
	G3F	0,2238	<700	1000-1050	çift
	G20	0,0943	<700	900-950	çift
	G29	0,1124	<700	600-700	tek
	G33	0,1692	<700	900-950	çift
	G6	0,0938	<700	900-950	çift
	G18	0,2383	<700	600-700	tek
	G19	0,0886	<700	600-700	tek



Şekil 4.61. Numunelerin Raman Spektrumları

Numunelerin sırlarına uygulanan mikro-Raman analizi ile sır pişirim sıcaklıklarının belirlenmesinin yanı sıra, sırlar da bulunan bazı renk verici pigmentlerin varlıkları da belirlenmiştir. Tespit edilen pigmentler, kırmızı toprak rengi (red ochre), kalsit, kuvars, siyah karbon, beyaz kurşun (lead white) ve lazurit mavisidir, pigmentlerin Raman spektrumları Şekil 4.62 'de verilmiştir. Çizelge 4.12 'de ise pigmentlere ait bu spektrumların hangi numunelerin sırdan elde edildiği gösterilmiştir.



**Şekil 4.62.** 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 mavisi

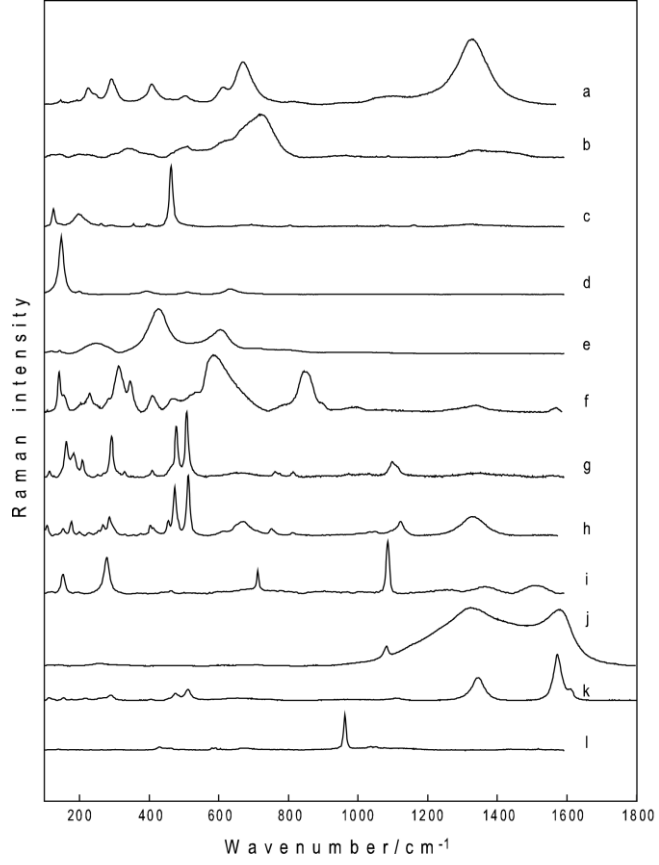
**Çizelge 4.12.** Mikro-Raman analizi sonucu numunelerin sırlarında bulunan pigmentler

Numune Kodu	Pigmentler
<b>G1</b>	Kuvars
<b>G3F</b>	Kuvars
<b>G9</b>	Lazurit mavisi, siyah karbon
<b>G18</b>	Kuvars, siyah karbon
<b>G20</b>	Kalsit, siyah karbon
<b>G33</b>	Kırmızı toprak rengi (red ochre)
<b>G34</b>	Beyaz kurşun, siyah karbon
<b>K30</b>	Kuvars
<b>K50</b>	Kuvars

Genel olarak sırların dekorlanmış bölgelerinden çok belirgin Raman sinyalleri alınamamıştır. Bu durumun sır yüzeyindeki tahribatlarla (dökülmüş sır bölgeleri, düzgün olmayan yüzey vb.) ilgili olabileceği düşünülmektedir. Kuvars ve kalsit spektrumları sırların açık renkli sarımsı bölgelerinden elde edilmiştir. Bu pigmentlere ait sinyaller, sır içerisinden gelebileceği gibi astar bölgesinden de gelmiş olabilir. Çünkü, yeşil ve sarı renkli dekorlu bölgelerde başka herhangi bir pigment spektrumu elde edilememiştir. G9 kodlu numunenin ise mavi renkli sırında pigment olarak lazurit mavisi [ $\text{Na}_8\text{S}(\text{AlSiO}_4)_6$ ] bulunmuştur.

#### 4.4.2 Mikro-Raman bünye analizi sonuçları

Bu çalışmada her numuneden (13 adet) toplam 100 spektrum alınmıştır ve numunelerin bünyelerinde farklı veritabanları kullanılarak [69,70], toplam 15 farklı mineral (kuvars, hematit, maghemit, magnetit, anataz, rutil, albit, mikroklin, kalsit, dolomit, siderit, siyah karbon, grafit, öjit, spessartin ve apatit) bulunmuştur. Bulunan minerallerin Raman spektrumları Şekil 4.63 'te verilmiştir. Her bir numunenin bünyesinde tespit edilen fazlar Çizelge 4.13 'te gösterilmiştir. 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. Raman ve XRD analizinde bulunan fazların kümülatif sonuçları Çizelge 4.14 'te verilmiştir. Kümülatif sonuçların grafiğe dökülmüş şekli ise Şekil 4.64 'te verilmiştir.



**Şekil 4.63.** Seramik numunelerin 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

Çizelge 4.13. Mikro-Raman Analizi sonucu seramik numunelerin bünyelerinde tespit edilen fazlar

Mineral	G1	G3F	G20	G29	G33	K30	K40	K50	G5F	G6	G9	G18	G19
Kuvars	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Hematit	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Maghemit	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Magnetit	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Anataz	√	x	x	√	x	x	√	x	√	x	√	√	√
Rutil	x	x	√	√	x	√	√	x	√	x	√	x	x
Albit	x	√	x	√	√	x	√	√	√	√	x	√	√
Mikroklin	x	√	√	√	x	√	√	√	x	√	√	√	x
Kalsit	x	x	x	x	√	x	√	x	x	x	√	x	x
Siderit	x	x	x	x	x	x	√	x	x	x	√	√	x
Siyah Karbon	x	x	x	√	x	√	√	√	x	x	x	x	√
Grafit	x	x	√	x	x	x	x	x	√	√	x	x	x
Öjit	x	x	x	x	√	x	x	x	x	√	x	x	x
Spessatin	x	x	x	x	x	√	x	x	x	√	x	√	x
Apatit	x	√	√	x	x	√	x	x	√	x	x	√	x

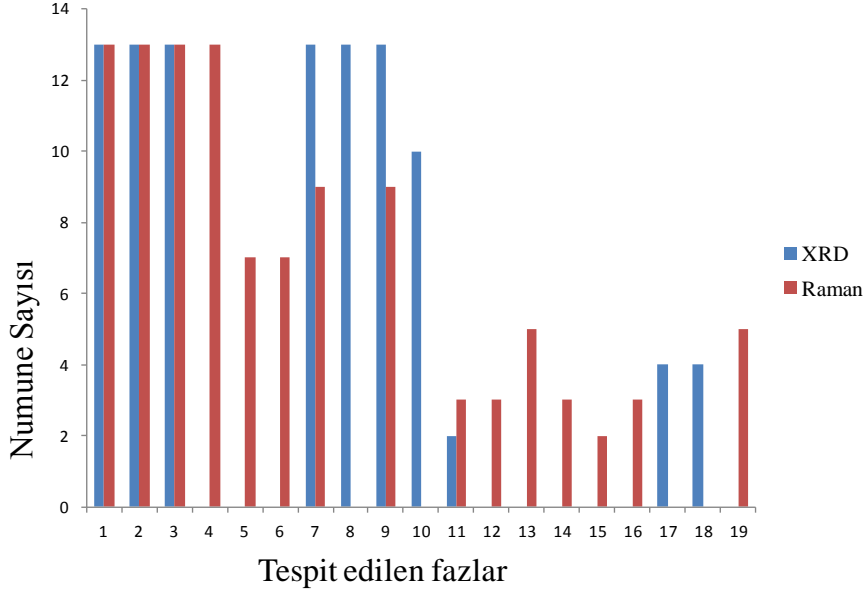
(√ = var, x = yok)

**Çizelge 4.14.** Raman ve XRD analizi ile numunenlerin bünyelerinde bulunan fazların kümülatif sonuçları ve bulunan fazların kod olarak karşılıkları

Mineral	Kod	13 numune	
		Raman	XRD
kuvars	1	13	13
hematit	2	13	13
maghemit	3	13	13
magnetit	4	13	0
anataz	5	7	0
rutil	6	7	0
albit	9	9	13
anorthit	10	0	
mikroclin	11	9	13
illit	13	0	10
muskovit	14	0	
flogopit	15	0	
kalsit	16	3	2
siderit	18	3	0
siyah karbon	19	5	0
grafit	20	3	0
öjit	21	2	0
spessartin	25	3	0
gehlenit	27	0	4
akermanit	28	0	4
apatit	31	5	0

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 [71]. Örneğin, elementel XRF analizinde bünyede en fazla ağırlıkça % 1.5 TiO<sub>2</sub> bulunmuştur, fakat XRD analizinde bu değer cihazın tarama limitinin altında kalmıştır, mikro-Raman analizinde ise TiO<sub>2</sub>’nin 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.



**Şekil 4.64.** Raman ve XRD analizi ile numunenlerin bünyelerinde bulunan fazların kümülatif sonuçlarının grafiği

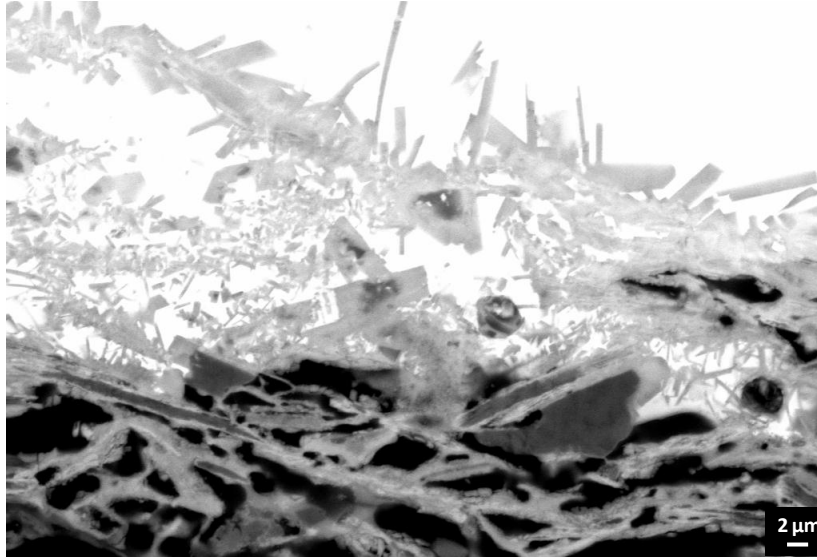
#### 4.5. Sır-Bünye Arayüzeyinde Oluşan Kristallerin Analiz Sonuçları

SEM ile yapılan mikroyapısal çalışmalarda, çalışmada incelenen Ayasuluk İsa Bey Hamam kazısı numunelerinden K7, K12, K35, K36, K40, K50, K118 ve K120 kodlu numunelerin sır - bünye arayüzeylerinde bazı kristallere rastlanmıştır. Bu kristallerin örnek SEM-BSE görüntüleri Şekil 4.65 ve 4.66 'da verilmiştir. İzmir Müzesi'nden elde edilen numunelerin ise sır-bünye arayüzeylerinde bu şekilde bir kristal oluşumuna rastlanmamıştır. Kristallerin genellikle tek eksenli büyüdüğü ve iğnemsiz şekilde olduğu gözlenmiştir. K35 kodlu numunede ise iğnemsiz kristaller haricinde eşeksenli yapıda oluşan kristallere de rastlanmıştır. Bu kristallerin SEM-BSE görüntüleri Şekil 4.67 'de verilmiştir, bu görüntülere göre iğnemsiz kristallerin kendi içlerinde atomik zıtlık (kontrast) farkına sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı zıtlık farkı iki kristal arasında ki sır ile, dış bölgede kristalden

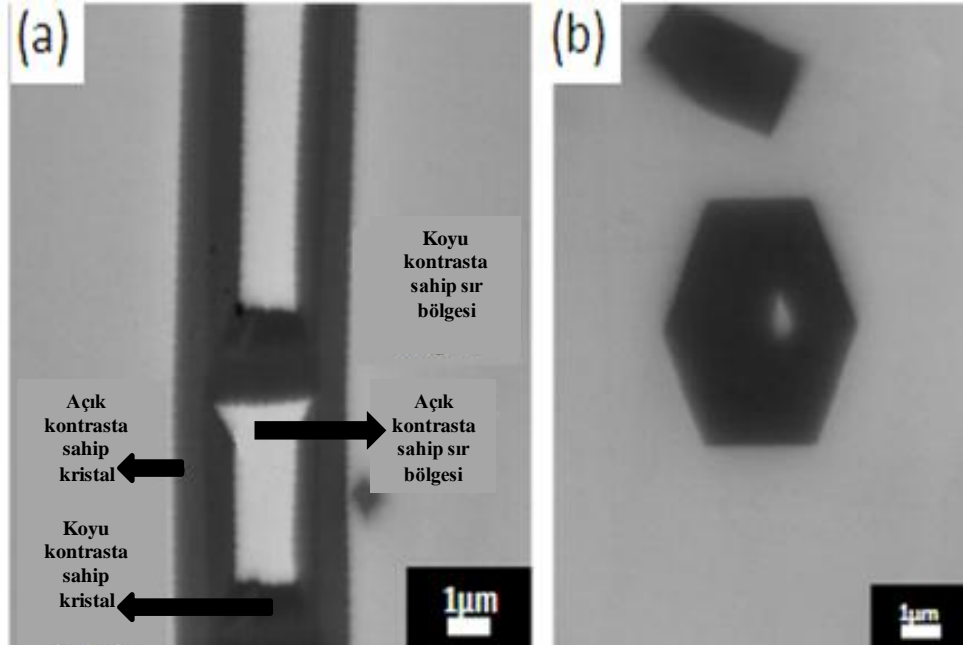
bağımsız olan sır arasında da gözlenmiştir. Farklı atomik zıtlığa sahip bölgelerin kompozisyonları SEM-EDX ve STEM-EDX analizleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. STEM analizi için iğnemsli kristallerden örnekler Fokus İyon Demeti (FIB) tekniği ile hazırlanmıştır. Eşeksenli kristallerin kompozisyonu ise SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar, Bölüm 4.5.1 ve 4.5.2 'de verilmiştir.



Şekil 4.65. K50 kodlu numunenin sır- bünye kesitinde oluşmuş kristallere ait SEM-BSE görüntüsü



Şekil 4.66. K12 kodlu numunenin sır- bünye kesitinde oluşmuş kristallere ait SEM-BSE görüntüsü

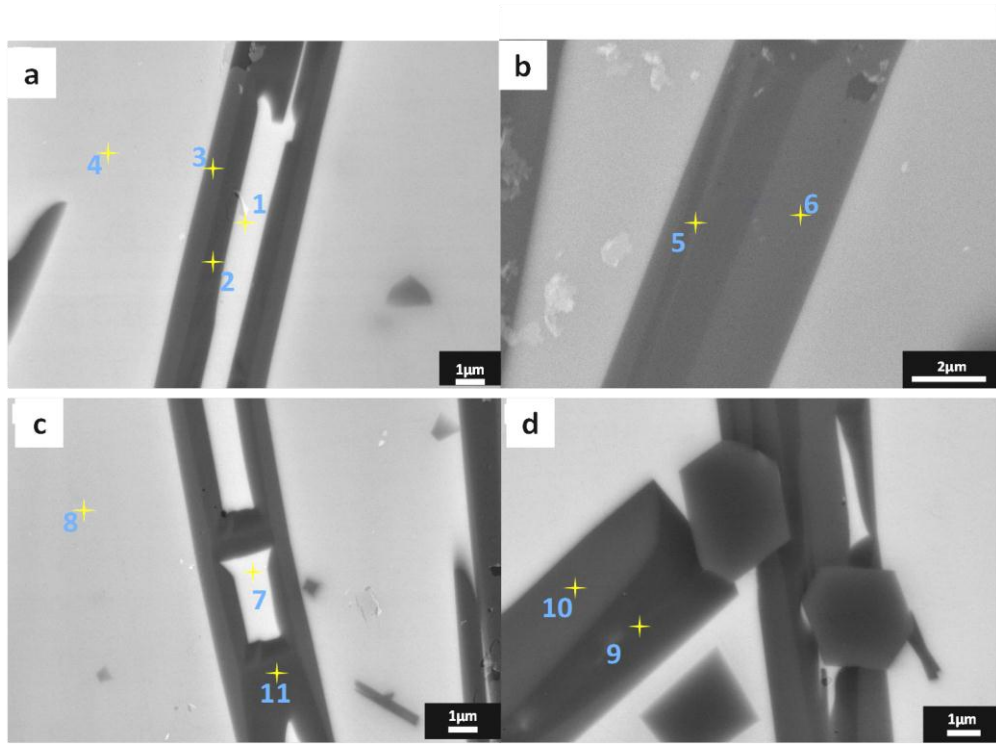


**Şekil 4.67.** K35 kodlu numunenin sır- bünye kesitinde oluşmuş kristallere ait SEM-BSE görüntüsü  
a) Tek eksenli, iğnemsî yapıda kristaller b) Eşeksenel kristaller

#### 4.5.1 İğnemsî Kristallerin ve Sırım Kompozisyonlarının Belirlenmesi

Şekil 4.67(a) 'da verilen taramalı elektron mikroskopunda geri yansıyan elektronlardan elde edilen iğnemsî kristallerin kendi içlerindeki zıtlık farkına ve iki kristal arasına hapsolmuş sır ve dış bölgede bulunan genel sırın zıtlık farkına sahip olmasının iki farklı nedeni olabilir : (i) Kristallerin eğer sır içinde derinlemesine uzamaları yuvarlak ise, kenar kısımlar daha ince olduğu için sırın zıtlığının açık olması, sır ve kristalin zıtlık ortalaması nedeniyle daha açık görünebilir veya (ii) Daha açık zıtlığa sahip bölgelerde ağır elementlerin miktarlarının daha fazla olması ile de olabilir. Sırım zıtlığının çok daha açık renkte olması kristallere göre çok daha fazla ağır element içerdiğini göstermektedir. Göreceli olarak yapılan bu yorumların doğruluğunu tespit etmek ve nicel olarak kimyasal analizlerinin elde etmek için bu bölgelerin EDX analizleri yapılmıştır. SEM-EDX analizlerinin yapıldığı noktalar Şekil 4.68 'da verilen SEM-BSE görüntülerinde numaralarla (1,2,...10) işaretlenmiştir. Kristallerin kendi içlerindeki farklı zıtlığa sahip bölgelerden yapılan SEM-EDX analizi sonuçları Çizelge 4.15 'te, genel sır ve hapsolmuş sır bölgelerinden yapılan SEM-EDX

analizi sonuçları Çizelge 4.16 ve kristal ve sırn karşılaştırmalı SEM-EDX analizi sonuçları Çizelge 4.17 'de verilmiştir.



**Şekil 4.68.** K35 kodlu numunenin sır ve etkileşim tabakasında oluşan kristaller ve görüntü üzerinde SEM-EDX analizinin yapıldığı bölgelerin numaralarla gösterimi

Çizelge 4.15. Kristal-kristal zıtlık farkı ve SEM-EDX kimyasal analiz sonuçları (%kütle ve %mol)

%Kütle	Kristal iç (2) (koyu zıtlık)	Kristal dış (3) (açık zıtlık)	Kristal iç (5) (koyu zıtlık)	Kristal dış (6) (açık zıtlık)	Kristal iç (9) (koyu zıtlık)	Kristal dış (10) (açık zıtlık)
Na <sub>2</sub> O	0,78	1,04	1,36	1,38	1,40	1,14
MgO	1,01	0,87	-	0,60	0,56	0,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,39	13,72	17,70	17,32	16,40	17,53
SiO <sub>2</sub>	40,64	42,52	46,33	44,46	41,61	42,65
K <sub>2</sub> O	3,79	3,87	5,45	4,13	4,51	4,07
CaO	0,69	0,73	0,54	0,75	0,67	0,36
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,35	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,36	3,66	2,29	2,48	6,97	6,13
CuO	1,31	0,71	-	0,42	2,02	1,76
PbO	36,03	32,87	25,98	28,46	25,84	25,51
%Mol	Kristal iç(2)	Kristal dış(3)	Kristal iç(5)	Kristal dış(6)	Kristal iç(9)	Kristal dış(10)
Na <sub>2</sub> O	1,16	1,51	1,88	1,93	1,99	1,61
MgO	2,31	1,94	0,00	1,29	1,22	1,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,18	12,08	14,85	14,74	14,18	15,01
SiO <sub>2</sub>	62,22	63,54	65,95	64,20	61,04	61,96
K <sub>2</sub> O	3,70	3,69	4,95	3,80	4,22	3,77
CaO	1,13	1,17	0,82	1,16	1,05	0,56
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,37	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94	2,06	1,23	1,35	3,85	3,35
CuO	1,52	0,80	0,00	0,46	2,24	1,93
PbO	14,85	13,22	9,95	11,06	10,20	9,98

**Çizelge 4.16.** İki kristal arası hapsolmuş sır bölgesi ve genel sır zıtlık farkı SEM-EDX kimyasal analiz sonuçları (% kütle ve % mol)

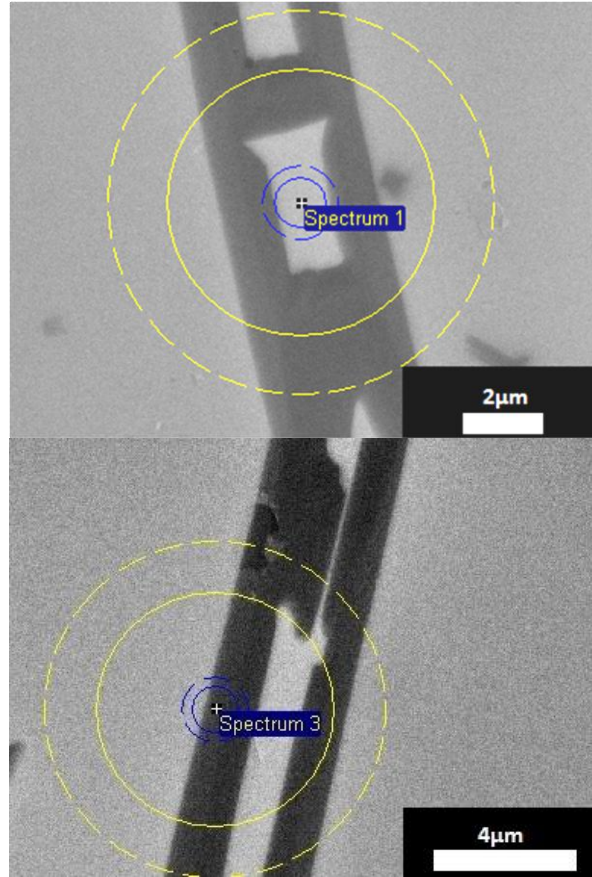
<b>%Kütle</b>	<b>Sır iç bölge(7) (açık zıtlık)</b>	<b>Sır dış bölge(8) (koyu zıtlık)</b>	<b>Sır iç bölge(1) (açık zıtlık)</b>	<b>Sır dış bölge(4) (koyu zıtlık)</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	0,81	0,77	0,55
<b>MgO</b>	1,99	1,41	1,69	1,33
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,78	9,40	6,20	7,37
<b>SiO<sub>2</sub></b>	31,42	33,66	32,71	32,92
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,96	1,54	1,22	0,94
<b>CaO</b>	1,18	1,17	1,17	1,15
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,57	0,46	0,35	0,45
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,53	4,69	3,80	3,06
<b>CuO</b>	3,91	2,11	3,63	2,90
<b>PbO</b>	48,57	44,77	48,46	49,33
<b>%Mol</b>	<b>Sır iç bölge(7) (açık zıtlık)</b>	<b>Sır dış bölge(8) (koyu zıtlık)</b>	<b>Sır iç bölge(1) (açık zıtlık)</b>	<b>Sır dış bölge(4) (koyu zıtlık)</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	1,31	1,26	0,91
<b>MgO</b>	5,10	3,50	4,26	3,38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,85	9,22	6,18	7,41
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53,98	56,03	55,31	56,21
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,05	1,64	1,32	1,02
<b>CaO</b>	2,17	2,09	2,12	2,10
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,74	0,58	0,45	0,58
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,57	2,94	2,42	1,97
<b>CuO</b>	5,07	2,65	4,64	3,74
<b>PbO</b>	22,46	20,06	22,06	22,67

**Çizelge 4.17.** Kristal-sır kompozisyon farkı ve SEM-EDX kimyasal analiz sonuçları (%kütle ve %mol)

<b>%Kütle</b>	<b>Genel Sır (8)</b>	<b>Genel Sır (4)</b>	<b>Kristal (11)</b>	<b>Kristal (6)</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,81	0,55	1,21	1,38
<b>MgO</b>	1,41	1,33	0,35	0,60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,40	7,37	16,34	17,32
<b>SiO<sub>2</sub></b>	33,66	32,92	48,51	44,46
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,54	0,94	5,70	4,13
<b>CaO</b>	1,17	1,15	0,73	0,75
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,46	0,45	0,00	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,69	3,06	3,10	2,48
<b>CuO</b>	2,11	2,90	-	0,42
<b>PbO</b>	44,77	49,33	24,07	28,46
<b>%Mol</b>	<b>Genel Sır (8)</b>	<b>Genel Sır (4)</b>	<b>Kristal (11)</b>	<b>Kristal (6)</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,31	0,91	1,63	1,93
<b>MgO</b>	3,50	3,38	0,73	1,29
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,22	7,41	13,39	14,74
<b>SiO<sub>2</sub></b>	56,03	56,21	67,47	64,20
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,64	1,02	5,06	3,80
<b>CaO</b>	2,09	2,10	1,09	1,16
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,58	0,58	-	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,94	1,97	1,62	1,35
<b>CuO</b>	2,65	3,74	0,00	0,46
<b>PbO</b>	20,06	22,67	9,01	11,06

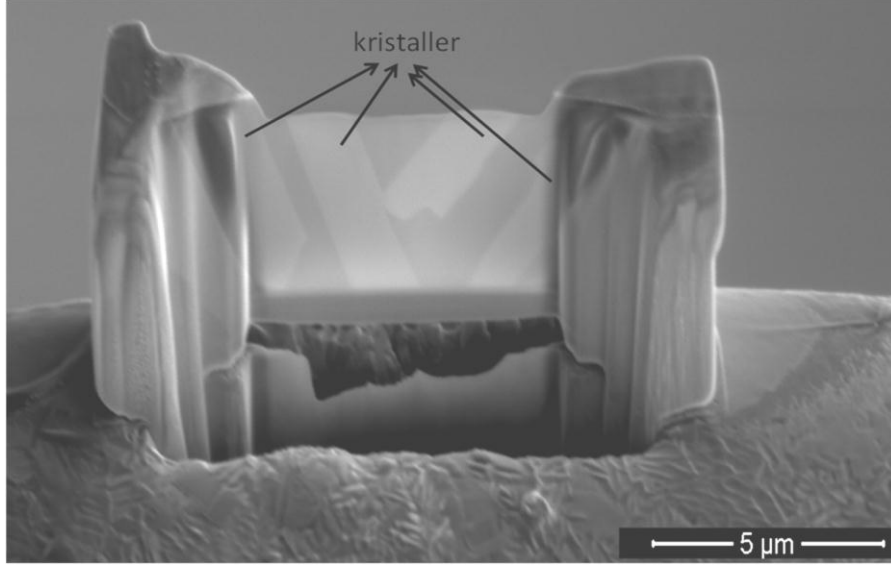
Çizelge 4.15 'teki sonuçlar değerlendirildiğinde, iğnemsî kristaller içerisinde; açık ve koyu zıtlığa sahip bölgelerden elde edilen analiz sonuçlarının genel olarak birbirine yakın olduğu görülmüştür ve bu iki farklı bölge arası kompozisyonel fark tam olarak belirlenememiştir. Örneğin, % PbO değeri bazen koyu zıtlıktaki bölgelerde açık zıtlıktaki bölgelere göre daha fazla, bazen de açık zıtlıktaki bölgelerde koyu zıtlıktaki bölgelere göre daha fazla çıkmıştır. Aynı durum, % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % CuO değerleri için de geçerlidir. Bu durum, X-ışınlarının etkileşim derinliğinin ve hacminin geri yansıyan elektronlara göre daha geniş olması nedeni ile sırdan da kristal içerisindeki % element miktarlarına katkı sağlanmış olması ile ilgili olabilir. Elektron demetinin numunede iki boyutta etkileşim çapı Şekil 4.69 'da çember şeklinde çizgilerle gösterilmektedir. Atom ağırlığı fazla olan elementlerden alınan sinyalin yaklaşık çapı 2 µm' dir, lacivert

çizgilerle gösterilmiştir. Hafif elementlerden alınan sinyal ise sarı çizgilerle gösterilmiştir, alınan sinyalin çapı yaklaşık 10  $\mu\text{m}$ ' dir. Geri saçılımlı elektronlar numunede kullanılan hızlandırma voltajına ve atom numarasına bağlı olarak 0.1 - 1  $\mu\text{m}$  derinlikte etkileşim hacmine sahiptirler. Bu sebeple, iğnemsî kristallerin ortalama kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde, numune ile etkileşim hacmi nanometre seviyelerinde olan Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskopuna bağlı Enerji Saçılımlı X-Işını Spektroskopisi (STEM-EDX) analizinin kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca STEM-EDX analizine ek olarak, sırbünye arayüzeyinde bulunan kristallerin mineralojik karakterizasyonu XRD ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.69. SEM-EDX nokta analizinde elektron demetinin iki boyutta etkileşim çapını gösteren geri saçınımlı elektron görüntüsü

STEM-EDX analizi için FIB yöntemi ile hazırlanan numunenin FIB cihazından alınmış temsili görüntüsü Şekil 4.70 'te verilmiştir. FIB tekniği ardından, numunenin SEM ile alınmış geri saçılımlı elektron (BSE) görüntüsü ise Şekil 4.71' de verilmiştir. Galyum iyonlarının numunede yaptığı tahribat kolayca görülebilmektedir.

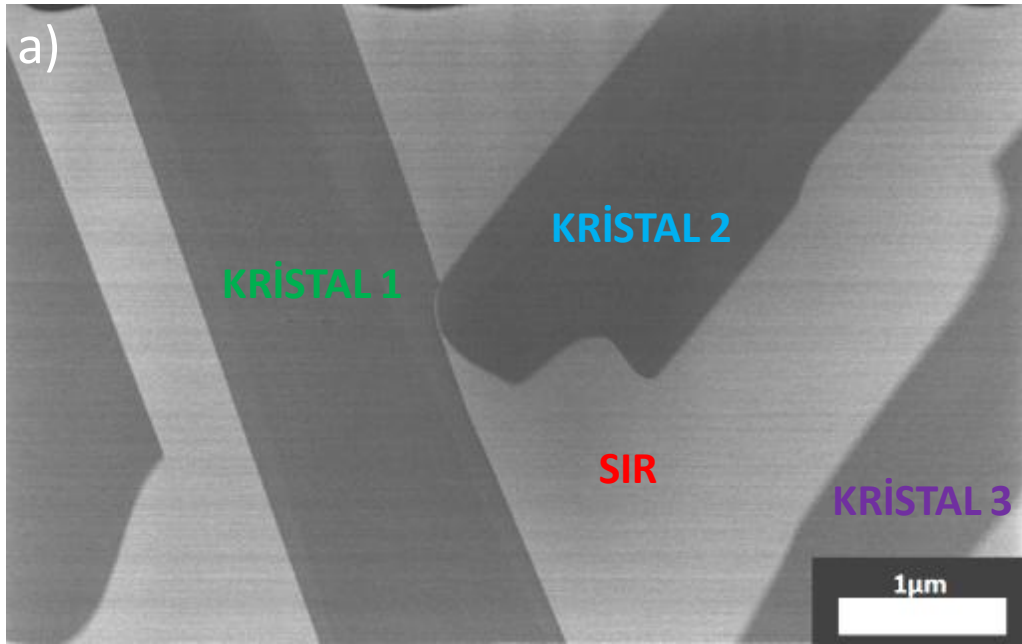


Şekil 4.70. FIB yöntemi ile numuneden çıkarılan iğnemi kristallerin FIB cihazı ile alınmış görüntüsü

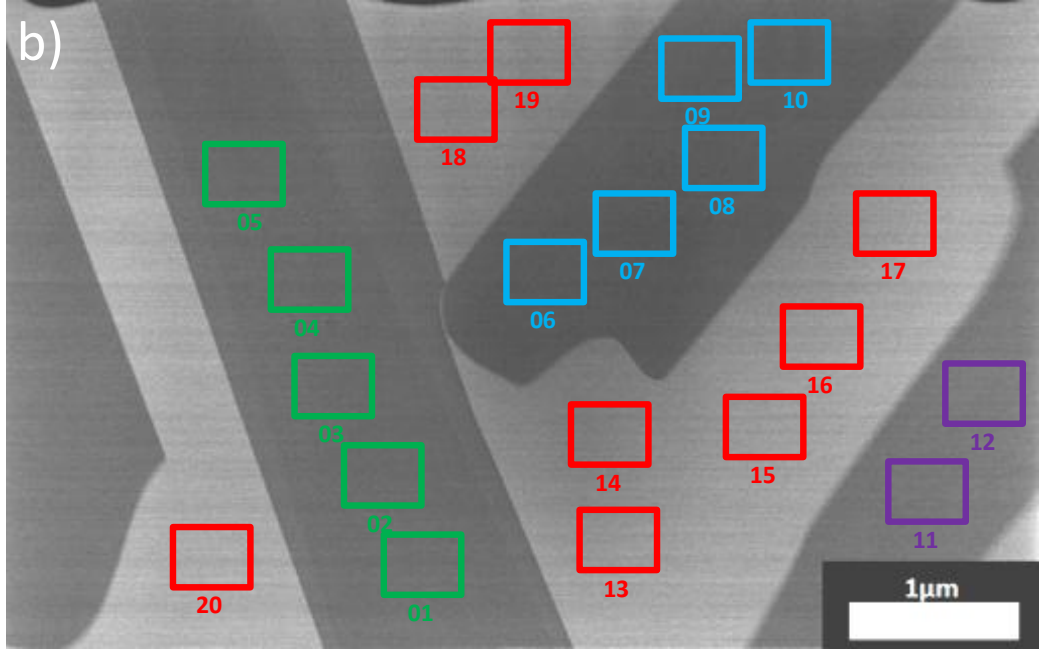


Şekil 4.71. FIB tekniği ile TEM numunesinin alınması sonrası SEM ile alınmış geri saçılımlı elektron (BSE) görüntüsü

STEM-EDX analizi için, FIB tekniği ile hazırlanan iğnemsî kristallerin STEM ile alınmış görüntüleri Şekil 4.72 'de verilmiştir. SEM-EDX analizinde olduğu gibi iğnemsî kristallere ve sıra ayrı noktalardan STEM-EDX analizi yapılarak kristallerin ve sıranın ortalama kompozisyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Her bir kristalin (1, 2, 3 nolu kristaller) ve sıranın STEM-EDX kimyasal analiz sonuçları % ağırlık ve % mol olarak sırasıyla Çizelge 4.18 ve 4.19 'da verilmiştir. Fakat, STEM-EDX analizinde sır içerisinde CuO miktarı, FIB ile hazırlanan numunenin bakır tutucu üzerinde olması nedeniyle tam olarak hesaplanamamıştır, Bu sebeple, SEM-EDX analizine göre sır içerisinde ortalama % 3 (ağ.) kadar olduğu belirlenen "CuO" miktarı STEM-EDX sonuçlarına yansıtılarak sıranın ortalama kompozisyonu tekrar belirlenmiş, Çizelge 4.20 'de verilmiştir. Kristallerin ise ortalama STEM-EDX kimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 4.21 'de verilmiştir. STEM-EDX ve SEM-EDX analizi sonuçları karşılaştırmaları Çizelge 4.22 'de mevcuttur.



Şekil 4.72. FIB ile hazırlanan numunenin STEM görüntüsü a) Farklı bölgelerin isimlendirilmesi ve b) Kristallere yapılan STEM-EDX alan analizlerinin yapıldığı alanlar



**Şekil 4.72.** FIB ile hazırlanan numunenin STEM görüntüsü a) Farklı bölgelerin isimlendirilmesi ve b) Kristallere yapılan STEM-EDX alan analizlerinin yapıldığı alanlar (Devam)

Çizelge 4. 18. 1, 2 ve 3 nolu kristallerin STEM-EDX kimyasal analiz sonuçları ve ortalamaları (% ağırlık ve % mol)

KRİSTAL 1													
ANALİZ NO	% AĞIRLIK						% MOL						
	01	02	03	04	05	ORTALAMA	01	02	03	04	05	ORTALAMA	
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0,71	-	-	-	-	-	-	1,10	-
MgO	0,20	0,32	0,42	0,23	0,29	<b>0,29</b>	0,48	0,76	1,00	0,52	0,68	<b>0,69</b>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,95	14,78	14,80	12,95	14,58	<b>14,81</b>	16,03	13,89	13,75	11,76	13,72	<b>13,83</b>	
SiO <sub>2</sub>	36,95	38,55	38,66	41,83	36,59	<b>38,52</b>	59,31	61,51	60,98	64,45	58,44	<b>60,94</b>	
K <sub>2</sub> O	4,51	4,70	5,23	5,69	5,27	<b>5,08</b>	4,62	4,78	5,26	5,59	5,37	<b>5,12</b>	
CaO	0,46	0,03	0,55	0,53	1,00	<b>0,51</b>	0,79	0,06	0,93	0,88	1,71	<b>0,87</b>	
TiO <sub>2</sub>	0,40	0,57	0,21	0,03	0,57	<b>0,36</b>	0,48	0,68	0,25	0,03	0,69	<b>0,43</b>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,44	4,00	4,65	4,16	3,87	<b>4,22</b>	2,68	2,40	2,76	2,41	2,32	<b>2,51</b>	
PbO	36,09	37,06	35,47	34,58	37,13	<b>36,07</b>	15,60	15,92	15,06	14,34	15,96	<b>15,38</b>	
KRİSTAL 2													
ANALİZ NO	% AĞIRLIK						% MOL						
	06	07	08	09	10	ORTALAMA	06	07	08	09	10	ORTALAMA	
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,85	-	0,29	0,74	1,09	<b>0,74</b>	2,01	-	0,70	1,81	2,54	<b>1,77</b>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,42	14,97	15,01	15,94	17,89	<b>15,65</b>	13,55	13,17	14,15	15,38	16,46	<b>14,54</b>	
SiO <sub>2</sub>	38,62	44,27	36,98	35,00	38,32	<b>38,64</b>	61,57	66,12	59,17	57,30	59,82	<b>60,80</b>	
K <sub>2</sub> O	3,78	4,25	5,70	3,81	4,32	<b>4,37</b>	3,84	4,05	5,82	3,98	4,30	<b>4,40</b>	
CaO	-	0,84	0,98	0,71	-	<b>0,84</b>	-	1,35	1,68	1,24	-	<b>1,42</b>	
TiO <sub>2</sub>	-	0,01	-	0,23	-	<b>0,12</b>	-	0,02	-	0,28	-	<b>0,15</b>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	6,03	4,71	4,64	4,50	<b>4,99</b>	3,04	3,39	2,84	2,86	2,64	<b>2,95</b>	
PbO	37,27	29,62	36,32	38,93	33,88	<b>35,20</b>	15,99	11,91	15,65	17,16	14,24	<b>15,00</b>	

Çizelge 4.18. (devam)

KRİSTAL 3						
ANALİZ NO	% AĞIRLIK			% MOL		
	11	12	ORTALAMA	11	12	ORTALAMA
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-
MgO	0,92	0,67	<b>0,80</b>	2,29	1,66	<b>1,98</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,64	13,27	<b>13,96</b>	14,38	13,00	<b>13,69</b>
SiO <sub>2</sub>	33,77	34,75	<b>34,26</b>	56,29	57,72	<b>57,01</b>
K <sub>2</sub> O	3,52	3,71	<b>3,62</b>	3,74	3,93	<b>3,84</b>
CaO	0,79	0,61	<b>0,70</b>	1,42	1,09	<b>1,26</b>
TiO <sub>2</sub>	0,25	1,03	<b>0,64</b>	0,31	1,28	<b>0,80</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	4,28	<b>4,64</b>	3,13	2,67	<b>2,90</b>
PbO	41,11	41,68	<b>41,40</b>	18,44	18,64	<b>18,54</b>

Çizelge 4.19. Sıra uygulanan STEM-EDX kimyasal analiz sonuçları ve ortalamaları (% ağı. ve % mol)

SIR									
ANALİZ	% AĞIRLIK								ORTALAMA
	13	14	15	16	17	18	19	20	
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	1,65	1,73	1,31	1,34	1,68	2,15	0,83	1,32	1,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91	2,68	2,67	2,10	2,91	3,37	4,68	2,98	3,04
SiO <sub>2</sub>	19,18	21,41	20,8	22,01	20,78	21,86	21,72	19,42	20,90
K <sub>2</sub> O	0,10	0,07	0,11	0,18	0,42	0,47	0,47	0,05	0,23
CaO	1,04	2,03	1,71	1,46	1,13	1,29	1,85	1,58	1,51
TiO <sub>2</sub>	1,4	1,36	0,66	1,15	1,19	1,09	0,86	1,02	1,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,08	6,05	6,73	6,24	5,95	4,81	5,57	6,32	5,84
PbO	68,66	64,68	66,02	65,53	65,94	64,97	64,03	67,30	65,89
SIR									
ANALİZ	% MOL								ORTALAMA
	13	14	15	16	17	18	19	20	
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	5,35	5,33	4,17	4,17	5,28	6,55	2,57	4,26	4,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,73	3,25	3,34	2,59	3,62	4,06	5,75	3,81	3,77
SiO <sub>2</sub>	41,72	44,16	44,22	46,08	43,88	44,75	45,2	42,09	44,01
K <sub>2</sub> O	0,13	0,09	0,16	0,24	0,57	0,62	0,63	0,07	0,31
CaO	2,42	4,47	3,90	3,27	2,56	2,83	4,13	3,67	3,41
TiO <sub>2</sub>	2,29	2,11	1,05	1,81	1,89	1,68	1,34	1,67	1,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,15	4,69	5,38	4,91	4,73	3,70	4,37	5,16	4,64
PbO	40,21	35,91	37,79	36,93	37,48	35,81	35,93	39,27	37,42

Çizelge 4.20. Sırın ortalama kimyasal analiz sonuçları (% 3 CuO ile hesaplanmış hali) (% ağırlık ve % mol)

SİR		
	% AĞIRLIK	% MOL
Na <sub>2</sub> O	-	-
MgO	1,46	4,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,95	3,60
SiO <sub>2</sub>	20,27	41,98
K <sub>2</sub> O	0,22	0,29
CaO	1,46	3,24
TiO <sub>2</sub>	1,06	1,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,66	4,41
PbO	63,91	35,63
CuO	3,00	4,69

Çizelge 4.21. 1,2 ve 3 nolu kristallere yapılan STEM-EDX analiz sonuçları ve ortalamaları (% ağırlık ve % mol)

TÜM KRİSTALLER													
	% AĞIRLIK												
ANALİZ	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	ORTALAMA
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,20	0,32	0,42	0,23	0,29	0,85	-	0,29	0,74	1,09	0,92	0,67	0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,95	14,78	14,8	12,95	14,58	14,42	14,97	15,01	15,94	17,89	14,64	13,27	15,02
SiO <sub>2</sub>	36,95	38,55	38,66	41,83	36,59	38,62	44,27	36,98	35,00	38,32	33,77	34,75	37,86
K <sub>2</sub> O	4,51	4,70	5,23	5,69	5,27	3,78	4,25	5,70	3,81	4,32	3,52	3,71	4,54
CaO	0,46	0,03	0,55	0,53	1,00	-	0,84	0,98	0,71	-	0,79	0,61	0,65
TiO <sub>2</sub>	0,40	0,57	0,21	0,03	0,57	-	0,01	-	0,23	-	0,25	1,03	0,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,44	4,00	4,65	4,16	3,87	5,07	6,03	4,71	4,64	4,50	5,00	4,28	4,61
PbO	36,09	37,06	35,47	34,58	37,13	37,27	29,62	36,32	38,93	33,88	41,11	41,68	36,60

Çizelge 4.21. (devam)

TÜM KRİSTALLER													
	% MOL												
ANALİZ	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	ORTALAMA
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>MgO</b>	0,48	0,76	1,00	0,52	0,68	2,01	-	0,7	1,81	2,54	2,29	1,66	1,31
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,03	13,89	13,75	11,76	13,72	13,55	13,17	14,15	15,38	16,46	14,38	13,00	14,10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59,31	61,51	60,98	64,45	58,44	61,57	66,12	59,17	57,30	59,82	56,29	57,72	60,22
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,62	4,78	5,26	5,59	5,37	3,84	4,05	5,82	3,98	4,30	3,74	3,93	4,61
<b>CaO</b>	0,79	0,06	0,93	0,88	1,71	-	1,35	1,68	1,24	-	1,42	1,09	1,12
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,48	0,68	0,25	0,03	0,69	-	0,02	-	0,28	-	0,31	1,28	0,45
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,68	2,40	2,76	2,41	2,32	3,04	3,39	2,84	2,86	2,64	3,13	2,67	2,76
<b>PbO</b>	15,6	15,92	15,06	14,34	15,96	15,99	11,91	15,65	17,16	14,24	18,44	18,64	15,74

Çizelge 4.22. Sır ve kristalin ortalama SEM-EDX ve STEM-EDX analiz sonuçları karşılaştırmaları (% ağırlık ve % mol)

	SIR				KRİSTAL			
	SEM-EDX		STEM-EDX		SEM-EDX		STEM-EDX	
	% AĞ.	% MOL	% AĞ.	% MOL	% AĞ.	% MOL	% AĞ.	% MOL
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,68	1,11	-	-	1,30	1,78	-	-
<b>MgO</b>	1,37	3,44	1,46	4,51	0,48	1,01	0,55	1,31
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8,38	8,315	2,95	3,60	16,83	14,07	15,02	14,10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	33,29	56,12	20,27	41,98	46,49	65,84	37,86	60,22
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,24	1,33	0,22	0,29	4,92	4,43	4,54	4,61
<b>CaO</b>	1,16	2,10	1,46	3,24	0,74	1,13	0,65	1,12
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	1,06	1,65	-	-	0,37	0,45
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,88	2,46	5,66	4,41	2,79	1,49	4,61	2,76
<b>PbO</b>	47,05	21,37	63,91	35,63	26,27	10,04	36,60	15,74
<b>CuO</b>	2,51	3,20	3,00	4,69	0,42	0,23	-	-

Kristallerin XRD analizi için ise, öncelikli olarak X-Işınlarnın numune sırtı üzerinde farklı geliş açılarında etkileşim derinlikleri hesaplanmıştır. Etkileşim derinliğinin hesabında, numunenin sırtına ait (K30 kodlu numune) ortalama SEM-EDX analizi sonucundan yola çıkılarak ortalama yoğunluk ve absorpsiyon katsayılarından (Çizelge 4.23) yararlanılmıştır [72]. X-Işınmın farklı geliş açılarında K30 kodlu numunenin sırtı ile etkileşim derinliği değerleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

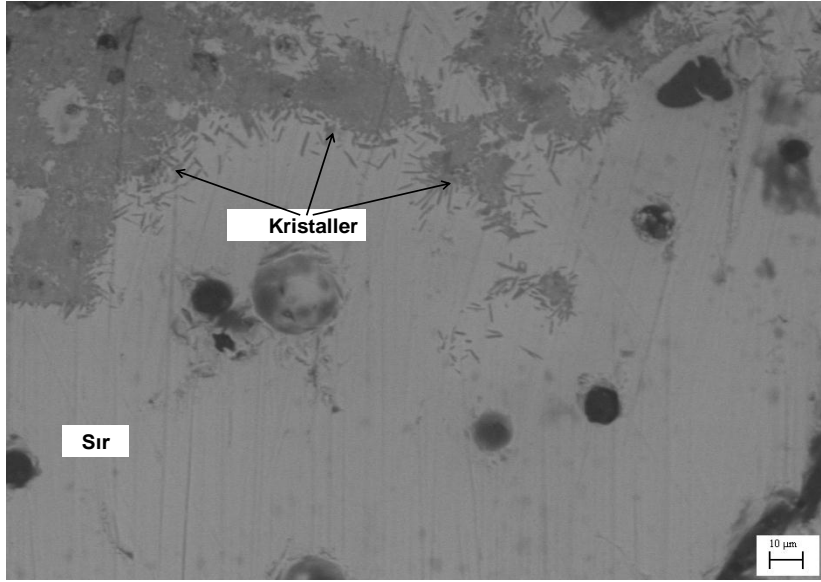
Çizelge 4.23. K30 kodlu numunenin sırtının yoğunluk ve absorpsiyon kat sayısı hesabı

	Sırtın % ağırlıkça SEM-EDX analizi ortalaması	Bileşenin yüzde ağırlığının oksit yoğunluğu ile çarpımı (%ağırlık x $\rho$ )	Bileşenin yüzde ağırlığının kütle absorpsiyon katsayısı ile çarpımı [%ağırlık x ( $\mu/\rho$ )]
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.26	0.5902	5.8214
<b>MgO</b>	0.86	3.0788	20.4766
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.65	30.2175	192.3363
<b>SiO<sub>2</sub></b>	36.30	95.6142	999.702
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.48	3.478	160.4468
<b>CaO</b>	1.01	3.3835	101.1111
<b>FeO</b>	1.54	8.8473	304.458
<b>PbO</b>	44.18	425.8952	8946.0082
<b>CuO</b>	2.45	15.4595	93.002
		<b>(K30 için; toplam yoğunluk = 5.8656 g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>(K30 için; toplam kütle absorpsiyon katsayısı (<math>\mu/\rho</math>) = 108.2336 cm<sup>2</sup>/g)</b>

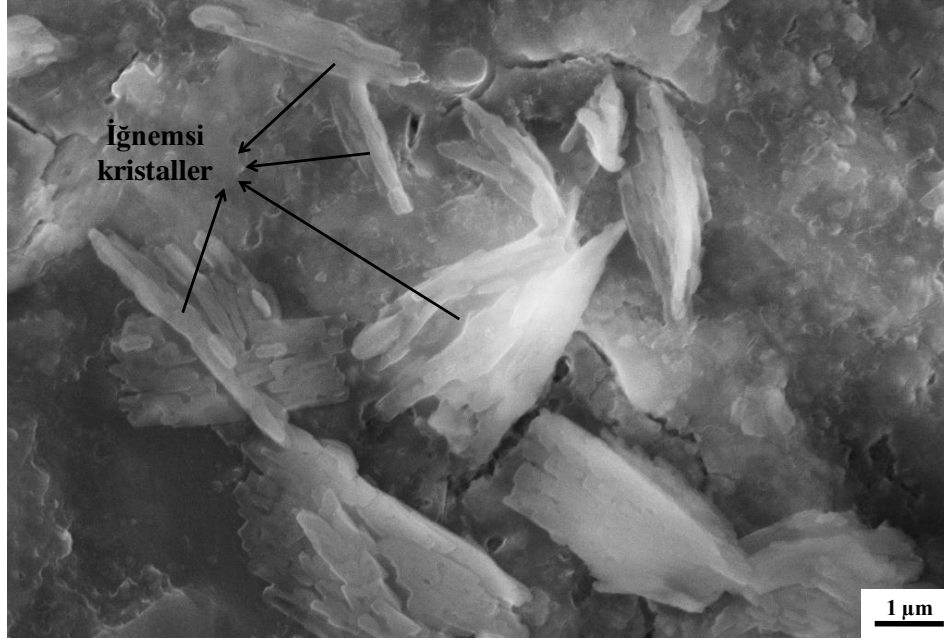
Çizelge 4.24. K30 kodlu numunenin sırtının farklı X-Işını geliş açılarında, X-Işını ile etkileşim derinliği

Numune	$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	2 $\theta$ = 10 için; [(1/ $\mu$ ). sin $\theta$ ] Etkileşim derinliği ( $\mu$ m)	2 $\theta$ = 70 için; [(1/ $\mu$ ). sin $\theta$ ] Etkileşim derinliği ( $\mu$ m)
K30	634.855	1.373	9.035

Bu değerlere göre X-Işınlarının, K30 kodlu numunenin sırs ile en fazla yaklaşık 9  m derinlikte etkileēeęi görülmüştür ve ortalama 130  m sır kalınlığına sahip olan K30 kodlu numunenin sır yüzeyine uygulanacak olan XRD analizi ile numunenin sır-bünye arayüzeyinde bulunan kristallerden sinyal alınamayacağı anlaşılmıştır. Bu sebeple, numunenin sırs üst yüzeyden hassas parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Sır tabakasının kontrollü bir şekilde aşındırılması ile sır bünye arayüzeyinde bulunan kristallere ulaşılmıştır. Aşındırma işlemi ardından, kristallerin varlığı (st yüzeyde) SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Numunenin sırsının üst yüzeyinden alınan SEM-BSE görüntüsü Şekil 4.73’ te, aynı yüzeyin % 5’lik HF-su zltisi ile dağlanmış (20 sn) SEM-SE görüntüsü Şekil 4.74 ‘te verilmiştir.



Şekil 4.73. Aşındırılmış sır tabakasının üst yüzeyinden alınan SEM-BSE görüntüsü

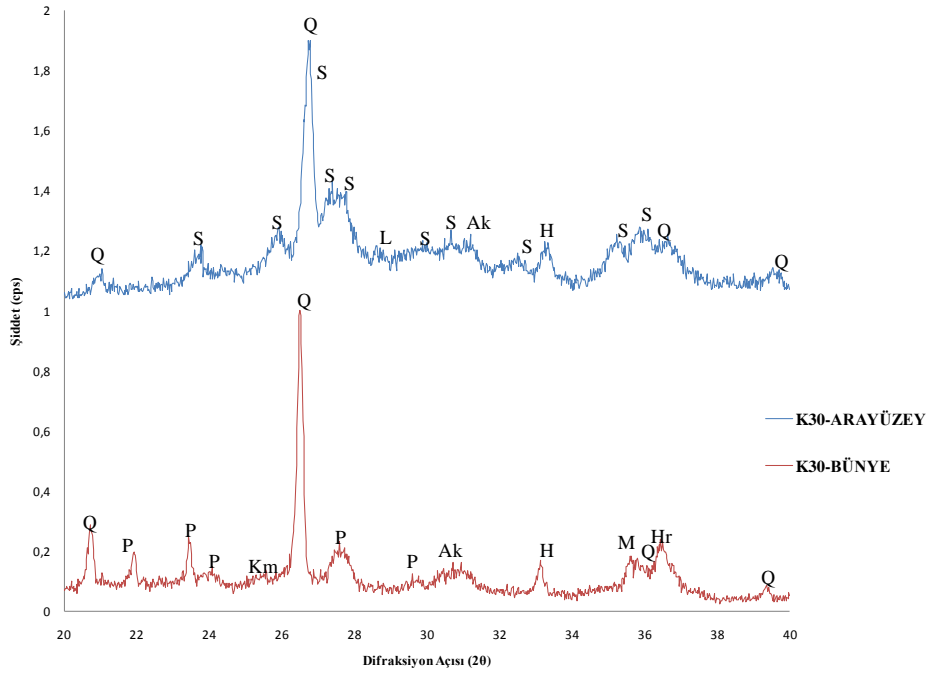


Şekil 4.74. Aşındırılmış ve dağılmış sır tabakasının üst yüzeyinden alınan SEM-SE görüntüsü

Aşındırılma işlemi ardından numunenin sır-bünye arayüzeyine ve bünyesine ait karşılaştırmalı XRD paternleri (normalize edilmiş) Şekil 4.75'te verilmiştir. XRD analizi sonucu bulunan fazların paternler üzerindeki kodları ve J.I.P kart numaraları Çizelge 4.25' te gösterilmektedir.

Çizelge 4.25. XRD analizi sonucu bulunan fazların paternler üzerindeki kısaltmaları ve J.I.P kart numaraları

Fazlar		J.I.P Kart No	Kod
Kuvars ( $\text{SiO}_2$ )		00-046-1045	Q
Sanidin [ $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ ]		00-025-0618	S
Plajiolklas	Albit [ $(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$ ]	00-041-1480	P
	Anortit [ $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ ]	00-018-1202	
Kurşunoksit ( $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ )		00-019-0697	L
Akermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ )		00-035-0592	Ak
K-mika ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ )		00-046-0761	Km
Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )		00-033-0664	H
Maghemit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )		00-025-1402	M
Hersinit ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )		00-034-0192	Hr



**Şekil 4.75.** Numunenin sır-bünye arayüzeyine ve bünyesine ait karşılaştırmalı, normalize edilmiş XRD paternleri

K30 kodlu numunenin sır-bünye arayüzeyinde, bünyesinden farklı olarak “sanidin [ $K(Si_3Al)O_8$ ] ve kurşunoksit ( $Pb_{12}O_{19}$ )” fazları tespit edilmiştir. Sanidin piklerinin iğnemsî kristallerden, “ $Pb_{12}O_{19}$ ” pikinin ise sırdan alındığı düşünülmektedir. Sırda varolan “ $PbO$ ” bileşiklerinin pişirim sırasında oksidasyonu veya  $PbO_2$  bileşiğinin bozunumu, “ $Pb_{12}O_{19}$ ” fazını oluşturmuş olabilir [73,74]. Sır-bünye arayüzeyinde tespit edilen sanidin ve kurşunoksit fazları dışında, kuvars, akermanit ve hematit fazlarının bünyeden alınan sinyaller sonucu elde edildiği belirlenmiştir.

$PbO$  içerikli sırn yaklaşık  $700 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$  ‘de erimeye başlaması ve bünye ile reaksiyona girmesiyle bünyede bulunan oksitler veya elementler sırn içerisine doğru difüz edebilmektedirler. Kristallerin ve sırn bünyeye yakın olan kısımlarında daha yüksek oranda Si, Al, Fe, K elementleri bulunmaktadır. Difüzyon koşullarına bağlı olarak kristallerin farklı bölgelerinde farklı konsantrasyonlar oluşabilmektedir. Bünyeden sıra doğru difüzyon sonucu sırn kompozisyonunda  $SiO_2$  oranı ve diğer oksitlerin oranı artmaktadır. Literatürde, bu etkileşimlerin sır-bünye arayüzeyinde K-feldispat ( $KAlSi_3O_8$ ) kristallerini oluşturduğu bilgisi mevcuttur [44,45].

Bu çalışmada ise, kimyasal analiz sonuçlarına göre iğnemsî kristalleri oluşturan ana elementlerin Pb, K, Al, Si ve O olduğu belirlenmiştir ve Çizelge 4.21 'de STEM-EDX kimyasal analizlerinden yola çıkarak, iğnemsî kristallerin ortalama % molce elementel kimyasal kompozisyonu hesaplanmıştır. Literatür bilgileri ve sır-bünye arayüzeyine ait XRD sonuçları göz önünde bulundurularak K-feldispat 'ın kimyasal formülünde (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) "O" atomunun katsayısı 8 olduğu için elementel % molce kompozisyonda "O" elementinin değeri "8" olacak şekilde, % molce element miktarları bir katsayı ile çarpılmıştır ve K35 kodlu numunenin sır ve sır-bünye arayüzeyinde bulunan kristalin kimyasal kompozisyonu "[Ti<sub>0.02</sub>,Mg<sub>0.05</sub>,Ca<sub>0.05</sub>,Fe<sub>0.23</sub>)(K<sub>0.38</sub>,Pb<sub>0.65</sub>)Al<sub>1.16</sub>Si<sub>2.47</sub>O<sub>8</sub> ]" olarak belirlenmiştir. Bu formüle göre kurşun atomunun ana feldispat yapısına difüzyonu ile oluşan kristalin "kurşun feldispat" kristali olduğu görülmüştür. Fakat; bu hesaplamalarda, ana potasyum feldispat yapısına ((K)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) göre mol sayısı yaklaşık "1" çıkması gereken "Al" değeri "1,16" bulunmuştur. Bu durum, analiz sürecindeki % 1-2'lik ölçüm hatası ile ilgili olabilir. Bu yüzden, ortalama STEM-EDX analizi sonuçlarında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitinin % mol değeri % 2 azaltılarak (% 14,10 yerine % 12,10), ve bu %2'lik fark diğer oksitlere dağıtılarak kimyasal kompozisyon tekrar hesaplanmıştır. Bu değişimle iğnemsî kristallerin kimyasal formülü ana potasyum feldispat fazının kimyasal formülüne daha çok uymuştur ve "[Ti<sub>0.02</sub>,Mg<sub>0.06</sub>,Ca<sub>0.05</sub>,Fe<sub>0.24</sub>)(K<sub>0.39</sub>,Pb<sub>0.67</sub>)Al<sub>1.01</sub>Si<sub>2.56</sub>O<sub>8</sub>]" olarak hesaplanmıştır.

Literatürde sır-bünye arayüzeyinde oluşan kristalleri etkileyen bazı parametreler; sır kompozisyonundaki Al miktarı, sırnın PbO/SiO<sub>2</sub> oranı, sırnın pişirim sıcaklığı, pişirim türü ( tek/çift pişirim), soğutma hızı ve sırnın uygulanma (daldırma, fırçalama) tekniğidir [39,44,45]. Bu parametrelerden bazıları aşağıdaki Çizelge 4.26 'da listelenmiş ve parametreler arası ilişki kurulup ve numuneler arasında karşılaştırma yapılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4.26. Kristal oluşumunu etkileyen parametreler ve numuneler arası ilişkiler

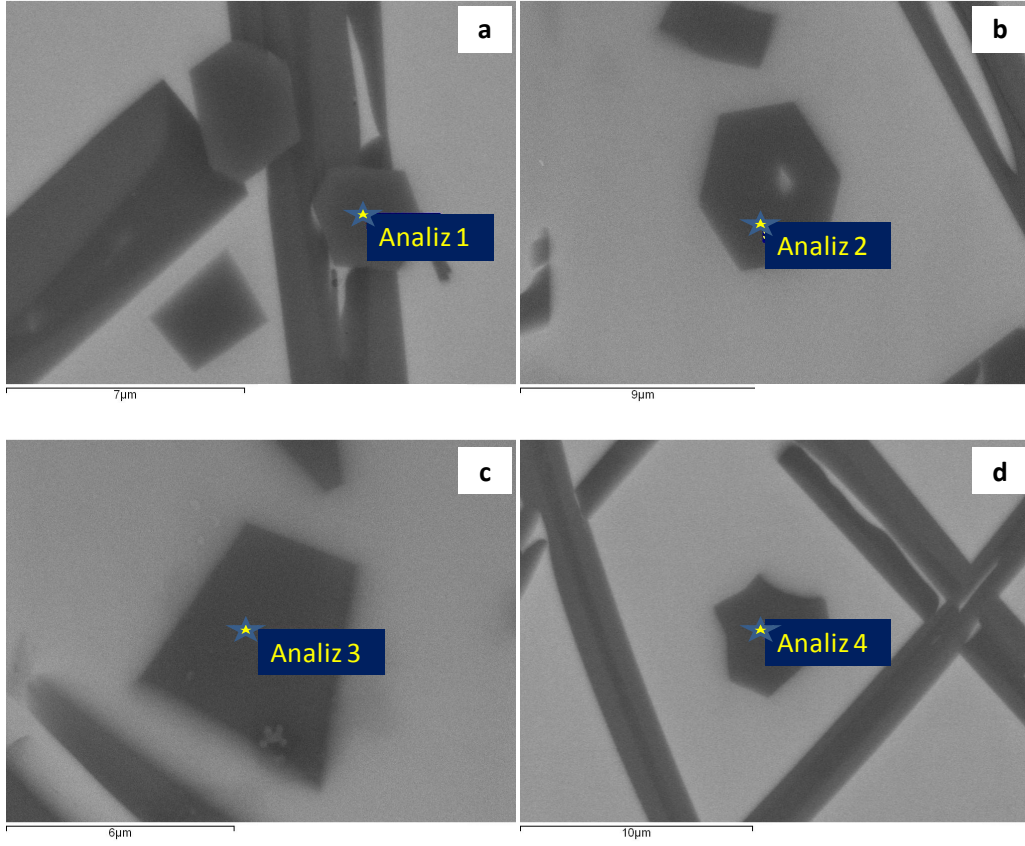
Numune Kodu	Kristal Varlığı	PbO/ SiO <sub>2</sub> oranı	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%ağ.)	Pişirim Türü	Astar Varlığı
K12	√	2.25	7.52	?	x
K16	x	2.63	2.61	?	√
K7	x	2.06	2.54	?	√
K46	x	1.95	8.22	?	x
K42	x	1.97	3.62	?	√
K120	√	0.96	6.76	?	√
K36	√	1.13	6.32	?	x
K40	√	1.94	7.1	çift	x
K30	√	1.58	5.89	çift	x
K50	√	1.92	7.62	çift	x
K118	√	1.52	7.94	?	x

(√=var, x= yok, ?=belirlenmedi)

Kristal oluşumu bünye ve sır arayüzeyi arasında reaksiyonlar sonucu gerçekleştiği için sır bünye arasında bir katman olan astarın varlığının kristal oluşumu etkileyip etkilemediği araştırılmıştır. Çoğu astarlı numunenin arayüzeyinde kristale rastlanmamıştır. Fakat K120 kodlu numunede astar ve kristallerin birlikte varlığı, astarın sır arayüzeyinde kristal oluşumuna engel olmadığını düşündürmektedir. Literatürde, tek pişirim uygulanan numunelerde kristal oluşumunun çift pişirim uygulanan numunelere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir [75]. Fakat; sır-bünye arayüzeyinde yaygın kristallere sahip olan; K30, K40 ve K50 kodlu numunelerin bünyelerine uygulanan XRD ve sırlarına uygulanan Raman analizleri farklı pişirim sıcaklıklarına işaret ettiği için bu numunelere çift pişirim uygulandığı söylenebilir. Aynı zamanda, sır içerisinde Al miktarının sıra kararlı kıldığı, sır-bünye arası reaksiyonları azalttığı ve sırda ki PbO/SiO<sub>2</sub> oranının arttıkça kristal oluşumlarının arttığı bilinmektedir [44]. Fakat, Çizelge 4.26' da görüleceği gibi, sır kompozisyonunda en yüksek %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına sahip K12 kodlu ve en düşük PbO/SiO oranına sahip K120 kodlu numunelerin sır-bünye arayüzeylerinde kristal oluşumlarına rastlanmıştır. Dolayısı ile çalışmada incelenen numunelerin sırlarında PbO/SiO<sub>2</sub> oranlarının ve % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarlarının, arayüzeyde kristal oluşumlarını etkilediği ile ilgili yeterli bir ilişki kurulamamıştır. Bu sebeple, pişirim sıcaklığı ve soğutma hızının kristal oluşumunda etkili olan başka önemli parametreler oldukları düşünülmektedir.

#### 4.5.2 Eşeksenli Kristallerin Kompozisyonlarının Belirlenmesi

Şekil 4.76 'da K35 kodlu numunenin sıırı içerisinde, sır-bünye ara yüzeyinde oluşmuş ve genel itibariyle yapısal olarak iğnemi kristallere benzemeyen eş eksenli (kare, hegzagonal vb.) kristallerin geri saçılımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Bu kristallere yapılan SEM-EDX nokta analiz sonuçları Çizelge 4.27 'de verilmiştir.



Şekil 4.76. K35 kodlu numunede sıırın içerisinde oluşmuş kristaller ve nokta analizlerinin yapıldığı noktalar a) analiz 1, b) analiz 2, c) analiz 3, d) analiz 4

**Çizelge 4.27.** K35 kodlu numunede bulunan eşeksenli kristallerin SEM-EDX nokta analiz sonuçları (% ağırlık ve % mol)

% Ağırlık	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 3	Analiz 4
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	-	-	-
<b>MgO</b>	10,25	10,65	9,91	9,45
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,05	7,15	6,83	4,93
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,61	-	-	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,17	-	-	-
<b>CaO</b>	-	-	-	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,36	-	0,23	0,45
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	62,68	63,52	65,04	65,61
<b>CuO</b>	16,63	17,65	17,99	19,57
<b>PbO</b>	1,24	1,03	-	-

SEM-EDX analizlerine göre eşeksenli kristallerin kompozisyonlarının, sıradan kompozisyonlarından ve diğer kristallerden (iğnemsiz kurşun feldispat kristalleri) büyük farklılıklar içerdiği belirlenmiştir. Numunenin sıradan ve iğnemsiz kristallerin yüksek oranda PbO ve SiO<sub>2</sub> içermelerine rağmen, eşeksenli kristallerin yüksek oranda “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” içerdikleri gözlemlenmiştir. Çizelge 4.27’de SEM-EDX sonuçlarında PbO ve SiO<sub>2</sub> varlığının bu tip eşeksenli kristallerde çok düşük miktarlarda (% 0-1,24 PbO, % 0-1,61 SiO<sub>2</sub>) olduğu, ancak analiz 1 ve 2’de elde edilen SiO<sub>2</sub> ve PbO miktarlarının analiz sırasında elektronların etkileşim hacminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple, SiO<sub>2</sub> ve PbO miktarları analiz sonuçlarından çıkarılarak, eşeksenli kristallerin kimyasal kompozisyonları tekrar hesaplanıp ortalamaları Çizelge 4.28’de verilmiştir.

**Çizelge 4.28.** Eşeksenli kristalin SEM-EDX analizine göre ortalama kimyasal kompozisyonu (% ağırlık ve % mol)

(% Ağırlık)	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 3	Analiz 4	Ortalama
<b>MgO</b>	10,75	10,78	9,89	9,45	10,21
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,48	7,27	6,87	4,97	6,64
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	64,57	64,10	65,2	65,91	64,94
<b>CuO</b>	17,20	17,84	18,04	17,67	17,68
(%Mol)	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 3	Analiz 4	Ortalama
<b>MgO</b>	27,76	27,73	25,89	25,54	26,73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,64	7,39	7,11	5,31	6,86
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42,09	41,62	43,08	44,96	42,93
<b>CuO</b>	22,51	23,26	23,93	24,20	23,47

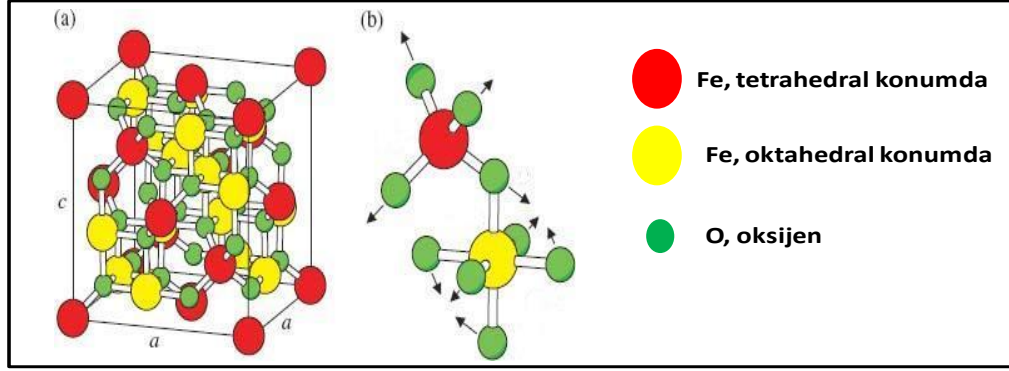
Çizelge 4.28 'de verilen SEM-EDX analizine göre eşeksenli kristalin “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>” ters spinel yapısında olduğu düşünülmüştür. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ters spinel yapısı ve bu yapıyı oluşturan tetrahedralar ve oktahedralar Şekil 4.77 'de temsili olarak gösterilmiştir. Bu yapıda tetrahedralarda Fe<sup>+3</sup> iyonları, oktahedralarda ise eşit şekilde Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonları bulunmaktadır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ters spinel yapısında, yapıyı bozmadan Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> iyonları Cu<sup>+2</sup> ve Al<sup>+3</sup> iyonları ile yer değiştirebilmektedir [76,78]. Ayrıca Cu<sup>+2</sup> ve Al<sup>+3</sup> iyonlarının yapıya girmesi spinel yapının latis sabitinde küçülmeye sebep olur, çünkü oktahedraları oluşturan Fe<sup>+2</sup> (efektif iyonik yarıçapı 0,77 Å), Fe<sup>+3</sup> (efektif iyonik yarıçapı 0,65 Å) ve tetrahedraları oluşturan Fe<sup>+3</sup> (efektif iyonik yarıçapı 0,49 Å), kendileriyle yer değiştiren oktahedra Cu<sup>+2</sup> (efektif iyonik yarıçapı 0,73 Å), Al<sup>+3</sup> (efektif iyonik yarıçapı 0,53 Å) ve tetrahedra Al<sup>+3</sup> (efektif iyonik yarıçapı 0,39 Å)‘den daha büyüktür [78].

Sır içerisinde varolan iyonların yarı çap değerleri Çizelge 4.29’ da verilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısındaki Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarının değerliliklerinin ve boyutlarının bu atomlarla yer değiştirecek olan atomlarla sırasıyla aynı ve benzer olmalıdır, Bu yüzden yapıya sır içerisinde bulunan diğer iyonların yani Na<sup>+1</sup> (efektif iyonik yarıçapı; tetrahedral 1,13 Å, oktahedral 1,16 Å), Ca<sup>+2</sup> (efektif iyonik yarıçapı; oktahedral 1,14 Å), Pb<sup>+2</sup> (efektif iyonik yarıçapı; oktahedral 1,33 Å), Pb<sup>+4</sup> (efektif iyonik yarıçapı; tetrahedral 0,79 Å, oktahedral 0,915 Å), Si<sup>+4</sup> (efektif iyonik yarıçapı; tetrahedral 0,40 Å, oktahedral 0,57 Å), K<sup>+1</sup> (efektif iyonik

yarıçapı; tetragonal 1,51 Å, oktahedral 1,52 Å) girmeleri mümkün olmamıştır [78].

Çizelge 4.29. İyonların yarı çap değerleri ve karşılaştırmaları [79]

	Tetrahedral (Å)	Oktahedral (Å)
Fe <sup>+2</sup>	-	0.77
Cu <sup>+2</sup>	-	0.73
Mg <sup>+2</sup>	-	0.65
Fe <sup>+3</sup>	0.49	-
Al <sup>+3</sup>	0.39	-
Pb <sup>+4</sup>	0.79	0.915
Si <sup>+4</sup>	0.40	0.57
K <sup>+1</sup>	1.51	1.52



Şekil 4.77. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ters spinel yapısının; a) kristalografik gösterimi, b) Fe-O tetrahedrası ve Fe-O Oktahedrası [79]

Mg<sup>+2</sup> iyonu (efektif iyonik yarıçapı 0,65 Å) ise Al<sup>+3</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonları gibi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısına girebilmektedir ve bu iyonlar ile beraber Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Al veya Mg) fazını oluşturmaktadırlar [80].

Sıcaklığın yaklaşık 900 °C' den 1000 °C' ye çıkmasıyla Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fazına Cu<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının difüzyonuyla, Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonları ile yer değiştirerek bakır ferritleri Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oluşturabilmektedir [81]. Tüm bu literatür bilgileri göz önünde bulundurulduğunda ve Çizelge 4.28 'de verilen eşeksenli kristalin ortalama SEM-EDX kimyasal analizine göre hesaplanan kristalin, kimyasal formülü “Cu<sub>0,4</sub>(Al<sub>0,3</sub>, Mg<sub>0,5</sub>)Fe<sub>1,7</sub>O<sub>4</sub>” olarak bulunmuştur. Şekil 4.5' de verilen K35 kodlu numunenin bünyesine ait SEM-BSE görüntüleri de pişirim sıcaklığının 1000 °C' ye yaklaşmış olabileceğini göstermektedir.

## 5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ayasuluk-İsa Bey Hamam kazılarında ve İzmir Efes Müzesinden alınan numunelerin bünyelerine ait SEM-EDX ve XRF analizi sonuçlarına göre, numunelerin kalsiyum oksit miktarlarına göre iki gruba ayrıldığı tespit edilmiştir. Literatürde, bünyelerinde ağırlıkça ~ %6 'dan daha az "CaO" içeren numunelerin hammaddelerinin kalkersiz killerden hazırlandığı, ~ % 6 'dan daha fazla "CaO" içeren numunelerin ise kalkerli killerden hazırlandığı kabul edilmektedir [51]. Bu bilgiye göre, bu çalışmada incelenen Ayasuluk İsa Bey Hamamı kazı numuneleri grubundan (toplam 46 adet) sadece 4 adet numunenin (K58, K93, K94, ve K106 kodlu) ve İzmir Efes Müzesi numuneleri grubundan (toplam 14 adet) sadece 2 adet (G9 ve G18 kodlu) numunenin hammaddelerinin kalkerli killerden hazırlandığı belirtilebilir. İzmir Efes Bölgesi yer altı kaynaklarının kalsiyumca zengin olması sebebi ile kalkerli killerden hazırlanan numune grubunun (toplam, 6 adet), kalkersiz killerden hazırlanan numune grubuna (toplam, 54 adet) göre yerel üretim ürünleri olma ihtimalleri daha fazladır [67]. Aynı zamanda her iki grup (kalkerli, kalkersiz) numunelerin bünyelerinde varolan ağırlıkça ~%10 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı, numunelerin hammaddelerinin demirce zengin olduklarını göstermektedir.

XRD analizi sonucunda, numunelerde genel olarak; kil mineralleri (illit/muskovit/flogopit), plajyoklas (albit/anortit), demir mineralleri (hematit, magnetit), K-feldispat (mikroklin), melilit fazları bulunmuştur. Numuneler, tahmini pişirim sıcaklıklarına göre, 600-700°C, 850-900°C, 900-950°C ve 1000-1050°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 ifade edilmiştir [61]. Düşük kil mineralleri şiddetine sahip olan ve başka hiç yüksek sıcaklık fazı içermeyen numunelerin ise kil bozunumlarının %100 'e yaklaşmasından dolayı, pişirim sıcaklıkları; 850-900 °C olarak yorumlanmıştır. Literatürde, kil minerallerinin bozunumunun ardından yüksek sıcaklıklarda hersinit ve spinel arası bir ara faz oluştuğu bilinmektedir

[62]. 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. Kalkerli ve kalkersiz hammaddelerden hazırlandığı belirlenen iki grup numunenin XRD sonuçlarında genel olarak bir farklılığa rastlanmamıştır. Sadece kalkerli killerden hazırlanan ve düşük sıcaklıklarda (600-700 °C) pişirildiği belirlenen K58 ve G18 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 ayrıştığı 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 olduğu göstermektedir, çünkü bu fazın doğada bulunup numune bünyesine hammaddelerden gelme ihtimali oldukça zayıftır [66]. Aynı zamanda, numunelerin bünyelerinin kırmızı renkte olmasının sebebinin her numunenin bünyesinde varolan “hematit” fazı ile ilgili olduğu söylenebilir [36].

SEM analizi sonuçlarına göre ise, numunelerin bünyelerinin mikroyapılarında genel olarak çok iri ve keskin köşeli tanelerin olmaması, numunelerin üretim sürecinde kullanılan hammaddelerin tortul kayalardan oluştuklarını gösterebilir [48-50]. Aynı zamanda bünye mikroyapılarında hammaddelerden gelen kalıntı kuvars tanelerine rastlanmıştır [48]. 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]. SEM mikroyapı görüntülerinde sadece tek bir numunenin (K36 kodlu) bünyesinde bulunan kuvars tanelerinin köşelerden iç taraflara doğru ergimeye başladığı gözlenmiştir. Bu durum, bu numunenin pişirim sıcaklığının en az 1050°C olduğunu gösterir. Fakat; bu numunenin miktarı toz hazırlama işlemi için yetersiz olduğundan, bu sonuç XRD analizi ile doğrulanmamıştır. 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, literatür bilgileri ile de uyumaktadır [51]. Bazı numunelerin mikroyapılarında görülen tane yönlenmelerinin el ile şekillendirme (torna) işlemi sırasında olduğu düşünülmektedir. Numunelerin mikroyapı görüntülerinde gözlenen başka bir bulgu ise, sır-bünye arasında bulunan astar tabakasıdır. Numunelerin astar bölgelerine yapılan SEM-EDX analizi sonuçlarına göre, astarların kuvarsca ( $\text{SiO}_2$ ) zengin hammaddelerden hazırlandıkları belirlenmiştir.

SEM-BSE görüntülerine göre, numunelerin sır kalınlıklarının 40-240  $\mu\text{m}$  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. 4 adet numunenin (G18 mavi sır, G27 kahverengi sır, G9 krem rengi sır ve K120 krem rengi sır) sırlarının kompozisyonları ise “alkali kurşunlu sır” tanımına uymaktadır [39]. K120 kodlu numunenin krem renkli sırları, sır hazırlanış yöntemi ile de diğer numunelerden farklıdır. Diğer numunelerin sır kompozisyonları sadece kurşun oksitten hazırlanırken, K120 kodlu numunenin krem renkli sırlarının hazırlanmasında ise başka bir yöntem olan, kurşunoksit ve silika ( $\text{SiO}_2$ ) karışımı kullanıldığı belirlenmiştir. Çünkü SEM-EDX analizine göre; bu numunenin sırlarında varolan “ $\text{SiO}_2$ ” miktarı bünyede varolan “ $\text{SiO}_2$ ” miktarından yaklaşık ağırlıkça % 6 daha fazla çıkmıştır [55]. 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,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  değerliliğine sahip bakır ve demir oksitler kullanılmıştır. Sarı ve kahverengine sahip sırlarda (2 adet numune hariç) ise  $\text{Fe}^{+3}$  katyonun bu renkleri sağladığı düşünülmektedir [38]. Fakat; K7 ve G27 kodlu numunelerin sırasında bulunan  $\text{MnO}$  'in sıra kahverengi rengini verdiği düşünülmektedir, aynı zamanda bu durum, sır pişirim ortamının bir süre redüktif atmosfere maruz kaldığını gösterebilir [41]. G18 kodlu numunenin mavi renkli sırasında ise opaklaştırmayı sağlayan önemli miktarda  $\text{SnO}_2$  (ağ. % 6.76) bulunmuştur. Bu numunenin sırasında mavi rengin ise oktahedral yapıda olan  $\text{FeO}$  bileşiğinden sağlanmış olabileceği düşünülmektedir [56].

SEM mikroyapı analizlerinde, bazı numunelerin sır-bünye arayüzeylerinde oluşmuş kristallere rastlanmıştır. Bu kristallerin analizi için mikroskopik inceleme çalışmaları genişletildiğinde K35 kodlu numunenin sır-bünye arayüzeyinde şekilsel olarak iki farklı türde (iğnemsisi ve eşeksenel) kristallere rastlanmıştır. BSE-mikroyapı görüntülerinde, iğnesi kristallerin kendi içlerinde atomik zıtlık farkına sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı fark, genel sır tabakası ile iki kristal arasına hapsolmuş sır bölgesinde de tespit edilmiştir. Bu durumun iki sebebi olabilir; (i) Kristallerin eğer sır içinde derinlemesine uzamaları yuvarlak ise, kenar kısımlar daha ince olduğu için sırnın zıtlığının açık olması, sır ve kristalin zıtlık ortalaması nedeniyle daha açık görünebilir veya (ii) Daha açık zıtlığa sahip bölgelerde ağır elementlerin miktarlarının daha fazla olması olabilir. Göreceli olarak yapılan bu yorumların doğruluğu farklı zıtlığa sahip bölgelere yapılan SEM-EDX analizi ile araştırılmıştır. Fakat; bu analizde elektronun numune ile etkileşim hacminden dolayı, iğnemsisi kristallerin kendi içlerinde neden farklı zıtlığa sahip olduğu ile ilgili bir çıkarım yapılamamış ve kristallerin kesin kompozisyonları belirlememiştir. Bu sebeple, analizlere numune ile etkileşim hacmi nanometre seviyelerinde olan STEM-EDX ve XRD ile devam edilmiştir. STEM-EDX analizi için numune hazırlama yöntemi olarak FIB tekniği seçilmiştir. STEM-EDX analizi sonucu iğnemsisi kristaller, kurşun feldspat kristalleri olarak tanımlanmış ve genel kimyasal kompozisyonu “[ $\text{Ti}_{0.02}, \text{Mg}_{0.06}, \text{Ca}_{0.05}, \text{Fe}_{0.24}$ ]( $\text{K}_{0.39}, \text{Pb}_{0.67}$ ) $\text{Al}_{1.01}\text{Si}_{2.56}\text{O}_8$ ]” olarak bulunmuştur. XRD

analizi ile sır-bünye arayüzeyinde oluşan iğnemsî kristallerin K-feldispat kristalleri olduğu doğrulanmıştır. PbO içerikli sırdan yaklaşık 700 – 750 °C ‘de erimeye başlaması ile sırdan bünyeye ve bünyeden sıra doğru bazı elementlerin difüzyonları gerçekleşir ve sır bünye arayüzeyinde Si, Al, K ve Fe gibi elementlerin konsantrasyonları artar [45]. İğnemsî kristallerin, ana potasyum feldispat ( $KAlSi_3O_8$ ) yapısına Pb ve bir miktar diğer elementlerin (Ti, Mg, Ca, Fe) difüzyonu sonucu olduğu belirlenmiştir. Her bir kristalin kendi içinde bile bu difüzyona bağlı farklı kimyasal kompozisyonlara sahip olduğu gözlenmiştir, dolayısı ile zıtlık farkının sebebi, elementlerin feldispat yapısı içine difüz olma miktarına (atomik konsantrasyon) bağlı oluşmuş olabilir. Kurşunlu sır ve bünye arayüzeyinde oluşan kurşun- potasyum feldispat kristallerinin literatürde bazı örnekleri mevcut olduğu görülmüştür. Sır kompozisyonunda bulunan “Al” miktarı , “PbO/SiO<sub>2</sub>” oranı ve sırdan üretim koşulları (sıcaklık, tek/çift (bisküvi) pişirim, soğutma hızı) literatürde kurşun feldispat kristallerinin oluşumlarını etkileyen parametreler olarak verilmiştir [44,75]. Çalışmada incelenen, sır-bünye arayüzeyinde bu tip kristallere sahip numuneler ve literatürde kristal oluşumunu etkileyen parametreler arası bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Yapılan bu incelemeler sonucu, pişirim sıcaklığı ve soğutma hızının kristal oluşumunda diğer önemli parametreler oldukları sonucuna varılmıştır.

K35 kodlu numunenin, sır bünye arayüzeyinde oluşmuş, eş aksel kristallerin analizleri ise STEM analizinin zorluğu ve bu tip kristallerin çaplarının iğnemsî kristallere göre daha fazla olduğundan SEM-EDX analizinde elektron ve numune etkileşiminden iğnemsî kristaller kadar etkilenmeyeceği düşünüldüğünden, sadece SEM-EDX tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Bu kristalleri oluşturan ana elementlerin; Al, Mg, Fe ve Cu olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın yaklaşık 900 °C’ den 1000 °C’ ye çıkmasıyla Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fazına Cu<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının difüzyonuyla, Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+2</sup> iyonları ile yer değiştirerek bakır ferritler “Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>” oluşturabilmektedir [81]. SEM-EDX analizi sonuçlarına göre ise eş aksel kristallerin ortalama kimyasal kompozisyonu “Cu<sub>0.4</sub>(Al<sub>0.3</sub>, Mg<sub>0.5</sub>)Fe<sub>1.7</sub>O<sub>4</sub>” olarak belirlenmiştir. Ters spinel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısında oktahedraları oluşturan Fe<sup>+2</sup> (iyon çapı, 0.77 Å) iyonları Cu<sup>+2</sup> (iyon çapı 0.73 Å) ile, tetrahedraları oluşturan Fe<sup>+3</sup> (iyon çapı, 0.49 Å) iyonları Al<sup>+3</sup> (iyon çapı, 0.39

Å) iyonları ile yer değiştirerek eş aksel bakır ferrit kristallerini oluşturmuştur [82]. Sır kompozisyonunda bulunan  $Pb^{+4}$  (tetrahedral iyon çapı 0.79 Å, oktahedral iyon çapı 0.915 Å),  $Si^{+4}$  (tetrahedral iyon çapı 0.40 Å, oktahedral iyon çapı 0.57 Å),  $K^{+1}$  (tetrahedral iyon çapı 1.51 Å, oktahedral iyon çapı 1.52 Å) iyonlarının eşeksel kristal yapısına girememesinin sebebi ise bu katyonlarının değerlilik ve iyon çaplarının ters spinel yapısında bulunan  $Fe^{+2}$  (oktahedral boşlukta) ve  $Fe^{+3}$  (tetrahedral boşlukta) katyonları ile uyuşmadığından kaynaklanmaktadır [79]. K35 kodlu numunenin SEM mikroyapı görüntülerinden de numunenin yüksek sıcaklıklarda pişirildiği doğrulanmıştır, bünyede bulunan kuvars tanelerinin ergimeye başladığı gözlenmiştir.

Numunelerin sırlarına uygulanan mikro-Raman analizi ile sır pişirim sıcaklıkları tahmin edilmiş ve sır içerisinde bulunan bazı pigmentler tespit edilmiştir. Sırların Raman spektrumlarında Si-O modunda  $A_{500}/A_{1000}$  integrasyon değerlerinin oranı ile hesaplanan polimerizasyon indeksleri (Ip) değerleri “0.03 ile 0.2” aralığında bulunmuştur. Bu mikro-Raman analizi yapılan tüm numunelerin (12 adet) sırlarının 700 °C altında pişirildiğini göstermektedir [20]. Mikro-Raman tekniği ile belirlenen tahmini sır pişirim sıcaklıkları, XRD analizi ile belirlenen tahmini bünye pişirim sıcaklıkları karşılaştırıldığında, sır ve bünye pişirim sıcaklıkları birbirleri ile tutmayan bir grup numunenin ( K30, K40, K50, G3F, G6, G20 ve G33) çift (bisküvi) pişirim prosesine maruz kaldığı söylenebilir. G1, G18, G19, G29 ve G34 kodlu numunelerin bünye pişirim sıcaklıklarının sır pişirim sıcaklıkları ile aynı olduğu belirlendiğinden, bu numunelerin tek pişirim prosesine maruz kaldıkları söylenebilir. 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 [ $Na_8S(AlSiO_4)_6$ ] ‘dir. Kuvars ve kalsit spektrumları genel olarak açık sarımsı bölgelerden elde edilmiştir. Fakat, bu spektrumlar sırdan gelebileceği gibi astar tabakasından da gelmiş olabilir. G34 kodlu numunenin açık renkli sır bölgesinden beyaz kurşun, G33 kodlu numunenin kahverenkli sırdan kırmızı aşı boyası, G9 kodlu numunenin mavi renkli sırdan ise lazurit mavisi mikro-Raman pigment analizlerinde tespit edilebilen en belirgin pigmentlerdir. Yeşil ve sarı renkli sırlı bölgelerden ise herhangi bir Raman spektrumu elde edilememiştir. Bu durum sır yüzeylerinde bulunan tahribatlardan

kaynaklanmış olabilir. Ya da, geçiş metal iyonlarının ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  yada  $+3$ , ...) camsı matriks içerisinde çözünme derecesine bağlı olarak Raman saçılımları hassaslaşmış olabilir [78].

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) spektrumları 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 [71]. 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 ile, XRD 'de 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' ın birlikte kullanımları ile bünyelerin faz analizleri daha verimli gerçekleştirilmiştir.

## 6. ÖNERİLER

Sır-bünye arayüzeyinde iki farklı tipte kristal oluşumu gözlenmiştir. Bunlarda ilki olan, iğnemi yapıda olan kristallerin kendi içlerinde SEM-BSE görüntülerine göre farklı kontrastlara sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kontrast farkı, SEM-EDX analizinde, X-ışınlarının numune ile etkileşim derinliğine bağlı olarak analiz edilememiştir. Çalışma kapsamında, bu kristallerin STEM-EDX analizi sadece koyu kontrastlı bölgelerden yapılmıştır. Kontrast farkının sebebinin anlaşılabilmesi için kristallerin açık kontrastlı bölgelerine de STEM-EDX analizi yapılması önerilebilir.

İkinci kristal türü olan, eşeksenli kristallerin ise kimyasal analizleri, bu kristallerin iki boyutta yüzey alanları iğnemi kristallere göre daha fazla olduğundan sadece SEM-EDX ile yapılmıştır. Bu kristallerin SEM-EDX analizi sonuçları her ne kadar; iki boyutta X-ışınları ile numunenin etkileşim alanından çok etkilenmeyecekmiş gibi gözüksede, üçüncü boyutta analizi yapılan gölgenin altında başka fazların varolup olmadığı bilinemeyebilir. Bu sebeple, eşeksenel kristallerin daha kesin kimyasal kompozisyonları ancak STEM-EDX analizi ile belirlenebilir. STEM’de bulunan Seçilmiş Alan Elektron Difraksiyon yöntemleri (SAED) ile her iki tip kristalin kristal sistemleri hakkında bilgi alınabilir. Kristallere sahip numunelerin sır, bünye pişirim sıcaklıkları ve pişirim sırasında ısıtma ve soğutma hızları tam olarak bilinemediğinden, bu parametreler ve kristal oluşumları arasında bir ilişki kurulamamıştır. Bu numunelerin laboratuvar koşullarında tekrar farklı koşullarda ( sıcaklık, atmosfer, ısıtma/soğutma hızı vb.) pişirimleri kristal oluşumunu etkileyen parametrelerin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Senvaitiene, J., Smirnova, J., Beganskiene, A. ve Kareiva, A., “XRD and FTIR characterisation of lead oxide-based pigments and glazes”, *Acta. Chim. Slov.*, **54**, 185-193, 2007.
- [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., Brancaglioni, 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., Oliyai, P., Rahighi, J., Racht, 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 kaolonite 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] Riccardi, M.P., Messiga, B. ve Duminuco, P., “An approach to the dynamics of clay firing”, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 393-409, 1999.
- [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] 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.
- [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”, *Journal of Archaeological Science*, **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*, Elsevier 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”, *Journal of Archeological Science*, **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] Soulet, V., *Analyse Raman d’emaux et pigments d’anciennes ceramiques*, Licence d’IUP genie des materiaux, CNRS, 2003.  
<http://www2.cnrs.fr/presse/journal/>
- [47] 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.
- [48] Marghussian, A.K., Fazeli, H., “Chemical-mineralogical analyses and microstructural studies of prehistoric pottery from Rahmatabad, South-West Iran”, *Archaeometry*, **51**, 733–747, 2009.
- [49] Worrall, W.E, *Ceramic Raw Materials*, Institute of Ceramics Text book Series, Pergamon Press, Second Revised Edition, Newyork, A.B.D., 1982.

- [50] Arantegui, J.P. ve Castillo, J.R., “Characterisation of red-coloured slips (Almagra) on Islamic ceramics in Muslim Spain”, *Archaeometry*, **42**, 119-128, 2000.
- [51] Palanivel, R. ve Meyvel, S., “Microstructural and microanalytical study- SEM of archaeological pottery artefacts”, *Romanian Journal of Physics*, **55**, 3-4, 2010.
- [52] Rathossi, C. ve Pontikes, Y., “Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. part I. reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1841-1851, 2010.
- [53] 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.
- [54] Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer ve L., Micheal, J. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Publishing, Third Edition, Washington, A.B.D., 2007.
- [55] 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.
- [56] Vendrell, M., Molera, J. ve Tite, M.S., “Optical properties of tin-opacified glazes”, *Archaeometry*, **42**, 325-340, 2000.
- [57] Ramos, S.S., Reig, F.B., Adelantado, J.V.G, Marco, D.T.Y. ve Carbo, A.Y., “ Study and dating of medieval ceramic tiles by analysis of enamels with atomic absorption spectroscopy, X-Ray Fluorescence and Electron microprobe microanalysis”, *Spectr.Chim. Acta. Part B*, **57**, 689-700, 2002.
- [58] 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).

- [59] Grimshaw, R.W., *Reactions at high temperatures*, The Chemistry and Physics of Clays Techbooks, Hindistan, 1971.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] Shoval, S., “Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics”, *Opt. Mater.*, **24**, 117-122, 2003.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] Moorey, P., *Ancient Mesopotamian materials and industries, the archaeological evidence*, Oxford University Press, New York, A.B.D. , 1994.
- [67] Maden Tetkik Arama Kurumu, *Türkiye Yeraltı kaynakları haritası*, 2010. [http://www.mta.gov.tr/v1.0/turkiye\\_maden/il\\_maden/pdf\\_2010/izmir.pdf](http://www.mta.gov.tr/v1.0/turkiye_maden/il_maden/pdf_2010/izmir.pdf)
- [68] Magueri, H., *Material Analysis of Byzantine Pottery*, Copyright by Dumbarton Oaks, Washington, A.B.D.,1997.
- [69] Anonim, *Laboratory Specification, Raman Spektroskopisi Kullanım Yazılımı*, 2010. [http://fips201ep.cio.gov/documents/Lab\\_Specification\\_v7.0.0.pdf](http://fips201ep.cio.gov/documents/Lab_Specification_v7.0.0.pdf)
- [70] Anonim, *Spectral ID (3.02), Thermo Galactic, Horiba Jobin-Yvon Raman-Spektroskopisi Veritabanı*, 2011.

<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Geo01.pdf>

- [71] Šukarova, B.M., Issi, A., Raškovska, A., Tanevska, V., Grupče, O., Yaygingöl, 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.*, early view, 2011, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.3077/abstract>
- [72] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> addition, Addison-Wesley Publishing, A.B.D., 1978.
- [73] Risold, D., Nagata, J.I. ve Suzuki, R.O., “Thermodynamic description of the Pb-O system”, *J. Phase. Equ.*, **19**, (3),213-233, 1998.
- [74] Sajadi, S.A. ve Alamolhoda, A.A., “Synthesis and properties of lead oxide carbonate”, *Inorganic Materials*, **42**, (10), 1099-1103, 2006.
- [75] Gulmini, M., Appolonia, L., Framarin, P. ve Mirti, P., “Compositional and technological features of glazed pottery from Aosta Valley (Italy) : a SEM-EDS investigation”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 1815-1822, 2006.
- [76] Tsvigunov, A.N., Apolenis, A.V., Annikov, V.E. ve Raikova, V.M., “Synthesis of iron aluminates and a new modification of aluminum oxide under shock waves from explosives” *Glass. Ceram.*, **64**, 429-436, 2007.
- [77] Lee, S.H., Chaei, L.P., Lee, Y.B. ve Oh, K.S., “Mössbauer study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-(CuO)<sub>1-x</sub> system”, *Solid. State. Commun.* ,**74**, 1-4, 1990.
- [78] Shannon R.D., “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenites”, *Acta. Cryst. A*, **32**, 751, 1969.
- [79] Friák, M., Schindlmayr, A. ve Scheffler, M. “An initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite”, *New J. Phys.*, **9**, 5, 2007.
- [80] Greenwood, N.N., *Ionic Crystal Lattice Defects and Non-Stoichiometry*, Butterworths, London, U.K., 1968.
- [81] Deraz, N.M., “Production and characterization of pure and doped copper ferrite nanoparticles” , *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **82**, 212–222, 2008.