KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :/Tezin Savunma Tarihi::/

Tez Danışmanı :

Trabzon

KARADENIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalında Volkan DAŞTAN Tarafından Hazırlanan

ÇAL MAĞARASINDAKİ DOĞAL KALSİT MİNERALLERİNİN TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 21 / 05 / 2019 gün ve 1805 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. A. Hakan YILMAZ

Üye : Prof. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU

Üye : Doç. Dr. Arzu EGE

Prof. Dr. Asim KADIOĞLU Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Çalışmalarım ve tezimin yazım aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeden beni yönlendiren ve yanımda olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan ve tüm olanaklarını sağlayan Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nden Sayın Doç. Dr. Arzu EGE ve Doç. Dr. Mehmet AYVACIKLI'ya ve Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nden Sayın Prof. Dr. Turgay KARALI ve Doç. Dr. Elçin EKDAL KARALI 'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkânı sağlayan ve jeolojik verilerin yorumlanmasındaki katkıda bulunan K.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Dr. Öğretim Üyesi Ali VAN ve Doç. Dr. Hakan ERSOY'a teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Volkan DAŞTAN Trabzon 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Çal Mağarasındaki Doğal Kalsit Minerallerinin Termolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi "konu başlıklı bu çalışmayı danışmanım Prof. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU'nun sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri ve verileri kendim topladığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 21/06/2019

Volkan DAŞTAN

İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa No</u>

ÖNSÖZ		III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ IV		
İÇİNDEKİLER V		
ÖZET VI		VII
SUMMARY VII		
ŞEKİLLER DİZİNİ IX		
SEMBO	LLER DİZİNİ	XII
1.	GİRİŞ	1
1.1.	Literatür Özeti	2
2.	LÜMİNESANS	6
2.1.	Termolüminesans Çeşitleri	7
2.1.1.	Yayımlanma Sürelerine Göre Lüminesans Çeşitleri	7
2.1.2.	Uyartım Kaynaklarına Göre Lüminesans Çeşitleri	8
2.2.	Termolüminesans	9
2.2.1.	Birinci Derece Kinetik (Randall-Wilkins Teorisi)	10
2.2.2.	İkinci Derece Kinetik (Garlick-Gibson Teorisi)	14
2.2.3.	Genel Derece Kinetik	17
2.3.	Dozimetrik Malzemelerin Genel Özellikleri	18
2.3.1.	Doz Cevabı	18
2.3.2.	Duyarlılığı	19
2.3.3.	Enerji Yanıtı	20
2.3.4.	Tavlama Koşulları	21
2.3.5.	Termal Sönümleme	22
2.3.6.	Işık Duyarlılığı	22
3.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	23
3.1.	Örnekleme Alanı	23
3.1.1.	Çal Mağarasının ve Çevresinin Jeolojisi	24
3.1.2.	Mağaranın Oluşumu	25

3.2.	Doğal Kalsit Minerali Hakkında Genel Bilgiler	26
3.2.1.	Kalsit Mineralleriyle İlgili Jeolojik Terimler	27
3.2.2.	Hazırlama ve Zenginleştirme	27
3.2.3.	Katkılanmış Kalsit Mineralleri	28
3.3.	X-Işını Kırınım (XRD) Yöntemi	29
3.4.	Termolüminesans Ölçümü	30
3.5.	Ultraviyole (Mor Ötesi) Işık Kaynağı	32
3.6.	Örneklerin Kesilmesi, Öğütülmesi ve Elenmesi İşlemleri	34
4.	ARAŞTIRMA, BULGULAR VE TARTIŞMALAR	36
4.1.	XRD Analiz Sonuçları	36
4.2.	Termolüminesans Işıma Eğrisi Sonuçları	37
4.2.1.	Beta Radyasyonuna Maruz Bırakılan Kalsit Örneklerinin Termolüminesans Işıma Eğrileri	38
4.2.2.	X-ışınına Maruz Bırakılan Kalsit Örneklerinin Termolüminesans Işıma Eğrileri	42
4.2.3.	UV Işık Kaynağına Maruz Bırakılan Kalsit Örneklerinin TL Işıma Eğrileri	45
4.2.3.1.	Kalsit Örneklerinin 254 nm UV Radyasyonuna Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen TL Işıma Eğrileri	46
4.2.3.2.	Kalsit Örneklerinin 302 nm UV Radyasyonuna Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen TL Işıma Eğrileri	49
4.2.4.	Kalsit Örneklerinin 254 nm UV Radyasyonu İçin Termolüminesans Doz Cevapları	53
4.2.5.	Kalsit Örneklerinin Sönümleme Ölçümleri	61
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	67
6.	KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ÇAL MAĞARASINDAKİ DOĞAL KALSİT MİNERALLERİNİN TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Volkan DAŞTAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Danışman: Prof. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU 2019, 72 Sayfa

Bu çalışmada, Trabzon ilinin Düzköy ilçesine bağlı olan Çal Mağarası'nda bulunan doğal kalsit minerallerinin farklı radyasyon kaynaklarına maruz bırakılmalarının ardından termolüminesans özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada amaç, bu alandaki doğal kalsit minerallerinin dozimetrik olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Toplanan örnekler önce Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümü'nde taş kesme makineleriyle yaklaşık 1 cm² boyutlarında kesilmiştir. Kalsit örneklerinden hazırlanan toz örneklerinin, X-ışını kırınımı (XRD) cihazında kristal yapı analizi yapılmıştır. XRD analizleri sonucunda hazırlanan örneklerin saf kalsite yakın olduğu saptanmış ve ayrıca eser miktarda götit, aragonit ve dolomit pikleri de gözlenmiştir. Harshaw 3500 termolüminesans (TL) okuyucu ile örneklerin TL ışıma ölçümleri yapılmıştır. Örneklerin TL ışıma ölçümleri, 254 ve 302 nm morötesi (UV) ısığa, beta radyasyonuna ve X-ışınına maruz bırakılmalarının ardından 50°C-450°C sıcaklık aralığında ve 5°C/s ısıtma hızı kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerin doz cevapları, sönümleme özellikleri ve farklı dalga boylarındaki UV ışınlamaların ardından elde edilen TL ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Yapılan bu öncü çalışmalar ile Çal Mağarası'ndan alınan doğal kalsit minerallerinin UV doz ölçümü için kullanılabilirliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal kalsit, Termolüminesans (TL), Ultraviyole (UV), X-ışını kırınım yöntemi (XRD), Flüoresans, Fosforesans

Master Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF NATURAL CALCITE MINERALS IN ÇAL CAVE

Volkan DAŞTAN

Karadeniz Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciences Physics Graduate Program Supervisor: Prof. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞU 2019, 72 Pages

In this study, thermoluminescence properties of natural calcite minerals of Çal Cave which is located in Düzköy district of Trabzon have been investigated. The aim of this study is to investigate the usability of natural calcite minerals as dosimeter. Firstly, the collected samples are cut to a size of 1 cm² by stone cutting machines in the Geology Department of Karadeniz Technical University. The crystal structure of the dust calcite samples was investigated by X-ray diffraction (XRD) analyzer. The XRD pattern of the samples belongs to almost pure calcite mineral. Moreover, it has some traces of goethite, aragonite and dolomite mineral peaks. The thermoluminescence (TL) measurements of the samples were recorded with Harshaw 3500 TLD reader. TL glow curves of the samples were obtained in the temperature range 50 to 450 °C with linear heating rate of 5 °C.s⁻¹ in nitrogen atmosphere after irradiation ultraviolet (UV) light of a wavelength with 254 and 302 nm. The dose response and fading properties of the calcite samples were investigated after UV irradiation. In this preliminary work, the usability of natural calcite minerals collected from Çal Cave as a UV dosimeter was examined.

Key Words: Natural Calcite, Thermoluminescence (TL), Ultraviolet (UV), X-Ray Diffraction (XRD), Fluorescence, Phosphorescence

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sayfa No</u>

Şekil 2.1.	Flüoresans ve fosforesans oluşumu olaylarının şematik gösterimi	7
Şekil 2.2.	Termal uyartımlı lüminesansta elektron geçiş şeması	9
Şekil 2.3.	Birinci derece kinetiğin (Randall-Wilkins) TL denkleminin; a) n_0 ile değişimi, b) E_t ile değişimi ve c) β ile değişimi görülmektedir (Chen ve McKeever, 1997)	13
Şekil 2.4.	İkinci derece kinetik (Garlick-Gibson) TL denkleminin; a) n_0 ile değişimi, b) E_t ile değişimi ve c) β ile değişimi görülmektedir. a, b ve c şekillerinde $n_0 = n = 1$, $E_t = 1$ eV ve $\beta = 1$ K/s alınarak elde edilen TL şiddeti birimi 1 alınarak normalize edilmiştir (Chen ve McKeever, 1997)	16
Şekil 2.5.	Birinci derece kinetik ($b = 1$), genel derece kinetikler ($b = 1.3$ ve $b = 1.6$) ve ikinci derece kinetik ($b = 2$) için $n_0 = n = 1$, $E_t = 1$ eV ve $\beta = 1$ K/s alınarak elde edilen TL ışıma piklerinin karşılaştırılması. Birinci derece pikinin TL şiddeti 1 olarak alınmıştır (Chen ve McKeever, 1997)	18
Şekil 2.6.	Çeşitli dozimetrelerin doz cevap eğrileri; a) SiO ₂ 'nin 100°C piki, b) TLD 100 (LiF:Mg,Ti) 5.piki, c) TLD-400 (CaF ₂ :Mn) (Mckeever vd., 1995)	19
Şekil 2.7.	Çeşitli dozimetrelerin, foton enerjisine cevabı gösterilmektedir. CaF ₂ için Z_{eff} =16,3, LiF için Z_{eff} =8,14, Referans ortam hava (Mckeever vd., 1995)	21
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan Çal Mağarası'nın konumu (URL-1, 2017)	23
Şekil 3.2.	Çal Mağarası'nın krokisi ve numunelerin alındığı yerler gösterilmiştir	24
Şekil 3.3.	Çal Mağarası girişine ait görüntü	25
Şekil 3.4.	Çal Mağarası'nın içerisinden görüntü	26
Şekil 3.5.	Rigaku D/Max-III difraktometre cihazı	29
Şekil 3.6.	Harshaw 3500 TL okuyucu	30
Şekil 3.7.	Termolüminesans sisteminin şematik gösterimi	31
Şekil 3.8.	UV ışık kaynağının 254 nm, 302 nm ve 365 nm dalga boyuna ait Spektrumları	32
Şekil 3.9.	Örnekleri ışınlamada UV ışık kaynağı olarak kullanılan UVP marka 3UV38 model ışık kaynağına ait fotoğraf	34
Şekil 3.10.	Çalışmada kullanılan a) 56, b) 71, c) 305, d) 480 e) 589 nolu kalsit örneklerine ait fotoğraflar	35
Şekil 3.11.	Örnek elde edilmesinde kullanılan a) Taş kesme makinesi, b) Halkalı öğütücü, c) XRD analizi için toz örneğe ait fotoğraflar	35
Şekil 4.1.	Çal mağarasından alınan örneklerin XRD analiz desenleri	36

Şekil 4.2.	Çal 56 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi	39
Şekil 4.3.	Çal 71 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi	39
Şekil 4.4.	Çal 305 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi	40
Şekil 4.5.	Çal 480 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi	41
Şekil 4.6.	Çal 589 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi	41
Şekil 4.7.	Çal 56 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	42
Şekil 4.8.	Çal 71 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	43
Şekil 4.9.	Çal 305 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	44
Şekil 4.10.	Çal 480 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	44
Şekil 4.11.	Çal 589 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	45
Şekil 4.12.	Çal 56 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	46
Şekil 4.13.	Çal 71 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	47
Şekil 4.14.	Çal 305 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	48
Şekil 4.15.	Çal 480 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	48
Şekil 4.16.	Çal 589 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi	49
Şekil 4.17.	Çal 56 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi	50
Şekil 4.18.	Çal 71 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi	51
Şekil 4.19.	Çal 305 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi	51
Şekil 4.20.	Çal 480 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi	52
Şekil 4.21.	Çal 589 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi	53

Şekil 4.22.	Çal 56 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	54
Şekil 4.23.	Çal 56 nolu örneğinin büyütme eğrisi	55
Şekil 4.24.	Çal 71 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	56
Şekil 4.25.	Çal 71 nolu örneğinin büyütme eğrisi	56
Şekil 4.26.	Çal 305 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	57
Şekil 4.27.	Çal 305 nolu örneğinin büyütme eğrisi	58
Şekil 4.28.	Çal 480 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	59
Şekil 4.29.	Çal 480 nolu örneğinin büyütme eğrisi	59
Şekil 4.30.	Çal 589 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	60
Şekil 4.31.	Çal 589 nolu örneğinin büyütme eğrisi	61
Şekil 4.32.	Çal 56 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri	62
Şekil 4.33.	Çal 71 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri	63
Şekil 4.34.	Çal 305 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri	64
Şekil 4.35.	Çal 480 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri	65
Şekil 4.36.	Çal 589 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri	66

SEMBOLLER DİZİNİ

β	: Isıtma hızı
E	: Aktivasyon enerjisi veya tuzak enerjisi
S	: Frekans faktörü
b	: Kinetik dereceni sayısal değeri
W	: Termal sönümleme aktivasyon enerjisi
$ au_{f}$: Termal sönümleme zamanı
τ _c	: Yayınlanma ömrü
Т	: Mutlak sıcaklık
p	: Serbest kalma olasılığı
n ₀	: Birim zamandaki tuzaklanmış elektron sayısı
n	: Tuzak sayısı
m	: Yeniden birleşme merkezi sayısı
$I\left(t ight)$: Birim zamanda ve birim hacimde kristalden yayımlanan toplam foton sayısı
T _m	: TL şiddetinin maksimum olduğu sıcaklık
μ_{en}/ ho	: Mutlak enerji soğurma katsayısı
$S_E(E)$: Foton enerji yanıtı
$(RER)_E$: Bağıl enerji yanıtı
dE/dx	: Beta parçacıkları için durdurma gücü
$Z_{eff} \!= \! Z_{etkin}$: Etkin atom numarası
Х	: Malzeme kalınlığı

1. GİRİŞ

Günümüzde insanların yaşadıkları çevrede maruz kaldığı radyasyonun ölçümü teknolojinin artmasıyla hız kazanmış ve bu konuda yapılan çalışmalar artmıştır. İnsanların maruz kaldığı bu radyasyon dozunun ölçümü sağlık alanında ve fizik gibi diğer bilim dallarında çok önemli hale gelmiştir. Bu yüzden doz ve doz hızını ölçmek için dozimetreler geliştirilmiştir. Bu amaçla belirli bir zaman aralığında radyasyon dozunu ölçmek için termolüminesans dozimetriler (TLD) kullanılmıştır.

Termolüminesansa ait ilk veriler 1664 yılında Sır Robert Boyle tarafından doğal mineraller üzerinde alınmıştır. Elması avucunun içinde ısıtan Sır Robert Böyle karanlık bir oda da parıldayan bir ışık dağılımı görmüştür. 1676'da Elsholtz, fluospar minerali üzerinde yaptığı çalışmada benzer etkiyi gözlemlemiştir. Daha sonraki yıllarda da kalsit, ametist ve topaz gibi minerallerin TL özellikleri incelenmiştir (Keskin, 2012).

Becquerel radyoaktiviteyi keşfettikten sonra, radyum ışıması altındaki flüorit kristalindeki TL'yi gözlemlemiştir (Becquerel, 1885). Doğal radyoaktivitenin minerallerin TL özelliklerine etkisi Wiedemann ve Schmit tarafından fark edilmiştir (Wiedemann ve Schmidt, 1895). Daha sonraki yıllarda bilim adamları tarafından kaya tuzu, NaCl, kuvars ve kalsiyum gibi minerallerin TL özellikleri araştırılmıştır. Yayılan termolüminesans tayfi ile ilgili ilk eksiksiz çalışma Morse tarafından CaF₂ mineralini kullanarak 1905 yılında yapılmıştır (Aitken, 1985).

Termolüminesans dozimetri ölçümü, madde içinde ve çevresinde biriken uzun ömüre sahip ²³⁸U, ²³²Th, ⁴⁰K izotoplarının bozunmasıyla meydana gelen alfa, beta parçacıkları ve gama ışınları tarafından taşınan enerjinin madde içinde birikmesi olayına dayanmaktadır. Maddede soğurulan radyasyonu tespit etmeye yarayan cihazlar dozimetre olarak bilinir. TL olayının radyasyon çalışmalarında dozimetrik amaçla kullanımı tıpta, kanserli dokuya verilen soğurulma dozunun doğruluk derecesinin tayininde, yıllık çevresel doğal radyasyonun belirlenmesinde, yarı iletken malzeme çalışmalarında ve jeolojik, arkeolojik numunelerin yaş tayininde yapılmaktadır. Uygulama alanı çok geniş olan TLD konusunda günümüze kadar birçok araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar öncelikle TLD'lerin termolüminesans (TL) özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamıştır. İyi bir dozimetrik malzemede aranan temel özellikler; lineer bir doz aralığında olması, ucuz olması, yüksek

verimlilikte ışık yayınlaması, çevre koşullarına iyi dayanım sağlayabilmesi, tekrarlanabilirliği gibi özelliklerdir (Soliman ve Salama, 2009).

Bu çalışmada, Trabzon ili Düzköy ilçesine bağlı Çalköy Beldesi içerisinde yer alan Çal Mağarası'ndaki doğal kalsit minerallerinin termolüminesans (TL) özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Doğal kalsit örnekleri mağaranın beş farklı bölgesinde yer alan dikit, sarkıt ve yan kayaçlardan alınarak mineral içerikleri analiz edilmiştir. Çal mağarasından alınan doğal kalsit örneklerinin dozimetrik malzeme olarak kullanılmasının uygun olup olmadığı hakkında incelemeler yapılmıştır.

Tezin birinci bölümünde, kalsit ile ilgili olarak literatürde yapılan çalışmalar sunulmuştur.

Tezin ikinci bölümünde, lüminesansın tanımı, lüminesans çeşitleri, termolüminesans (TL) ve termolüminesansın tarihi ve termolüminesansta kullanılan teknikler hakkında genel bilgiler verilmiştir.

Yapılan çalışmalar başlığı altında verilen tezin üçüncü bölümünde, çalışmada kullanılan mağaradan alınan kalsit örneklerinin Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümü'nde kesme, ölçülendirme, şekil verme, pürüzsüzleştirme, parlatma ve öğütme işlemleri ile ilgili olarak kullanılan sistemler ve yapılan işlemler ve yapılan işlemler hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir. Örneklerin içerik analizinde kullanılan X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ve cihazı ile ilgili bilgiler verilmiştir. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü ve Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde bulunan Harshaw 3500 TL okuyucu cihazı ile örneklerin termolüminesans ışıma ölçümleri ve ışınlama kaynakları hakkında açıklamalar yapılmıştır.

Tezin dördüncü ve son bölümünde, tez çalışmasında kullanılan doğal kalsitin XRD analiz sonuçları ve TL ışıma eğrilerinin sonuçları verilmiş olup literatür çalışmalarıyla kıyaslayarak öneriler sunulmuştur.

1.1. Literatür Özeti

R. Güler Yıldırım ve arkadaşları beta ışınlamasına maruz bırakılan doğal kalsit mineralinin termolüminesans ışıma piklerinin analizini yapmışlardır. Bu çalışmada, doğal kalsit mineralleri detaylı olarak incelenmiştir. Beta radyasyonuna maruz bırakılan örneğin ışıldama eğrisinin iki ana pike sahip olduğu gözlenmiştir. Bunlardan ilki 115°C'de ve ikincisi ise 254°C sıcaklıkta gözlenmiştir. Farklı dozlarda beta ışınlamasına maruz

bırakılan doğal kalsitin termolüminesans ışıma eğrileri ile ilişkili olan kinetik derece (*b*), aktivasyon enerjisi (*E*) ve frekans faktörü (*s*) gibi tuzak parametrelerini bulmak için eklemeli doz, çeşitli ısıtma hızları, bilgisayarlı ışıma eğrisi ayrışım metodu, pik şekli ve üç nokta yöntemleri kullanılmıştır (Yıldırım vd., 2012).

M.L. Chithambo ve arkadaşları, manganca zengin karbonatitin termolüminesans spektral ve kinetik analizlerini gerçekleştirmişler. Manganca zengin karbonatitin termolüminesans spektrumu 200-800 nm dalga boyu ve 30-400°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Örneğin termolüminesansı, 200°C'nin üzerinde ve 240-800 nm aralığında sürekli spektral dağılımını göstermektedir. 500 nm üzerindeki emisyon, dizilim yapısı emisyonu biçiminde görülmektedir. Bunlar aynı zamanda 100°C'ye yakın geniş bant üreten laboratuvar ışınlamalarıyla da yeniden üretilir. Emisyon özellikleri karbonitit matrisinde Mn⁺² safsızlıklarının varlığına atfedilir. Spektral inceleme, en belirgin tepelerin kinetik analizi ile tamamlanmış ve bunların kinetik özellikleri belirlenmiştir (Chithambo vd., 2014).

V. Dubey ve arkadaşları, C.G. Basin'in Kodwa madenlerinden toplanan doğal kalsitin kimyasal karakterizasyonunu ve termolüminesans özelliklerini incelenmiştir. Örnek, ⁹⁰Sr beta kaynağıyla 10 Gy'lik doz ile ışınlanmıştır. TL ölçümlerinde kullanılan ısıtma oranı 6,7°C/s'dir. Örnek, yaklaşık olarak 127°C'de iyi bir TL pikine sahip olduğu görüşmüş ve buna karşılık gelen kinetik parametreleri ölçülmüştür. Ayrıca doğal kalsit için tavlama sıcaklığının etkisi de belirlenmiştir. Yaklaşık 254 nm'de fotolüminesans uyarım spektrumu ve 395 nm'ye karşılık gelen emisyon spektrum piki de gözlenmiştir. Kalsit mineralinde elementlerin yüzdelerini belirlemek için *İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometri (ICP-AES)* yöntemi kullanılmıştır (Dubey vd., 2013).

J. Garcia-Guinea ve arkadaşları Madagaskar'tan toplanan doğal mavi kalsiyum karbonatın bileşiminin lüminesansı ve rengi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, Madagaskar mavi mermerlerinin, şeffaf mavi kalsit kristalleri ile ilgili olarak boşlukları, ilave kuvarslar ve mermerin gerilme dokularının mavi rengin diğer beyaz mermerlere kıyasla belirgin bir şekilde karakterize edilmediği gözlenmiştir. Stronsiyumun (\leq 850 ppm), baryumun (\leq 18 ppm), vanadyumun (\leq 10 ppm) ve nikelin (\geq 2 ppm) bulunmasının mavi renk için etkili kromoforlar olduğu düşünülmektedir. Mavi mermer parçalarının, farklı teknikler kullanılarak lüminesans spektrumları ve mavi rengin nedenlerini aydınlatmak için mineralojik, yapısal ve kimyasal bileşimlerini belirlemek üzere karakterize edilmiştir (Garcia-Guinea vd., 2015).

3

J.M. Kalita ve G. Wary, bilgisayarla çözülen pik teknikleri sayesinde karmaşık ışıma eğrisinden sönümleme parametrelerini ve kalsitin termal sönümlenmesini incelemiştir. Xışını radyasyonuna maruz bırakılan mikro-tanecikli kalsit mineralinin termolüminesans (TL) ışıma eğrileri, 300 K ile 520 K arasında aynı lineer sıcaklık profili altında çeşitli ısıtma oranlarında (2, 4, 6, 8 ve 10 K/s) kaydedilmiştir. Bilgisayarlı ışıma eğrisi ayrışım metodu kullanılarak kalsitin tüm karmaşık ışıma eğrileri analiz edilmiş ve ışıma eğrilerin üç farklı üst üste binen pikin bir kombinasyonu olarak bulunmuştur. Bu üç pike ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 0,70, 0,60 ve 1,30 eV olarak bulunmuştur. Her bir bilgisayar çözümlü pik seti için, pik maksimum sıcaklık değişimi, rezonans genişliği (FWHM) (full width at half maximum) ve ısınma oranına bağlı olan pik alanı üzerinde çalışılmıştır. Tüm ışıma eğrilerinin termal sönümleme etkisi altında olduğu tespit edilmiştir. Termal sönümleme aktivasyon enerjisi (W) ve üstel öncesi birimsiz sabiti (C), her bir çözümlü pik tarafından değerlendirilmiştir. Bu üç pik için termal sönümleme aktivasyon enerjileri sırasıyla $1,36 \pm 0,54$, $1,14 \pm 0,73$ ve $1,38 \pm 0,40$ eV olarak bulunmuştur. Bir karmaşık ışıma eğrisi için her pik ile ilişkili sönümleme parametrelerinin değerinin belirlenmesi önemle vurgulanmıştır (Kalita ve Wary, 2015).

V. Ponnusamy ve arkadasları tarafından doğal kalsit kristalinde tavlamanın etkisini termal uyartımlı ışıldama (TSL) yöntemiyle incelenmiştir. Kristal yapısı (kalsit kireçtaşı), UV-görünür metilen mavi adsorpsiyon metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Altı adet iyi kristalize edilmiş kireçtaşı örneğinin termal uyartımlı lüminesans (TSL) ışıma eğrisi özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Tavlanmamış örneğin ışıldama eğrisi 320°C ile 330°C arasında sadece bir piki göstermektedir. 100 Gy'lik bir gama radyasyonuna maruz bırakılmış örnek, 10°C/s'lik lineer ısıtma oranıyla 113-125°C ve 242-260°C aralığında iki ilave pik de gözlenmektedir. Tavlanmış örnek, ayrıca radyasyona maruz bırakılmış örnek ile aynı özelliğe sahiptir. 250°C'nin üzerindeki tavlama işlemi, 320°C'nin dışındaki tüm TSL piklerinin hassasiyetini arttırmaktadır. Aynı zamanda 750°C'deki tavlama ise TSL hassasiyetinde bir çöküşe sebep olmuştur. TSL hassasiyetindeki artışın tavlama sıcaklığına ve zamana bağlı olduğu bulunmuştur. 4 saat boyunca 650°C'deki tavlama işlemi ve ardından hava ortamında sönümlemenin TSL hassasiyeti için en iyi şart olduğu belirlenmiştir. Gama radyasyonu yanıtı, 0,5 Gy ile 10⁴ Gy arasında lineerdir. Her bir TSL piki için farklı yoğunluklara sahip olmakla birlikte tüm örneklerin emisyon spektrumları 610 nm civarında bir emisyonu gösterir. Daha önceki çalışma referans alındığında yeniden birleşme bölgesinin daima Mn²⁺ iyonları içerdiği varsayılmaktadır. Termal işlemler ile kızılötesi ve X-ışını kırınımı çalışmaları aracılığıyla yapılan gözlemler 750°C'de kalsitin D_{3h} 'den C_s simetrisine yapısal değişiklikler göstermektedir. Termogravimetrik diferansiyel termal (TG-DTA) analizi, kalsitin 760°C'de bozulduğunu göstermektedir. Bu nedenle 750°C'deki TSL hassasiyetindeki çöküş yapısal bozukluklar veya değişikliklerden kaynaklanmaktadır (Ponnusamy vd., 2012).

H. Toktamış ve arkadaşları, tarafından kavrulmuş nohut yaparken kullanılan doğal kumdan elde edilen kalsitin termolüminesans (TL) özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca farklı termal işlemlerin termolüminesans ışıma eğrisi üzerindeki etkileri de gözlenmiştir. 130°C'de ve 230°C'de iki farklı TL piki gözlenmiştir. Numunenin, özellikle 900°C'de tavlanması, TL'nin duyarlılığında büyük bir artışa neden olmuştur. Doz tepkisinde doğrusallık 0,6 kGy'ye kadar olan değerler için gözlemlenir ve 0,6 kGy'in üzerinde dozlar için doğrusallık korunmaz ve doz yanıtı lineer altı duruma gelir. En iyi tekrarlanabilirlik, numuneler 400°C ile 600°C arasında tavlandığında elde edilmiştir (Toktamiş vd., 2014).

Yassin A. Abdel-Razek tarafından doğal kalsitin termolüminesans dozimetrisi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Mısır'ın Doğu Çölü'ndeki El Bakriya'daki doğal kalsitin TL dozimetrik özellikleri, gama radyasyon dozimetrisi olarak kullanılması için fizibilite araştırması yapılmıştır. TL ışıma eğrisi üzerinde 283°C sıcaklıkta pik görülmüştür. Özellikle ışınlamadan önce 600°C'de 5 saat tavlama yapıldıktan sonra 0,05-1000 Gy aralığındaki dozlara lineer bir cevap verdiği gözlenmiştir. Ne tavlama ne de ışınlama, tuzaklardaki aktivasyon enerjisini değiştirmemiştir. Doğal kalsitin TL ışıma eğrisi 283°C'de zirveye ulaşmıştır. Buna göre, El Bakriya'dan gelen doğal kalsit birçok dozimetrik uygulamalar için iyi bir dozimetri olarak aday gösterilmektedir. Çalışılan kalsitin yaşı 102 ka olup, Dawood (1998) tarafından elde edilen yaşla uyumludur (Abdel-Razek, 2016).

2. LÜMİNESANS

Lüminesans terimi, ışık emisyonu olarak ifade edilebilir. Lüminesans, enerji kaynaklarından çıkan normal ışık ve düşük sıcaklıkta gerçekleşen "soğuk ışık" olarak isimlendirilmektedir. Lüminesans olayında, malzemenin maruz kaldığı enerji kaynakları, fazladan enerji sağlayarak bir atomun taban durumundaki (en düşük enerjili) bir elektronunu uyararak en yüksek enerji durumuna çıkartır. Bu uyarılmış durum kararlı olmadığından, elektron bu enerjiyi ışık biçiminde vererek taban durumuna geri döner (Harvey, 2005). Doğadaki lüminesans olaylarını gözlemleyebiliriz. Doğadaki gözlemlenebilen lüminesans olaylarına örnek olarak, algler, ateş böcekleri, bazı deniz bakterilerinde ve derin deniz hayvanlarında verilebilir. Lüminesans kavramı, arkeoloji, jeoloji, biyomedikal, mühendislik, kimya, fizik, kalite kontrol, araştırma ve geliştirme için çeşitli endüstriyel uygulamalar gibi farklı bilim adamları tarafından çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Lüminesans inorganik bileşikler arasında nadir bulunan bir olgudur. Bunun nedeni, ışınımsız elektronun temel enerji düzeyine geri dönmesi süreçlerinin baskın olmasıdır. Bir kristal içindeki bir bileşiğin veya bir metal merkezinin elektronik uyarımı, genellikle titreşim enerjisi ve ısı olarak sonuçlanmaktadır. Kendiliğinden olan ışık emisyonunun meydana geldiği bu vakalarda, onun spektral ve zamansal karakteristikleri, yarı kararlı durum ve temel durumu ile ilişkili özellikleri hakkında çok önemli bilgiler taşır. Lüminesans spektroskopisi bu özellikleri keşfetmek için çok değerli bir araçtır. Lüminesans özelliklerini inceleyerek, yalnızca ışık emisyon sürecini değil, aynı zamanda tüm ışınımsız fotofizik ve fotokimyasal süreçler hakkında da fikir edinebiliriz.

Lüminesans, madde ile optik radyasyonun (kızılötesi, görünür veya ultraviyole 1şığın) emisyonudur (Ronda, 2008). Bu olgu, bir maddenin yüksek bir sıcaklığa (>5000°C) sahip olması nedeniyle 1şınımın emisyonu kara cisim 1şıması olarak ortaya çıkmaktadır. Lüminesans çok çeşitli maddelerde ve birçok farklı durumda ortaya çıkabilir. Böylece, atomlar, polimerler, inorganik, organik veya orgaometalik moleküller, organik veya inorganik kristaller ve amorf maddeler uygun koşullar altında lüminesans yayarlar (Blasse ve Grabmair, 1994).

2.1. Lüminesans Çeşitleri

2.1.1. Yayımlanma Sürelerine Göre Lüminesans Çeşitleri

Lüminesans işlemleri malzemelerin içerisindeki elementlerin enerji seviyeleri hakkındaki bilgi verir. Ayrıca lüminesans veren malzemenin kristal yapısı hakkındaki bilgiye de lüminesans işlemi sayesinde ulaşılabilmektedir. Atomların uyarılma şekline ve uyartım sonrası emisyonun ömür sürelerine göre lüminesans değişiklik göstermektedir (Keleş, 2005).

Yayınlama ömürlerine göre lüminesans, flüoresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Lüminesans yayınlaması, uyarılmanın ardından yayımlanma ömrü olarak ifade edilen τ_c karakteristik zamanda oluşmaktadır. Eğer yayınlanma ömrü (τ_c) 10^{-8} s'nin altında bir zamanda gerçekleşiyorsa *flüoresans*, 10^{-8} s'nin üzerinde bir zamanda gerçekleşiyorsa *fosforesans* adını almaktadır. Flüoresans olayı, uyarılmayla birlikte kendiliğinden meydana gelir. Flüoresans, yayıcı maddeler sıcaklıktan bağımsız iken ve fosforesans ise sıcaklığa bağlıdır. X-ışını, ultraviyole veya katot ışınları maruz bırakıldığında maddeden yayınlanan ışığın özelliğine flüoresans denir. Maruz bırakılan ışınlar ortadan kaldırıldıktan sonra hala örnek ışık yayımlıyorsa bu olaya da fosforesans adı verilmektedir. Flüoresans ve fosforesans olayları şekil 2.1.'de şematik olarak gösterilmektedir. Lüminesans özellik, madde içinde bulunan kısa dalga boylu ışınların enerjisini absorbe (soğurarak) ederek daha uzun dalga boylu ışık üretilmesini sağlamaktadır. Buna Stoke kayması adı verilir (Mckeever, 1995).



Şekil 2.1. Flüoresans ve fosforesans oluşumu olaylarının şematik gösterimi.

Kısa süreli lüminesans olarak isimlendirilen flüoresans olayında, uyartım kaynağı kapatıldıktan sonra 10⁻⁸ saniye kadar ışık yayımlanması devam ederken emisyon yayımı 10⁻⁸ saniyeden daha uzun sürerse oluşan lüminesansa fosforesans adı verilmektedir (Katsumata vd., 1998). Madde içerisinde uyarılan bir elektron iletim bandına geçer ve buradan değerlik bandına geçmeden orta seviyede tutulur. Eğer bu orta seviyede tutulan elektron tekrar uyartılırsa taban duruma dönme olasılığı mümkün olabilir. Aksi halde tuzak dediğimiz bu orta seviyeler tutulmaya devam eder. Flüoresans özelliği gösteren bazı maddeler vardır. Bunlar; kalsit, sakpolik, elmas, şeelit ve fluorittir. Bu maddelere flüoresant maddeler denilmekte ve maden yataklarının bulunmasında maddenin flüoresans özelliği incelenmektedir (Clabau vd., 2005).

2.1.2. Uyartım Kaynaklarına Göre Lüminesans Çeşitleri

- Işık ışıması: Ultraviyole ışık ve optik ışık ile uyartım sonucu maddede oluşan bir lüminesans çeşididir.
- Katot ışıması: Malzemenin elektron demeti (katot ışınları) ile bombardıman edilmesinin ardından oluşan bir lüminesans çeşididir. Katot ışınlarıyla ışınlanan malzemenin, belirli bir bölgesindeki kristal yapı bozulabilir. Katot ışıması tahrip edici bu özelliğiyle diğer uyartım kaynaklarına göre farklıdır.
- Elektro ışıma: Malzemenin bir elektrik alana maruz bırakılmasıyla oluşan lüminesans çeşididir.
- Radyo ışıması: Bir malzemenin, X-Işınları, beta ışınları veya gama ışınları ile uyarılmasıyla oluşan lüminesans çeşididir.
- Sürtünmeli ışıma: Bazı malzemelerin basınç, sürtünme ve çizme (mekanik enerji) gibi etkilere maruz kalmasıyla oluşan ışıma çeşididir
- Biyoışıma: Biyokimyasal reaksiyon enerjileriyle uyartım sonucu oluşan ışıma çeşididir. Okyanuslarda deniz yüzeylerine çıkan bazı alglerdeki parıldamalar biyolüminesansa örnektir.
- Ses ışıması: Yüksek frekanslı ses dalgalarıyla uyartım sonucu oluşan ışıma çeşididir.
- Piezolüminesans: Malzemenin basınç (10 ton/m²) ile uyarılması sonucunda oluşan lüminesans çeşididir.

- Kimyasal ışıma: Kimyasal enerjiyle uyartım sonucu elde edilen lüminesans çeşididir.
- Optik uyartımlı ışıma: Önceden iyonize radyasyona maruz kalmış malzemelerin ışık tetiklemesi sonucu oluşan ışıma çeşididir.
- Termal uyartımlı ışıma: Önceden iyonize radyasyona maruz kalmış malzemelerin ısı tetiklemesi sonucu oluşan ışıma çeşididir (Ayvacıklı, 2011).

2.2. Termolüminesans (TL)

Önceden iyonize radyasyona maruz kalmış bir malzemenin ısıtılarak ışık yayınlama prensibine dayalı bir yöntemdir. Derin bir tuzakta depolanmış olan fosforun açığa çıkmasında termolüminesans yöntemi kullanmak bize büyük bir avantaj sağlamaktadır. Herhangi bir ısıyla uyartım olmadan termolüminesans yayılımı çok uzun süreler boyunca açığa çıkmadan kalabilmektedir.



Şekil 2.2. Termal uyartımlı lüminesansta elektron geçiş şeması.

Şekil 2.2.'deki şemadan da görüldüğü gibi iyonize radyasyon ile uyartım sonucu malzemeden bir elektron iletkenlik bandına geçer. Daha sonra iletkenlik bandındaki bu elektron tekrar taban durumuna inmek isterken yarı kararlı bir yapıya sahip olan tuzağa yakalanır. Bu tuzaklara yakalanan elektron, bize malzeme hakkında bilgi edinmemize olanak sağlamaktadır. Malzemenin özelliğini öğrenmek için malzeme ısıtılarak tuzakta tutulan bu elektronun tekrardan iletim bandına geçmesi sağlanır. Tekrar iletim bandına çıkan elektron taban durumuna inerken valans bandına yakın olan enerji seviyelerinde (yeniden birleşme merkezleri) boşluklarla birleşerek ışıma yani lüminesans yapmaktadır.

Bu ışıma ısı tetiklemesiyle meydana geldiği için termolüminesans ya da termal uyartımlı lüminesans olarak adlandırılmaktadır. Açığa çıkan bu ışımanın sıcaklığa bağlı şiddet grafiğine parıldama eğrisi denir. Elektronun tuzaklanma zamanı, sıcaklığı ve derinliğine (enerjisine) bağlıdır. Tuzaklanma zamanı ya da tuzak ömrü Arrhenious denklemi ile hesaplanmaktadır (Keleş, 2005).

$$\tau = \frac{1}{s} \exp\left(E/k_b T\right) \tag{2.1}$$

Yukarıdaki bağıntıda E (eV) tuzak derinliği ya da aktivasyon enerjisini, T (K) mutlak sıcaklığı ve s (s^{-1}) ise frekans faktörü ya da elektronun salınım frekansını göstermektedir.

Önceden radyasyon enerjisini absorbe etmiş bir katının, ısıtıldığında ışık yayımlaması olayına termolüminesans denir. Termolüminesans daha önce radyasyona maruz kalmış malzemenin yalıtkan veya yarıiletken bir malzeme olması prensibine dayanmaktadır (Keleş, 2005). Termolüminesans özellik gösteren maddelere örnek olarak, mineral içeren kayalar, yalıtkanlar (seramikler), amorf tek kristaller ve polikristaller (inorganik yarıiletkenler) gösterilebilir. Dozimetri uygulamalarında en çok kullanılan TL materyalleri Al₂O₃, BeO, Li₂B₄O₇, CaF₂, LiF, CaSO₄ dozimetrik materyelleridir (Clabau, 2005).

2.2.1. Birinci Derece Kinetik (Randall-Wilkins Modeli)

Termolüminesans teorisi ilk olarak 1945'te, Randall ve Wilkins tarafından ortaya atılmıştır (Randall ve Wilkins, 1945). Bu teoride, n bir tuzağı ve m ise yeniden birleşme merkezini ifade etmektedir. Birim hacimdeki tuzaklanmış elektron sayısı n_0 tane olduğu varsayılırsa en az n_0 kadar da deşik (boşluk) merkezlerinin bulunduğu varsayılmaktadır. Tuzaklardaki elektronların herhangi bir T sıcaklığında serbest kalma olasılığı (*p*) aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$$p = s \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \tag{2.2}$$

TL süresince kristalde tuzaklanmış elektron sayısı n tane olduğunu varsayılarak birim zamanda ve birim hacimde kristalden yayımlanan toplam fotonların sayısı denklem (2.3) ile ifade edilmiştir;

$$I(t) = s n \exp\left(-E_t/kT\right) = -\frac{dn}{dt} = p. n$$
(2.3)

(2.3)'de verilen denklemde sıcaklık fonksiyonu $T = T_0 + b_t$ alınarak ifadenin integrali alındığında tuzaklanmış elektron sayısını;

$$n(t) = n_0 \exp\left[-s \int_{t_0}^t \exp\{-E_t/kT\}\right] dt$$
(2.4)

şeklinde elde edilir. Denklem (2.4)'ü, denklem (2.3)'de yerine yazarsak;

$$I(T) = s. n_0 .exp \left\{ -E_t / kT \right\} exp \left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T exp \left\{ -E_t / kT \right\} dT \right]$$
(2.5)

denklemi elde edilir. Denklemde ısıtma hızı β ile gösterilir ve birimi K/s'dir.

1945'te Randall ve Wilkins, yeniden tuzaklanma olmadığını varsayarak birinci derece kinetik denklemi olan (2.5) denklemini elde ettiler (Randall ve Wilkins, 1945). (2.5) denkleminin ikinci kısmında sıcaklığın exponansiyel olarak artmasıyla 1'e yaklaşarak TL şiddetinin artmasına sebep olmaktadır. Bu artış TL şiddetinin maksimum olduğu T_m sıcaklığına kadar devam etmektedir. Bu T_m sıcaklığından sonra ikinci exponansiyel kısım sıfıra doğru giderken TL şiddeti de azalır. $T = T_m$ ise $dI_{TL}/dt = 0$ olur ve buradan;

$$\beta E_t / (kT_m^2) = s. \ exp \ (-E_t / kT_m) \tag{2.6}$$

denklemi elde edilir. Denklem (2.6)'da görüldüğü gibi T_m , n_0 'dan bağımsızdır. TL dozimetrisindeki en önemli parametre n_0 'dır. Bu parametre doza bağlı olarak değişiklik göstermektedir. (2.6)'daki denklem düzenlenirse;

$$E = kT_m \ln \left(skT_m^2 / \beta E_t \right) \tag{2.7}$$

denkleminden *E* parametresi kolaylıkla belirlenebilir. Düşük sıcaklıklardaki *E* parametresini için aşağıdaki ifade kullanılabilir;

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left(-E/kT\right) \tag{2.8}$$

s parametresinin bilinmesiyle (2.8) denklemi rahatlıkla bulunabilir. TL eğrisi düşük sıcaklıklarda (2.5) denklemindeki $\exp\{E_t / kT\}$ kısmına uygun davranır. Denklemde aktivasyon enerjisi hesaplanırken ilk yükselme (initial rise) metodu kullanılır. ln (I_{TL})'ye karşılık gelen (1/T) grafiği çizilir ve daha sonra bu grafikten elde edilen doğrunun eğimi (E/k)'ya eşitlenerek aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Denklem (2.7)'den aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir:

- > Birim zamandaki sıcaklık olan β 'nın arttırılmasıyla, T_m daha yüksek sıcaklıklara doğru ilerlemektedir.
- > T_m 'nin daha yüksek sıcaklıklara kayması için β sabit tutulur ve *E* artırılır ya da *s* azaltılır (Braunlich, 1967).

Eğer eğri birinci derece bir kinetik ise eğrinin ana karakteristiği düşük sıcaklık bölgesindeki dağılımının yüksek sıcaklık bölgesine oranla daha geniş olmasıdır. Şekil 2.3(a)'da n_0 'ın değişmesiyle T_m 'de bir kayma olmadığı görülmektedir. Yani örneğin artan dozla ışıma pikinin yerinin değişmediği söylenebilir. Bu durum, birinci derece kinetik ve ikinci derece kinetiklerin sahip olduğu merkez eğrilerini birbirinden ayırt etmeye yarayan en önemli özelliktir. Şekil 2.3(b)'de de görüldüğü gibi daha derin tuzaklara ait ışıma piklerinin T_m değerlerinin de artan aktivasyon enerjisiyle yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Ayrıca aynı n_0 ve *E* değerlerine sahip bir tuzak için farklı ısıtma hızları kullanılarak ölçüm yapıldığında birinci derece kinetik modele göre ışıma pikinin yüksek sıcaklıklara kayması beklenen bir olgudur (Şekil 2.3(c)).



Şekil 2.3. Birinci derece kinetiğin (Randall-Wilkins) TL denkleminin; a) n_0 ile değişimi, b) E_t ile değişimi ve c) β ile değişimi görülmektedir (Chen ve McKeever, 1997).

2.2.2. İkinci Derece Kinetik (Garlick-Gibson Modeli)

Birinci derece kinetik denklemi elde edilirken Randall ve Wilkins yeniden tuzaklanma parametrelerini işlemlere dâhil etmemiştir. 1948 yılında Garlick ve Gibson tuzaklardan kurtulan elektronların yeniden tuzaklanma olasılıklarını denkleme ilave ederek ikinci derece kinetik parametrelerini ortaya koymuştur (Garlick ve Gibson, 1948). Bu elde edilen yeni denklemde yeni bir frekans faktörü belirlenmiştir. Yeni frekans faktörü SI birim sisteminde s' (m³) ile gösterilmektedir. Bu parametre;

$$s' = s / N \tag{2.9}$$

denklemiyle verilmektedir. TL ışıma şiddeti, yeniden tuzaklanmalar göz önüne alındığında;

$$I(T) = \frac{dn}{dt} = -n^{2} s' exp(-E_t/kT)$$
(2.10)

verilmektedir. Sabit sıcaklıkta, (2.10) denkleminin integrali alındığında elde edilen denklem;

$$n = n_0 \left[1 + s' \, n_0 \, t \exp\left(-E_t / kT\right) \right] \tag{2.11}$$

şeklini alır. Buradan;

$$I(T) = -\frac{dn}{dt}$$
(2.12)

ifadesinde bu denklem kullanılarak TL ışıma şiddetinde yerine konulursa;

$$I(T) = n_0^2 \cdot s' \cdot \exp\{-E_t/kT\} \cdot \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\{-E_t/kT\} dT\right]^{-2}$$
(2.13)

denklemi elde edilir. (2.13) denklemi Garlick–Gibson veya ikinci derece kinetik denklemi olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (2.13) denklemi;

$$I_{TL} = n_0^2 s' exp \{-E_t/kT\}$$
(2.14)

denklemine dönüşmektedir. (2.14) denklemi kullanılarak yine ilk yükselme metodu kullanılarak tuzaktan kurtulma enerjisi E, s'yi bilmeden de bulunabilir. Birinci derece kinetik eğrisi ile ikinci derece kinetik birbirine çok benzemektedir. Fakat birinci derece kinetiğin eğrisinin yarı genişliği, ikinci derece kinetik eğrisinin yarı genişliğinden daha fazladır. İkinci derece kinetik eğrisi, hemen hemen simetriktir. Birinci derecedeki başlangıçta tuzaklanmış elektron konsantrasyonu n_0 bir sabit iken ikinci derecedeki n_0 ise sadece bir sabit değildir. Bu sebeple ikinci derece kinetikteki n_0 'in değişimi, bütün eğri üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Başlangıç tuzaklanmış elektron konsantrasyonu n_0 in artışına bağlı olarak T_m 'in azalmasını aşağıdaki Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. İkinci derece kinetik (Garlick-Gibson) TL denkleminin; a) n_0 ile değişimi, b) E_t ile değişimi ve c) β ile değişimi görülmektedir. a, b ve c şekillerinde $n_0 = n = 1$, $E_t = 1$ eV ve $\beta = 1$ K/s alınarak elde edilen TL şiddeti birimi 1 alınarak normalize edilmiştir (Chen ve McKeever, 1997).

Maksimum sıcaklıktaki kayma miktarı Bos ve arkadaşları tarafından aşağıdaki şekilde elde edilmiştir (Bos ve Dielhof, 1991);

$$T_1 - T_2 \approx T_1 \cdot T_2 \frac{k}{E} lnv \tag{2.15}$$

(2.15) denkleminde T_1 herhangi bir doz değeri için, T_2 ise bu doz değerinden v kadar daha yüksek bir dozdaki maksimum sıcaklık değerlerini vermektedir.

2.2.3. Genel Derece Kinetik

Bazı özel durumlara özgü basite indirgenmiş kabuller göz önüne alınarak birinci ve ikinci derece kinetik denklemleri yazılmıştır. Bu özel durumların genel derece kinetikleri altında incelendiğinde söz konusu olmadığı TL süreçleri için May ve Partridge tarafından aşağıdaki (May ve Partridge, 1964);

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s' n^b \exp\left(-E_t/kT\right)$$
(2.16)

denklemi kullanmışlardır. Burada s', $m^{3(b-1)} s^{-1}$ boyutundadır. Buradaki b, kinetik derecenin sayısal değeri ve aynı zamanda genel derece parametresi olarak ifade edilmektedir. Genel derece parametresi olan b, tam sayı değeri almak mecburiyetinde değildir. TL ışıma şiddeti, (2.16) denkleminin integrasyonu ile b \neq 1 için;

$$I(T) = n_0 \cdot \frac{s''}{\beta} \cdot \exp\{-E_t/kT\} \cdot \left[1 + (b-1)\left(\frac{s''}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\{-E_t/kT\} dT\right]^{-(b/b-1)} (2.17)$$

şeklinde elde edilir. Buradaki $s'' = s' n_0^{b-1}$ eşit olup ve birimi s^{-1} 'dir. Denklem (2.17)'deki kinetik derece olan b, 1'e yaklaştığında birinci derece kinetik (Randall-Wilkins) denklemine, b = 2 olduğunda ise denklem ikinci derece kinetik (Garlick-Gibson) denklemine dönüşmektedir. Frekans faktörünün genel derece parametresi b'ye bağlı olarak değişmesindeki ana sebep s' parametresinin $m^{3(b-1)} s^{-1}$ boyutunda olmasıdır. Kinetik parametrenin ara değerleri için genel derece durumu oldukça kullanışlıdır. Kinetik derece

b, 1'e ve 2'ye yaklaştığı ara durumlarda ışıma eğrisi, sırasıyla birinci ve ikinci kinetik derece ışıma eğrisi şeklini almaktadır (Chen ve McKeever, 1997). Şekil 2.5.'de birinci, ikinci ve genel derece kinetik eğrileri verilmiştir.



Şekil 2.5. Birinci derece kinetik (b = 1), genel derece kinetikler (b = 1.3 ve b = 1.6) ve ikinci derece kinetik (b = 2) için $n_0 = n = 1$, $E_t = 1$ eV ve $\beta = 1$ K/s alınarak elde edilen TL ışıma piklerinin karşılaştırılması. Birinci derece pikinin TL şiddeti 1 olarak alınmıştır (Chen ve McKeever, 1997).

2.3. Dozimetrik Malzemelerin Genel Özellikleri

2.3.1. Doz Cevabı

Doz cevabı soğurulan doza karşılık gelen ışıma şiddeti olarak da ifade edilir. Bir termolüminesans dozimetre (TLD) detektöründen istenilen özellik, soğurulan doz ve TL

şiddeti arasında doğrusal bir ilişkiye sahip olması ve ayrıca geniş bir doz aralığında bu doz cevabının doğrusal olması istenmektedir.



Şekil 2.6. Çeşitli dozimetrelerin doz cevap eğrileri; a) SiO₂'nin 100°C piki, b) TLD 100 (LiF:Mg,Ti) 5.piki, c) TLD-400 (CaF₂:Mn) (Mckeever vd., 1995).

2.3.2. Duyarlılığı

Birim doz başına soğurulan ışıma sinyalinin şiddeti, bir dozimetrik malzemenin duyarlığı olarak tanımlanır. Bir malzemenin duyarlılık değeri elde edilirken ışıma sinyalinin, aynı koşullardaki LiF:Mg, Ti (TLD-100) dozimetresinin ışıma sinyalinin şiddetine oranı olarak hesaplanır.

$$S(D) = \frac{F(D)_{malzeme}}{F(D)_{TLD-100}}$$

Dozimetrik bir malzemenin duyarlılığı, ölçüm sırasında kullanılan ısıtma hızına, ölçüm metoduna, kullanılan sisteme ve sistemde kullanılan optik filtrelere göre değişiklik göstermektedir. Bu koşullar sabit olması durumunda duyarlılıkla ilgili incelemeler yapılabilir.

2.3.3. Enerji Yanıtı

Sabit bir doz için enerji yanıtı, soğurulan radyasyonun enerjisinin bir fonksiyonu olarak elde edilen ışıma verisindeki değişimi ifade etmektedir. Bu değişim, malzemenin soğurma katsayısının bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Malzemenin kütle enerji soğurma katsayısı (foton ışınlamaları için) μ_{en}/ρ ile gösterilmektedir. $S_E(E)$ ifadesi ise foton enerji yanıtı

$$S_{E}(E) = \frac{(\mu_{en}/\rho)_{m}}{(\mu_{en}/\rho)_{ref}}$$

denklemiyle ifade edilmektedir. Bağıl enerji yanıtı (RER)_E, foton enerji cevabının normalde kullanımı ⁶⁰Co'ın 1.25 MeV'lik fotonlarına göre tanımlanmasıyla kullanılmaktadır. Beta parçacıkları için anahtar parametre durdurma gücüdür (dE/dx).

$$(RER)_E = \frac{S_E(E)}{S_E(1.25MeV^{-60}Co)} \qquad dE / dx \Big|_{E,Zeff}$$

Bu parametre, hem etkin atom numarasına ($Z_{eff} = Z_{etkin}$) hem de malzemenin kalınlığına (x) bağlıdır.



Şekil 2.7. Çeşitli dozimetrelerin, foton enerjisine cevabı gösterilmektedir. CaF₂ için Z_{eff}=16,3, LiF için Z_{eff}=8,14, Referans ortam hava (Mckeever vd., 1995).

2.3.4. Tavlama Koşulları

Bir dozimetrik malzemeyi güvenilir şekilde tekrar kullanmak için genellikle malzemenin üzerinde daha önceden doz kalıntısı kalmaması gerekir. Bu nedenle malzemenin termal tavlama işlemine maruz bırakılması gerekmektedir. Bu termal tavlama işlemi örneğin belirli bir süre ve sıcaklıkta ön ısıtma yapılarak ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir. Işınlama ve okuma öncesinde dozimetrik malzemenin yapısında bulunan termodinamik kusur dengesinin yeniden oluşturmak için tavlama işlemi yapılmaktadır. Tavlama sıcaklığının doğru bir şekilde belirlenmesi çok önemlidir. Eğer tavlama sıcaklığı yanlış seçilirse ışıma ölçümünden elde edilen TL sonuçlarının da yanlış olabilir.

2.3.5. Termal Sönümleme

Malzeme doza maruz bırakılmasının ardından ışıma sinyalini zamanla kaybediyorsa yani kararlı değilse sinyalin sönümlendiği söylenebilir. Tuzaktaki yüklerin ortamdan kaynaklanan ısı yardımı ile salınması yani ışıma sinyalinin azalması olayına termal sönümleme denir. Termal sönümleme en yaygın karşılaşılan sönümleme şeklidir. Termal sönümleme;

$$\tau_f = \frac{1}{p} = \frac{1}{s} \exp\left(E/kT\right)$$

denklemi ile verilmektedir. Bu denklemde, termal sönümleme zamanı τ_f , tuzak enerjisi *E*, frekans faktörü *s* ve sıcaklık ise *T* ile ifade edilmektedir.

2.3.6. Işık Duyarlılığı

Tuzaklardaki elektronların ışık yardımı ile uyartılmasıyla ışıma sinyalinde istenmeyen kayıplar yani sönümlenmeler meydana gelebilir. Işıma sinyalindeki azalmanın sebebi olarak soğurulan fotonun enerjisinin, tuzağın derinliğinden daha büyük olması olarak açıklanabilir. Bazı malzemelerde ışık, TL ışıma sinyalinin sönümlenmesinin aksine sinyalinin artmasına da sebep olabilmektedir. Bu genellikle ultraviyole (UV) (morötesi) ışığa maruz kalındığında ışıma sinyalindeki artış şeklinde meydana gelmektedir. Buna örnek olarak bazı malzemelerde görülen foton geçişli termolüminesans (PTTL=Phototransferred Thermoluminescence) etkisini gösterilebilir.

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. Örnekleme Alanı

Bu çalışmada örnekleme alanı olarak Trabzon ili Düzköy ilçesinin beşinci kilometre güneybatısında Çal köy Beldesi içerisinde yer alan ve 40° 51' 55,1592'' kuzey ve 39° 22' 45,4368'' doğu koordinatlarına sahip Çal mağarası kullanılmıştır. Çal mağarası dünyanın en uzun ikinci mağarası olarak bilinmektedir. Mağaranın içinde şelaleler, küçük bir dere ve mağaranın üzerinde tarihi bir kale yer almaktadır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan Çal Mağarası'nın konumu (URL-1, 2017).

Çal mağarası 1050 metre rakıma sahip olup etrafında bulunan doğal güzelliklerinin yanı sıra mağara içinde bulunan sarkıt ve dikitleri ile dikkat çekmektedir. Çal mağarası Trabzon İl Özel İdaresi'nce 2003 yılında turizme kazandırılarak hizmete açılmıştır.

Mağaranın giriş kısmı oldukça geniş olmasına rağmen, içeride bu genişlikler yer yer değişkenlik göstermektedir. Tavan yükseklikleri ise kırık fay sistemlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Mağaranın ana girişinden 200 metre ilerledikten sonra yol iki kola ayrılmaktadır. Sola ayrılan kol yaklaşık 150 metre olup bu kolun sonundaki odada, kalker platolar üzerinde görülen ve dolin olarak adlandırılan oval şekilli erime çukurundan gelen suyun aktığı baca yer almaktadır.
Mağaranın sağ kolunda ise yaklaşık 400 metrelik bir yürüyüş yolu bulunmaktadır. Bu yürüyüş yolunun 60'ıncı metresinde göl ve çağlayan yer almaktadır. Dolinler sayesinde mağaranın dış atmosferle bağlantısı gerçekleşmekte ve bu nedenle mağara içerisinde rahat bir hava hareketi meydana gelmektedir. Mağaranın içerisindeki bu hava akışının astım ve sinüzite iyi geldiği söylenmektedir. Mağaranın içerisinde bulunan derenin su derinliği yaz aylarında 25 santimetreye kadar düşerken yağışlı mevsimlerde 1,5 metreye yükselmektedir. Çal Mağarası'nın oluşumunun 8 milyon yıl olarak tahmin edilmekle birlikte halen faya bağlı olarak gelişmekte olan bir mağaradır.



Şekil 3.2. Çal Mağarası'nın krokisi ve numunelerin alındığı yerler gösterilmiştir.

Çal Mağarasının, yaz aylarında yaklaşık 20 bin yerli ve yabancı turist tarafından ziyaret edildiği ve 8 kilometre uzunluğu kadar ulaşılabilen mağaranın halen birçok kısmı tam olarak keşfedilemediği belirtilmektedir. (URL-2, 2017).

3.1.1. Çal Mağarasının ve Çevresinin Jeolojisi

Çalışma alanı olarak seçilen bu bölgenin en yaşlı birimi tortul birimlerle dastitik lav, andezitik, ardalanmış piroklastlar ve bazaltikden oluşan Kretase yaşlı Düzköy formasyonudur. Bu birim üzerine masif kireçtaşlarından oluşan Üst Kretase Paleosen geçişli Tonya formasyonunun Şahinkaya üyesi uyumlu olarak gelir. İnceleme alanının en genç birimini tortul birimlerle ardalanmış andezit, piroklastlar ve bazaltlardan oluşan Eosen yaşlı Foldere formasyonu oluşturur. Bu birim uyumsuz olarak alttaki birimleri üstlenmektedir.



Şekil 3.3. Çal Mağarası girişine ait görüntü.

3.1.2. Mağaranın Oluşumu

Çal Mağarası, kireçtaşlarının içindeki çatlak fay (kırık) sistemlerine bağlı olarak meydana gelmiştir. Mağaranın oluşumuna sebep olan ana fay kuzey-doğu, güney-batı yönündedir. Bu fay hattını kesen ikincil faylar ise kuzey-batı ve güney-doğu yönünde uzanmaktadır. Mağara günümüzdeki şekline iki ana aşamadan sonra ulaşmıştır. İlk aşamada yüzeyden sızan sular topraktaki CO₂'yi bünyesine dâhil ederek asidik bir özellik kazanmaları sonucunda kireçtaşının daha fazla çözünmesine sebep olarak kırıkları genişletmiş ve bir yer altı su kanalı meydana getirmiştir. İkinci aşamada ise mağara gelişimini sağlayan su akımı bölgesel yükselmeye bağlı olarak azalmış ve mağaranın gelişimi durmuştur. Bu ikinci aşamada üst kotlardaki düdenlerle bağlantılı olan su kanallarından gelen sular, dikitleri ve sarkıtları oluşturmuştur (URL-3, 2017).



Şekil 3.4. Çal Mağarası'nın içerisinden görüntü.

3.2. Doğal Kalsit Minerali Hakkında Genel Bilgiler

Kalsiyum karbonat olarak bilinen kalsitin kimyasal formülü CaCO₃'dür. Kireç taşının yapı taşı olan kalsitin kristal tane boyutu 1 mm-10 cm arasında değişmektedir. Kalsitin sertliği 3, 20°C'deki birim hacminin ağırlığı (özgül ağırlığı) 2,7 gr/cm³ ve 25°C'deki sudaki çözünürlüğü 0,0015 gr/cm³ olarak bilinmektedir. Trigonal (romboeder) (eşkenar dörtgen) yüzeylerine göre (1011) dilinimleri güzeldir. Hegzagonal bir kristal sisteme sahiptir. Doğada mat ve yarı saydam, kolay ve parıltılı cam şeklinde bulunur. Optik olarak negatif olan çeşidine Island Spatı adı verilir. Bir ışının anisotropik (eşyönsüz) maddelerden geçerken iki ışına ayrışması yani çift kırılması olayı kalsitin önemli bir özelliğidir. Asit tarafından eritildiğinde CO₂ kabarcıkları da açığa çıkarır. Saf olan kalsit mineralinde % 44 CO₂ ve % 56 CaO bileşenleri bulunur. Bulunduğu bölgedeki mineral ve kayaçlara bağlı olarak içeriğinde eser miktarlarda da olsa Fe, Mn, Zn, Mg, Sr, Pb, Cu, As, Co, Cr ve Ba bileşenleri bulunmaktadır. Isıya ve havaya maruz kaldığında renginde sararma ve kararmalar olur.

3.2.1. Kalsit Mineralleriyle ilgili Jeolojik Terimler

Kireçtaşı (Kalker): Jeolojide iki veya daha fazla karmaşığın bir araya gelmesinden oluşan ve genellikle en az birkaç kilometre eninde ve boyunda olan bölümlerde bulunan kalsit beyaz tek mineralli bir kayaç olarak karşımıza çıkmaktadır. Kalsitin yan mineralleri feldspat, zirkon, pirit, rutildir.

Mermer: Kristal tane boyutu 0,1 mm'den büyük olan kalsitten meydana gelmiş ve başkalaşım geçirmiş kireçtaşı ya da kalkerlere denir. Mermerlerin yan mineralleri feldspat, flüorit, mika, silikat ve demir oksittir.

Mikronize Kalsit: Kalsitin 1-100 mm aralığında öğütülmesiyle elde edilen kalsit çeşididir.

Sönmüş Kireç: Kalsit (CaCO₃) yüzdesi düşük olan kireçtaşının 825°C'de ısıtılmasıyla oluşan kalsiyum oksitte (CaO) denir.

Kireç Kaymağı: Sönmüş kirece (CaO) su ilave edilmesiyle elde edilir. Kimyasal formülü Ca(OH)₂'dir.

Tebeşir: İçerisinde deniz hayvanlarının kabukları bulunan ince taneli kalsitten oluşan yumuşak kayaçtır.

3.2.2. Hazırlama ve Zenginleştirme

Kalsit kullanım amacına göre sınıflandırmak için, mineral içeriğine göre manyetik ayırma kırma, öğütme ve yüzdürme yöntemi (flotasyon) gibi işlemler uygulanır. Bu işlemler uygulanarak kalsit minerali kullanım amacına uygun bir şekilde homojen hale getirilmiş olur.

Kırma: Malzemeyi kırma işlemlerinde birkaç teknik kullanılmaktadır. Bunlar darbeli çeneli ve çekiçli kırıcılar ve merdanelerdir. Bu teknikler elde etmek istediğimiz malzemenin özelliği, sertliği ve boyutuna göre değişiklik göstermektedir. Örneğin kübik veya yuvarlak bir malzeme elde etmek istiyorsak darbeli kırıcıyı, düz ve uzun malzeme elde etmek istiyorsak çeneli kırıcıyı kullanmalıyız.

Öğütme: Malzemeyi öğütme işlemlerinde halkalı öğütücüler, bilyeli ve çubuklu değirmenler, döner değirmenler dikey değirmenler ve püskürteçler kullanılır.

Eleme ve Sınıflandırma: Malzemede bulunan kum, kil, demir ve magnezyum gibi mineralleri ayırmak ve sınıflamak için eleme işlemleri yapılır. Eleme işlemlerinde genellikle konik, düz, titreşimli, sarsıntılı ve döner elekler kullanılır (URL-4, 2017).

3.2.3. Katkılanmış Kalsit Mineralleri

Kalsit minerallerine farklı bileşimler eklenerek farklı isimler almaktadır. Bunlardan bazıları dolomit, limonit, götit ve aragonittir.

Dolomit, kalsiyum ve magnezyumlu karbonat birleşiminde bir mineraldir. Kimyasal formülü CaMg(CO₃)₂ şeklindedir. Kırılgan bir mineral olup özgül ağırlığı 2,8 g/cm³, sertliği 3,54 ve kristal yapısı hegzagonaldir. Isıtıldığında köpürerek çözündüğü için kalsitten ayrılır. *Dolomit* hem CaMg (CO₃)₂ mineralinin hem de bu minerali ana bileşen olarak içeren kayacı tanımlamada kullanılan bir sözcüktür. Dolomit minerallerinin oluşturduğu kayaçlara dolotaşı adı da verilmektedir. Bu kayaçların oluşumu dolomitlerin doğrudan kimyasal bir çökelme ile değil kireçtaşlarının magnezyum bakımından zengin suların etkisi altında oluştuğu bilinmektedir. Aşırı buharlaşmanın olduğu denizden bir yükselti ile ayrılmış yarı kapalı ortamlarda suyun magnezyum bakımından giderek zenginleşmesi, tabana çökmüş kalsitten ibaret çamurun bu yoğun çözeltilerle etkileşmeye girerek dolomitleşmesi mümkün olabilir.

Bütün mağaralarda taze yüzeyler yani ıslaklık devam ettiği sürece ve mağara dışarıdan hava almadığı zaman sarkıtlar daima beyaz olarak kalır. Mağarada havalandırmanın başlaması nedeniyle sarkıtlar oksitlenmeden dolayı sararmaya başlar. Bunun sebebi içinde çok az miktarda da olsa demir bileşiklerinin bulunmasıdır. Demir bileşikleri suyla temas halinde olduğunda *limonit* dediğimiz FeO(OH) durumuna dönüştüğü için (FeO(OH)·nH₂O=limonit) kırmızımsı, kahverengimsi renkler kalsitin dış yüzeyini sarmaya başlar. Bu da mağaranın ölmekte olduğunu göstermektedir.

Götit, topraksı limonit olarak da bilinir. Doğada yaygın olarak bulunan bir demir oksit minerali yani demir pasının başlıca bileşenidir. Hematitten sonra en bol bulunan demir III oksit (Fe⁺³O(OH)) minerali olan götit, yerin yüzeye yakın, sulu ve yükseltgenmeye elverişli bölümlerinde rastlanan kararlı bir demir cevheridir. *Götit*, turbalıklarda olduğu gibi doğrudan bir çökelme ürünü olarak bulunabilir ya da diğer demir minerallerinin aşınması sonucunda ortaya çıkmış olabilir. Aragonit, bileşen olarak kalsitle aynıdır (CaCO₃) fakat kristal ve oluşum şekilleri birbirinden farklıdır. Kalsit soğuk suda, aragonit ise sıcak suda oluşmaktadır.

3.3. X-ışını Kırınım (XRD) Yöntemi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), kristal fazların her birinin kendine has atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını ayırıcı nitelikte bir düzen içerisinde kırması olayına dayanır. Kristalin her bir fazı için elde edilen kırınım profilleri o kristal için parmak izi gibi ifade edilir. Bu metot, çok az miktardaki örneklerin bile analizini yapmaya imkân sağlamakla beraber ve analiz sırasında örnekte tahribata yol açmaz. X-Işını Kırınım yöntemiyle nitel ve nicel incelemeler yapılabilir.

X-ışını kırınım analizleri, jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında, metal alaşım analizlerinde seramik sanayiinde, polimerlerin analizinde, arkeolojide ve ince film kompozisyonları gibi birçok alanda yapılmaktadır. Çalışmada, Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümü'nde bulunan halkalı öğütücülerden elde ettiğimiz toz örneklerin mineral içeriklerinin analizi için Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku D/Max-III difraktometre cihazı kullanıldı. Tüm ölçümler, oda sıcaklığında, $10^{\circ} \le 20 \le 50^{\circ}$ aralığında, 3° /dk tarama hızında $0,02^{\circ}$ 'lik adımlarla yapıldı.



Şekil 3.5. Rigaku D/Max-III difraktometre cihazı.

Analizi yapılacak örneklerin numune miktarları, kayaç örnekleri için 10 gr, laboratuvarda sentezlenen veya az miktarlarda temin edilen örnekler için en az 100-150 mg. olmalıdır. (URL-5, 2017).

3.4. Termolüminesans Ölçümü

Termolüminesans ölçümleri için termolüminesans okuyucular (TL reader) kullanılmaktadır. Bir fosfor malzemenin TL şiddeti, dalga boyuna ve sıcaklığa bağlı olmak üzere iki yolla elde edilir. Dalga boyuna bağlı olarak TL şiddeti, her bir parıldama pikine karşılık gelen TL ışığının spektrali hakkında bilgi verir. Farklı mekanizmalar yardımıyla, boşlukların ve elektronların hareketleri, bantlar arası geçişler, tuzaklar ve yeniden birleşme merkezleri gibi özellikler yorumlanabilir. Termolüminesans sinyal veren materyalin düzgün bir ısıtma hızıyla sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen ışıma (parlaklık) piki ölçülerek malzemenin TL karakteristiği hakkında bilgi sahibi olunabilir.



Şekil 3.6. Harshaw 3500 TL okuyucu.

Sıcaklığa bağlı olarak TL şiddetinin belirlenmesinde ikinci yol ise radyasyon dozunu ölçmede kullanılır. TL okuyucu, bu işi yapabilecek bir deneysel düzenektir. TL cihazı, örneklerin sıcaklığını kontrol etmek için bir ısıtma sistemine, sinyalleri kaydeden kaydediciye ve bir ışık toplayıcı deteksiyon sisteminden oluşmaktadır. Şekil 3.7.'de deney düzeneğinin basit bir şeması görülmektedir.



Şekil 3.7. Termolüminesans sisteminin şematik gösterimi.

Örnekler TL cihazının çekmecesine toz, disk veya şerit şeklinde yerleştirilerek ölçüm alınabilir. Örnek ısıtılırken foto-çoğaltıcı tüp (Photomultiplier tube) yardımıyla örnekten yayımlanan fotonlar yakalanır. TL okuyucunun deneysel düzeneği yardımıyla materyalin sıcaklığa karşılık ya da piklerin karşılık geldiği dalga boylarına bağlı olarak elde edilen TL şiddetleri kaydedilir.

Parlaklık eğrisinin oluşumunda en önemli işlem ısıtma işlemidir. Isıtma işlemi örneğin özelliğine göre (şerit, tek kristal, mikrokristal, toz, vb.) farklı yollarla yapılabilir. Bu ısıtma yöntemleri, elektrik rezistans ısıtması, gaz ısıtması ve optik ısıtma yöntemleridir.

Bu ısıtma yöntemlerinden en çok kullanılan yöntem elektrik rezistans ısıtma yöntemidir. Bu yöntem örneğe voltaj uygulanmasıyla örnek tutucunun altında buluna termo çift (thermocouple) yardımıyla ısıtma temeline dayanır.

Materyalin sıcak gaz molekülleri arasına konularak ısıtılması olayı gaz ısıtması yöntemi isimlendirilmektedir.

Mikrodalga, lazerler ve infrared yardımıyla ısıtmaya ise optik ısıtma denilmektedir.

Fotoçoğaltıcılar, bir fosfordan yayımlanan TL ışığını detekte etmek için kullanılır. Fotoçoğaltıcılar bu ışığı çoğaltarak elektronik sinyalle dönüştürürler ve bir spektrum elde edilir. Genel itibariyle bu sistem tüm diğer radyasyon sayaçlarıyla aynı prensibe dayanmaktadır. TL cihazındaki en önemli fark ise TL malzemelerinin yayımladığı ışıma sinyallerinin dalga boylarının farklı olması nedeniyle farklı foto-çoğaltıcı tüplerin kullanılmasıdır.

TL şiddetinin ölçülmesi için en yaygın kullanılan ve en uygun yöntem X-Y grafiğinin kullanıldığı yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak parlaklık eğrisinin sıcaklığa bağlı TL şiddetinin bir fonksiyonu olarak kaydedilmesine dayanmaktadır (Keleş, 2005).

3.5. Ultraviyole (Mor Ötesi) Işık Kaynağı

Örneklerin termolüminesans ölçümlerinden önceki ışınlamaları için Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nde bulunan UVP marka 3UV38 model ışık kaynağı kullanılmıştır. Kullanılan UV ışık kaynağının spektrumu ve resmi Şekil 3.8.-3.9.'da görülmektedir.



Şekil 3.8. UV ışık kaynağının 254 nm, 302 nm ve 365 nm dalga boyuna ait spektrumları.

Şekil 3.8'in devamı,





Şekil 3.9. Örnekleri ışınlamada UV ışık kaynağı olarak kullanılan UVP marka 3UV38 model ışık kaynağına ait fotoğraf.

Kullanılan UV ışık kaynağı 254 nm, 302 nm ve 365 nm olmak üzere üç farklı dalga boyunda ışınlama yapabilmektedir. Işık kaynağının üzerinde bulunan bir kadran ile dalga boyları arası geçişler yapılabilmektedir. Her bir tüpün arkasına monte edilerek tasarlanmış yansıtıcı yüzeyleri flüoresan uygulamaları için maksimum UV radyasyonu sağlar (URL-6, 2017).

3.6. Örneklerin Kesilmesi, Öğütülmesi ve Elenmesi İşlemleri

Örnekler, Çal Mağarası'nın beş farklı bölgesinden alınmıştır. Bu beş farklı bölgeden alınan örneklerin işlemlere tabi tutulmadan önceki ve işlemlere tabi tutulduktan sonraki hallerinin fotoğrafları aşağıda Şekil 3.10.'da görülmektedir.

Örnekler ilk olarak, Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümü'nde bulunan taş kesme makineleriyle yaklaşık 1 cm² boyutlarına getirildi. Kesim esnasında arta kalan toz ve taş parçaları XRD analizi için halkalı öğütücüde öğütülerek toz haline getirildi (Şekil 3.11).



Şekil 3.10. Çalışmada kullanılan a) 56, b) 71, c) 305, d) 480, e) 589 nolu kalsit örneklerine ait fotoğraflar.



Şekil 3.11. Örnek elde edilmesinde kullanılan a) Taş kesme makinesi, b) Halkalı öğütücü, c) XRD analizi için toz örneğe ait fotoğraflar.

4. ARAŞTIRMA, BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Analiz Sonuçları

Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümü'nde bulunan halkalı öğütücüden alınan toz örnekler Fizik Bölümü'ne getirilerek Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde CuK α (λ = 1,5418 A, 35 kV, 25 mA) ışınımı kullanılarak örneğin mineral içerik analizleri yapıldı. Tüm ölçümler, oda sıcaklığında, 20 açıları 10°-50° aralığında 3°/dak. tarama hızında ve 0,02°'lik aralıklarla örneklendi.



Şekil 4.1. Çal mağarasından alınan örneklerin XRD analiz desenleri.

Çal 56 nolu örneğin XRD analizi incelendiğinde saf kalsite yakın olduğu, ayrıca içeriğinde az miktar dolomit ve aragonit bulundu. Aragonit bileşim olarak kalsit (CaCO₃) ile aynıdır. Kristal şekli ve oluşum biçimleri birbirinden farklıdır. Kalsit soğuk suda, aragonit ise sıcak suda oluşmaktadır. XRD grafiğinde 46°-50° dereceler arasında verilen pikler de dolomit ve kalsit pikleri üst üste binmiş şekilde görülmektedir (Şekil 4.1.a).

Çal 71 nolu örnekte, kalsit pikleri çok belirgin olmasına rağmen az miktarda da olsa götit pikleri görülmektedir. XRD grafiğinde 46°- 50° dereceler arasında verilen piklerde dolomit ve kalsit pikleri yine üst üste binmiştir (Şekil 4.1.b).

Çal 305 nolu örnek saf kalsitten oluştuğu ve içeriğinde az miktarda da olsa demir bulunduğu belirlendi. Ayrıca içeriğindeki demirden dolayı götit piki de görülmektedir. Bu örnekte Dolomit piki görülmemekte veya varsa bile eser miktarda olduğundan gürültünün içinde kaybolmuş olabilir (Şekil 4.1.c).

Çal 480 nolu örneğin saf kalsitten oluştuğu ve eser miktarda demir olduğundan dolayı götit piki de görülmektedir (Şekil 4.1.d).

Çal 589 nolu örneğinde saf kalsitten oluştuğu ve eser miktarda demir olduğundan dolayı Çal 480 nolu örneğe benzer bir şekilde götit piki de görülmektedir (Şekil 4.1.e).

4.2. Termolüminesans Işıma Eğrisi Sonuçları

TL ışıma ölçümlerinde sıcaklık aralığı 50°C-450°C ve ısıtma hızı 2-5°C.s⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Örneklerin doz cevapları ve sönümleme özellikleri UV radyasyonuna maruz bırakılmalarının ardından kaydedildi. Ölçümlerde farklı ışınlama kaynakları, farklı ışınlama süreleri, farklı dalga boyları ve farklı bekleme süreleri kullanılarak ışıldama eğrileri elde edildi. İlk aşamada örnekler 10 dakika beta kaynağına maruz bırakıldıktan sonraki ışıldama eğrileri elde edildi. İkinci aşamada 10 dakika X-ışığına maruz bırakıldıktan sonraki ışıldama eğrileri elde edildi. Üçüncü aşamada 10 dakika 254 nm ve 302 nm dalga boyundaki UV'ye maruz bırakıldıktan sonraki ışıldama eğrileri elde edildi. Dördüncü aşamada 1, 2, 5, 10, 20, ve 40 dakika boyunca 254 nm dalga boylu UV'ye maruz bırakıldıktan sonraki ışıldama ve doz-cevap eğrileri elde edildi. En son olarak da 10 dakika 254 nm dalga boylu UV'ye maruz bırakıldıktan sonra beklemeden, 10, 20, 40, 60 ve 120 dakika bekleme sürelerinden sonra örneklerin zamanla doğru orantılı olarak sönümlemeleri incelendi.

4.2.1. Beta Radyasyonuna Maruz Bırakılan Kalsit Örneklerinin Termolüminesans Işıma Eğrileri

Örnekler Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'ndeki beta kaynağıyla ışınlanmıştır. Ölçüm yapılan laboratuvar ışıktan arındırılmış bir ortama sahiptir. Laboratuvarda bulunan Harshaw 3500 TL okuyucuyla ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her örnek için ilk olarak temizleme işlemleri yapıldı ve daha sonra ⁹⁰Sr/⁹⁰Y beta radyasyon kaynağıyla 10 dakika boyunca ışınlanarak termolüminesans eğrileri elde edildi. Beş örnek için elde edilen TL ve yorumları aşağıda grafikleri detaylı bir şekilde verilmektedir.

Çal 56 nolu örneğin üzerinde doğal olarak biriken dozlardan arındırmak için ilk olarak Harshaw 3500 TL okuyucuya konulan örnek 50°C-350°C sıcaklık aralığında ve 5°C.s⁻¹ ısıtma hızı ayarlanarak temizleme işlemi yapıldı. Daha sonra örneği 10 dakika boyunca beta radyasyonuna maruz bırakarak Şekil 4.2.'de görülen ışıldama eğrileri elde edildi. Çal 56 nolu örneğin ışıma eğrisi incelendiğinde yaklaşık 150°C'de yüksek şiddete sahip bir pik ve 320°C'de düşük şiddete sahip olmak üzere ikinci bir ışıma piki gözlenmiştir.

Çal 71 nolu örnekte 56 nolu örnekte olduğu gibi temizleme işlemine yapıldı. Ardından 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra ışıma eğrisi elde edildi. Şekil 4.3.'de 142°C'de düşük TL şiddetine sahip bir ışıma piki görülmektedir.



Şekil 4.2. Çal 56 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.3. Çal 71 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.

Çal 305 nolu örneğe temizleme işleminin ardından 10 dakika beta radyasyonuna maruz kalmasıyla elde edilen Şekil 4.4.'de verilen grafikte 178°C'de bir ışıma eğrisi gözlenmektedir.



Şekil 4.4. Çal 305 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.

Çal 480 nolu örneğin beta kaynağıyla 10 dakika ışınlanmasından sonra ölçülen ışıma eğrisinde yaklaşık 140°C'de bir ışıma piki gözlenmiştir. 260°C'den sonraki ışıma eğrisindeki artış kara cisim ışımasından kaynaklanmaktadır.

Çal 589 nolu örnek üzerinde biriken doğal dozu sıfırlamak için termal temizleme işlemi yapıldı. Bütün örneklerde olduğu gibi temizleme işleminin ardından 10 dakika beta ışığına maruz bırakılan örneğin TL okuyucu yardımıyla ışıma eğrileri elde edildi. Şekil 4.6.'da verilen grafikte örneğe ait TL ışıma eğrileri görülmektedir. Örneğin yaklaşık 135°C'de bir ışıma eğrisine sahip olduğu ve yaklaşık 230°C'den sonraki sinyaldeki artışın ise kara cisim ışımasından kaynaklandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Çal 480 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.6. Çal 589 nolu örneğin 10 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.

4.2.2. X-ışınına Maruz Bırakılan Kalsit Örneklerinin Termolüminesans Işıma Eğrileri

Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nde Fizik Bölümü Laboratuvarlarında Harshaw 3500 TL okuyucuyla beş örnek 50°C-450°C kadar ve ısıtma hızı 2°C.s⁻¹'de olarak ayarlanarak hem termal temizleme hem de ışıma ölçüm işlemleri yapılmıştır. Farklı ışınlama kaynakları kullanılarak örneklerin vermiş olduğu tepkilere göre duyarlılıkları gözlenmesi amacıyla X-ışınına maruz bırakılmıştır. Çal mağarasına ait kalsit örneklerinin X-ışınına maruz bırakılmasının ardından ışıma eğrileri kaydedilmiştir.

Çal 56 nolu örneğin üzerinde doğal olarak biriken dozları temizlemek için ilk olarak Harshaw 3500 TL okuyucuya konulan örnek 50°C-450°C sıcaklık aralığında ve 2°C.s⁻¹ ısıtma hızında ısıtılmıştır. 10 dakika boyunca X-ışınına maruz bırakılan örneğin TL ışıma eğrisi ölçülmüş ve Şekil 4.7.'deki grafik elde edilmiştir. Örneğe ait ışıma eğrisinde yaklaşık 135°C ve 290°C'de iki pike sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Çal 56 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

Çal 71 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL okuyucu ile TL ışıma eğrisi Şekil 4.8.'de sunulmuştur. Grafiğe göre Çal 71 nolu örneğin ışıma eğrisinin yaklaşık 125°C'de yüksek şiddete ve 225°C ve 295°C'de de düşük şiddete olmak üzere üç pikten oluştuğu gözlemlenmiştir.

Çal 305 nolu örnek 10 dakika süresince X-ışını ile ışınlanmış ardından TL okuyucu ile ışıma ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.9.'da verilen ışıma eğrisinde kalsit örneğinin yaklaşık 140°C ve 320°C'de iki tane pike sahip olduğu görülmektedir.

Çal 480 nolu örneğin üzerinde doğal olarak biriken dozlardan arındırmak için ilk olarak TL okuyucu ile termal temizleme işlemi yapılmıştır. Daha sonra 10 dakika boyunca X ışınına maruz bırakılmasının ardından Şekil 4.10.'da görülen grafik elde edilmiştir. Işıma eğrisinin diğer örneklere göre sinyalinin daha zayıf olmakla birlikte yaklaşık 130°C'de bir ışıma pikine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Çal 71 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.9. Çal 305 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.10. Çal 480 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

Çal 589 nolu kalsit örneği X-ışını ile 10 dakika boyunca ışınlanarak TL okuyucu cihaz ile ışıma ölçümü kaydedilmiştir. Şekil 4.11.'de verilen sonuca göre örneğin yaklaşık 135°C, 275C ve 380°C'de olmak üzere üç tane pike sahip olduğu görülmektedir. Bunlardan 275°C deki pikin özellikle dozimetrik ölçümler için kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Çal 589 nolu örneğin 10 dakika boyunca X-ışığına maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

4.2.3. UV Işık Kaynağına Maruz Bırakılan Kalsit Örneklerinin TL Işıma Eğrileri

Çal mağarasından elde edilen tüm kalsit örneklerin 50°C-450°C sıcaklık aralığında ve ısıtma hızı 5°C.s⁻¹'de olarak ayarlanarak hem temizleme hem de ışıma ölçüm işlemleri yapılmıştır. Örneklerin 10 dakikalık 254 nm ve 302 nm UV ile ışınlanmasının ardından TL okuyucuyla kaydedilen ışıma sonuçları aşağıda sunulmuştur.

4.2.3.1. Kalsit Örneklerinin 254 nm UV Radyasyonuna Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen TL Işıma Eğrileri

Çal 56 nolu örnek termal olarak temizlenmiş ve ardından 10 dakika 254 nm UV ışık kaynağıyla ışınlandıktan sonra TL okuyucuyla TL ışıma eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.12.'de verilen grafiğe göre 110°C ve 340°C'de iki pike sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. Çal 56 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

Çal 71 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika süresince maruz bırakıldıktan sonra TL okuyucuyla ışıma eğrileri elde edildi. Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi oda sıcaklığında düşük enerji piklerinin kendi kendine sönümlendiği görülmektedir. Malzemeye doz verilirken bile sönümlemenin gerçekleştiği aşikârdır. Bunun sebebi malzemenin doğal olması ve bundan dolayı düzensiz bir yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. TL ışıma eğrisinde yaklaşık 105°C, 330°C ve 420°C'de üç pikten oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 4.13. Çal 71 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

Çal 305 nolu örnek termal temizleme işlemi yapıldıktan sonra 254 nm UV ile 10 dakika boyunca maruz bırakılmıştır. TL okuyucuya konulan örnekten TL ışıma eğrisi elde edilmiştir. Şekil 4.14.'de verilen grafikte 130°C ve 370°C'de iki pikten meydana geldiği gözlenmektedir. Yine oda sıcaklığında düşük enerji piklerinin kendi kendine sönümlendiği ve doz verilirken bile sönümlemenin gerçekleştiği gözlenmektedir.



Şekil 4.14. Çal 305 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.15. Çal 480 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

Çal 480 nolu örnek üzerinde biriken doğal dozu sıfırlamak için temizleme işlemi yapılmıştır. Termal temizleme işleminden sonra 10 dakika 254 nm UV ışığına maruz bırakılan örnek daha sonra TL okuyucu cihazı yardımıyla ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Şekil 4.15.'de verilen grafikte örneğe ait TL ışıma eğrileri verilmektedir. Örneğin oda sıcaklığında kendiliğinden sönümlendiği, yaklaşık 120°C ve 345°C'de de iki pike sahip olduğu ve 388°C'den sonra kara cisim ışımasına ait sinyale sahip olduğu görülmektedir.

10 dakika 254 nm UV ışığına maruz bırakılan Çal 589 nolu kalsit örneğinden elde edilen ışıma sonuçları Şekil 4.16.'da verilmiştir. Örneğin yaklaşık 105°C ve 330°C'de iki pikten oluştuğu bulunmuştur.



Şekil 4.16. Çal 589 nolu örneğin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılmasının ardından ölçülen TL ışıma eğrisi.

4.2.3.2. Kalsit Örneklerinin 302 nm UV Radyasyonuna Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen TL Işıma Eğrileri

Çal 56 nolu örneğe ilk olarak temizleme işlemi uygulandıktan sonra 302 nm dalga boylu UV ışık ile 10 dakika boyunca ışınlanan örnek TL okuyucu cihaza konularak TL ışıma eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.17.'de verilen grafikte örnek oda sıcaklığında kendiliğinden sönümlendiği görülmektedir. Örneğin yaklaşık 110°C ve 355°C'de iki pike sahip olduğu gözlenmektedir.

Çal 71 nolu kalsit örneği 10 dakika boyunca 302 nm dalga boylu UV ışığa maruz bırakılarak Şekil 4.18.'de görülen grafik elde edilmiştir. Grafikten elde edilen bilgilere göre örneğin 115°C'de bir pike sahip olduğu ve yaklaşık 320°C'de de az da olsa bir ışıma piki olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.17. Çal 56 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.18. Çal 71 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.19. Çal 305 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi.

Çal 305 nolu örnek temizlendikten sonra 302 nm dalga boylu UV ışık kaynağıyla ile 10 dakika boyunca ışınlanmıştır. Daha sonra TL okuyucuyla TL ışıma eğrisi kaydedilmiştir. Şekil 4.19.'da verilen grafiğe göre örneğin bu radyasyona karşı duyarlılığının olmadığı oda sıcaklığında kendiliğinden sönümlendiği ve herhangi belirgin bir pike sahip olmadığı gözlenmiştir.

Çal 480 nolu örneğin termal temizleme sonrası 10 dakika boyunca 302 nm UV ışığına maruz bırakılarak TL okuyucuyla elde edilen TL ışıma eğrisi incelenmiştir. Şekil 4.20.'de verilen grafikte örneğe ait sonuçlarda herhangi bir pike rastlanmamaktadır.



Şekil 4.20. Çal 480 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi.

Çal 589 nolu örnek üzerinde dozu sıfırlamak için termal temizleme işlemi yapılmıştır. Bütün örneklerde olduğu gibi temizleme işleminden sonra 10 dakika 302nm dalga boylu UV ışığa maruz bırakılan örnek daha sonra TL okuyucu cihaz yardımıyla ışıma eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.21.'de verilen grafikte örneğe ait TL ışıma eğrileri verilmiştir. Örneğin oda sıcaklığında kendiliğinden sönümlendiği ve yaklaşık 100°C'de bir omuz ve 333°C düşük şiddette bir pike sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. Çal 589 nolu örneğin 302 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakılması sonucunda elde edilen TL ışıma eğrisi.

4.2.4. Kalsit Örneklerinin 254 nm UV Radyasyonu İçin Termolüminesans Doz Cevapları

Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nde Fizik Bölümü laboratuvarlarında Harshaw 3500 TL okuyucu kullanılarak Çal mağarasından toplanan kalsit örnekleri 50°C-450°C aralığında ve ısıtma hızı 5°C.s⁻¹'de olarak ayarlanarak hem temizleme hem de ölçüm işlemleri yapılmıştır. Farklı ışınlama sürelerinde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağıyla örneklerin uyartılmasıyla TL ışıma eğrileri elde edilmiştir.

Çal 56 nolu örneğin üzerindeki doğal dozu temizlemek için TL okuyucu ile termal temizleme işlemi uygulanmıştır. Ardından 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerde ayrı ayrı ışınlamaların ardından ışıma eğrileri ayrı ayrı ölçülmüştür. Örneğin, maruz kaldığı ışık kaynağı ve dalga boyu sabit tutuldu ve farklı ışınlama süreleri ile örneğin dozlara verdiği cevaplar incelendi. Farklı sürelerde ışınlanan örneğin tüm elde edilen ışıma eğrilerini üst üste çizildiğinde 1 dakikadan 40 dakikaya kadar olan ışınlama sürelerine karşılık gelen ışıma eğrilerinin TL şiddetlerinde artış olduğu gözlenmektedir. Çal 56 örneği için Şekil 4.22.'de verilen grafiğe göre 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlama sürelerinin hepsinde ilk oluşan pikin oda sıcaklığında kendiliğinden sönümlendiği gözlenmektedir. 1, 2 ve 5

dakikalık ışınlama sürelerinde örneğin ilk piki oluşmamıştır. Bu sürelerin o bölgede bulunan tuzaklar için yetersiz olduğu kanısına varılmıştır. Örnek, 10 dakikalık ışınlamadan sonra yaklaşık 110°C'de ilk pik oluşmaktadır. 20 ve 40 dakikalık ışınlamalarda ise ilk pik yaklaşık 125°C sıcaklığa kaymıştır. Altı farklı ışınlama süresinde de örnekte ikinci pikin yaklaşık 340°C'de oluştuğunu ve verilen ışınlama süresindeki artış yani maruz kalınan doz ile yüksek sıcaklık piki olan ikinci pikin de şiddetinin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.22. Çal 56 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.

Çal 56 nolu örneğe ait doz-cevap eğrisinde dozimetrik malzeme olarak kullanılacak en uygun pikin yüksek sıcaklık piki olması nedeniyle 250°C ile 400°C arasındaki eğrinin altında kalan alanlardan yararlanılarak şekil 4.23.'deki büyütme eğrisi çizilmiştir. Düşük sıcaklık piklerinin dozimetrik olarak uygun olmamasının sebebi, bu piklerin zaman içerisinde kendiliğinden sönümlenmesi nedeniyle doz ölçümünde verimliliğin ve doğruluğunun yeterli olmaması olarak açıklanabilir. Şekil 4.23.'deki bu büyütme eğrisinde bir lineerlik olmamasına rağmen iyi tanımlanan bir denklemle ifade edildiğinde dozimetrik anlamda kullanılabileceği kanısına varılmaktadır. Çizilen bu büyütme eğrisi Çal 56 nolu örneğin 40 dakikalık ışınlamanın ardından doyuma ulaşması nedeniyle bu dozdan sonra dozimetrik bir malzeme olarak kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 4.23. Çal 56 nolu örneğinin büyütme eğrisi.

Çal 71 nolu kalsit örneği termal temizleme işlemine tabi tutuldu. Ardından 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlama sürelerinde ayrı ayrı 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağıyla ışınlanarak ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Şekil 4.24.'de verilen grafiğe göre 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlama sürelerinin hepsinde oda sıcaklığında bile örneğin kendiliğinden sönümlendiği gözlenmektedir. 1 ve 5 dakikalık ışınlamalarda kalsit örneğinin ilk piki belirgin bir şekilde oluşmamıştır. 2 dakikalık ışınlama sönucunda az da olsa bir pik oluşmaktadır. 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlama sürelerinde ise yaklaşık 115°C'de bir düşük sıcaklık piki gözlenmektedir. 1 ve 2 dakikalık ışınlamalarda ikinci pikin yani yüksek sıcaklık pikinin net bir şekilde gözlenmediği, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışılamalarda ikinci bilamalar da ise ikinci piklerin yaklaşık 320°C'de belirginleştiği görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi üçüncü bir pikin ortaya çıktığı ve yaklaşık olarak 413°C'de olduğu belirlenmiştir. Altı farklı ışınlama süresinde de pikin şiddetinin arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.24. Çal 71 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.



Işınlama Süresi (dakika)

Şekil 4.25. Çal 71 nolu örneğinin büyütme eğrisi.

Çal 71 nolu örneğe ait doz cevap eğrisinden bu örneğin dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesi için en uygun sıcaklık aralığının 250°C ile 350°C arasındaki pikin olması nedeniyle bu aralıktaki eğrinin altında kalan alanlardan yararlanılarak Şekil 4.25.'deki büyütme eğrisi çizilmiştir. Büyütme eğrisi 10 dakikaya kadar olan ışınlama süreleri için lineer özellik gösterirken 10 dakikadan daha uzun olan ışınlama sürelerinde lineer altı bir davranış sergilemektedir. Bu nedenle bu örneğin 10 dakikaya kadar olan UV dozlarında dozimetrik anlamda kullanılabileceği şeklinde bir sonuca ulaşılmıştır.



Şekil 4.26. Çal 305 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.

Çal 305 nolu kalsit örneğinin termal temizleme işlemlerinin ardından farklı sürelerde 254 nm UV ışık kaynağına maruz bırakıldı. 1 dakikalık ışınlamadan 40 dakikalık ışınlamaya kadar geçen süre boyunca örnekte düzenli bir doz artışı olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.26.'da verilen grafiğe göre 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlama sürelerinin hepsinde oda sıcaklığında bile örneğin kendiliğinden sönümlendiği görülmektedir. Tüm ışınlama sürelerinde ilk pikte düzensizlikler gözlenmektedir. Fakat ikinci piklerde doza bağlı olarak artışlar meydana gelmektedir. İlk pikin yaklaşık 130°C'de oluştuğu ve ikinci pikin ise yaklaşık 370°C'de oluştuğu belirlenmiştir. Altı farklı ışınlama süresinde de piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.27. Çal 305 nolu örneğinin büyütme eğrisi.

Çal 305 nolu örneğe ait doz cevap eğrisinin dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesi için en uygun pikin yüksek sıcaklık piki olması nedeniyle 270°C ile 410°C arasındaki eğrinin altında kalan alanlardan yararlanılarak Şekil 4.27.'deki büyütme eğrisi çizilmiştir. Şekil 4.27.'deki bu büyütme eğrisinin iyi tanımlanan bir denklemle ifade edilmesi mümkün olmadığı görülmektedir. Bu nedenle bu kalsit örneğinin UV radyasyonu için dozimetrik anlamda kullanılabilmesi mümkün değildir.

Çal 480 nolu örnek temizlendikten sonra farklı ışınlama sürelerinde 254 nm UV ışık kaynağına maruz bırakıldı. 1 dakikadan 40 dakikaya kadar olan ışınlama süreleri için ışıma eğrisinde düzenli bir doz artışının olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.28.'de verilen grafiğe göre 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlama sürelerinin tümünde özellikle düşük sıcaklık kısmında örneğin kendiliğinden sönümlendiği görülmektedir. 1 dakikalık ışınlamanın ardından ilk pikin oluştuğu görülmektedir. İlk pik yaklaşık 120°C'de ve ikinci pikin ise 340°C sıcaklıkta oluşmaktadır. Altı farklı ışınlama süresinde de pikin şiddetinin arttığı belirlendi.



Şekil 4.28. Çal 480 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.29. Çal 480 nolu örneğinin büyütme eğrisi.
Çal 480 nolu örneğe ait doz cevap eğrileri incelendiğinde dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesi için en uygun pikin yüksek sıcaklık piki olduğu dikkate alınarak, 270°C ile 400°C arasındaki eğrinin altında kalan alanlardan yararlanılarak Şekil 4.29.'daki büyütme eğrisi çizilmiştir. Şekil 4.29.'daki büyütme eğrisi incelendiğinde ilk 10 dakikaya kadar olan ışınlama dozları dozimetrik anlamda kullanılabileceği daha yüksek dozlarda örneğin dozimetrik amaçla kullanılmasının uygun olamayacağı kanısına varılmaktadır.

Çal 589 nolu kalsit örneğinin termal temizleme işlemlerinin ardından 1 ile 40 dakikalık farklı sürelerde 254 nm UV ışık kaynağına maruz bırakılmış ve ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Şekil 4.30.'da elde edilen ışıma eğrilerinin bulunduğu grafiğe göre 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık ışınlamaların tümünde örneğin oda sıcaklığında kendiliğinden sönümlendiği saptanmaktadır. 1 dakikalık ışınlamanın sonucunda ilk pikin belirginleştiği gözlenmektedir. İlk pik yaklaşık 105°C'de ve ikinci pik ise 325°C sıcaklıkta oluşmaktadır. Bu örnekte altı farklı ışınlama sürelerinde de pikin şiddetinin doza bağlı olarak arttığını gözlenmektedir.



Şekil 4.30. Çal 589 nolu örneğin farklı sürelerde 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.

Çal 589 nolu örneğe ait doz cevap eğrisinin dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesi için en uygun pikin yüksek sıcaklık piki olması sebebiyle 250°C ile 360°C arasındaki eğrinin altında kalan alanlardan yararlanılarak şekil 4.31.'deki büyütme eğrisi çizilmiştir. Bu büyütme eğrisinde örneğin 2 dakikaya kadar olan süreler için lineer, 2-20 dakikalık sürelerde lineer altı ve 20 dakikadan sonra ise lineer üstü bir davranış sergilediği belirlenmiştir. Çizilen bu büyütme eğrisi Çal 589 nolu örneğimizin dozimetrik bir malzeme olarak kullanılabilmesinin mümkün olamayacağını göstermektedir.



Şekil 4.31. Çal 589 nolu örneğinin büyütme eğrisi.

4.2.5. Kalsit Örneklerinin Sönümleme Ölçümleri

Celal Bayar Üniversitesi'nde Fizik Bölümü laboratuvarlarında Harshaw 3500 TL okuyucuyla kalsit örnekleri 50°C-450°C kadar ve ısıtma hızı 5°C.s⁻¹'de olarak ayarlanarak hem temizleme hem de ışıma ölçüm işlemleri yapılmıştır. Örnekler 10 dakika 254 nm dalga boylu UV'ye maruz bırakıldıktan sonra TL okuyucuya konulan örnekler karanlıkta farklı bekleme sürelerinin ardından TL ışıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.32. Çal 56 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri.

Çal 56 nolu kalsit örneği 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakıldıktan sonra beklemeden ve karanlıkta 10, 20, 40, 60 ve 120 dakikalık bekleme sürelerinden sonra ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Şekil 4.32.'de verilen grafiğe göre bekleme yapılmadan ölçülen ve siyah ile gösterilen TL ışıma eğrisinde kendiliğinden sönümleme olduğu ve 110°C'de bir pik verdiği saptanmıştır. Örnek, 10 dakika 254 nm UV'ye maruz bırakıldıktan sonra 10, 20, 40, 60 ve 120 dakikalık bekleme sürelerindeki ışıma eğrilerinin düzenli olduğu ve örneğin kendiliğinden sönümlendiği gözlenmektedir. Yaklaşık 156°C'de ilk pik oluştuğu ve ikinci pikin ilk pike göre daha düzensiz olduğu görülmektedir. Bu düzensizliklerin örneğimizin doğal olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Örnekteki ikinci pik yaklaşık 352°C sıcaklıkta meydana gelmektedir. Beş farklı bekleme süresinde de pikin şiddetinin zamanla azaldığı söylenebilmektedir.



Şekil 4.33. Çal 71 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri.

Çal 71 nolu kalsit örneği doğal dozdan kurtarmak için termal temizleme işlemine tabi tutulmasının ardından 10 dakika boyunca 254 nm UV ışık kaynağıyla ışınlanarak hiç bekleme yapmadan siyah renkte gördüğümüz ışıma eğrisi elde edildi. Bundan sonra örnek her bir ölçüm öncesi 10 dakika boyunca 254 nm UV ışık kaynağıyla ışınladıktan sonra karanlıkta 10, 20, 40, 60 ve 120 dakikalık beklemelerin ardından TL okuyucuyla ışıma eğrileri ölçülmüştür. Elde edilen ışıma sonuçları Şekil 4.33.'de görülmektedir. Çal 71 nolu kalsit örneği, 10, 20, 40, 60 ve 120 dakika bekleme sürelerinin sonunda elde edilen ışıma sonuçlarında örneğin ilk pikinin yaklaşık 140°C'de oluştuğu, beklemeler yapılarak ölçüldüğünde TL şiddetinde azalmaların olduğu gözlenmekte ve bu beklenilen bir durumdur. Beklemeden ölçülen örnekte ve 20, 40, 60 ve 120 dakika beklemelerde üçüncü bir pik meydana gelmektedir. Örnekten elde edilen TL ışıma eğrilerinin ikinci piki yaklaşık 320°C'de ve üçüncü piki ise yaklaşık 410°C'de oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 4.34. Çal 305 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri.

Çal 305 nolu örneği termal temizleme işlemlerinin ardından 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına 10 dakika boyunca maruz bırakıldıktan sonra Şekil 4.34.'deki grafik elde edildi. Bekleme yapılmadan ölçüm sonucunda oluşan siyah TL ışıma eğrisinin 129°C'de bir pik verdiği gözlenmektedir. Aynı zamanda 10 ve 40 dakikalık bekleme sürelerinde de ilk pikin yerinde yüksek sıcaklığa doğru bir kaymanın oluştuğu görülmektedir. 20, 60 ve 120 dakikalık bekleme sürelerinden piklerin şiddetleri zamana bağlı olarak azaldığı saptanmaktadır. Beklemeden ve 10 dakikalık bekleme sürelerinden sonra ikinci pik ise yaklaşık 365°C'de oluşmaktadır. 20, 40, 60 ve 120 dakikalık bekleme sürelerinde ikinci bir pik gözlenmemektedir. Örnek için bekleme yapmadan ve beş farklı bekleme sürelerinde pikin şiddetinin zamana bağlı olarak azaldığı saptanmaktadır.

Çal 480 nolu örnek, ilk olarak termal temizleme işlemine tabi tutulmuş, ardından 10 dakika boyunca 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağına maruz bırakıldıktan sonra bekleme yapmadan ölçüm yapılmıştır. Şekil 4.35.'deki siyah renkte görülen ışıma eğrisini bu ölçüm sonucunda elde edilmiştir. Bu işlemlerden sonra aynı örneğin 10 dakika boyunca 254 nm

dalga boylu UV ışık kaynağıyla ışınladıktan sonra 10, 20, 40, 60 ve 120 dakika bekleme süreleriyle de TL ışıma ölçümleri alınarak sönümlenmeleri incelenmiştir. Bekleme yapmadan elde edilen TL eğrisi oda sıcaklığında 120°C'de ve yaklaşık 350°C'de iki pikten oluştuğu görülmüştür. 10, 20, 40, 60 ve 120 dakika bekleme sürelerinin sonunda TL okuyucu cihazla ölçülen örneğin ise ilk piki yaklaşık 145°C'de oluşmaktadır. Beklemeden, 10, 20, 40 ve 60 dakikalık bekleme sürelerinde oluşan ikinci pik 350°C'de görülmekte ve 120 dakikalık bekleme süresinde ise ikinci bir pik gözlenememektedir. Sönümlenme nedeniyle ilk pikte kayma gözlemlenirken ikinci pikin yerinin daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu örnekte farklı olarak beklemeden ölçümdeki ikinci pikin şiddetinin 10 dakikalık bekleme ile ölçülen ışıma eğrisindeki aynı pikin şiddetinden daha düşük olmasıdır.



Şekil 4.35. Çal 480 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri.

Çal 589 nolu örneğe termal temizleme işlemi yapılmasının ardından 10 dakika boyunca 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağıyla ışınlanmasıyla hiç bekleme yapmadan TL ışıma eğrisi elde edilmiştir. Örnek tekrar termal temizleme işlemine tabi tutulduktan sonra yine 10 dakika boyunca 254 nm dalga boylu UV ışık kaynağıyla ışınladı ve 10 dakika bekleme sonucunda TL okuyucuyla mavi renkte olan ışıma eğrisinin oluştuğu gözlenmektedir. Bu işlemler 20, 40, 60 ve 120 dakika bekleme süreleri için tekrarlanmıştır. Bekleme yapmadan elde edilen siyah ışıma eğrisinin ilk piki 95°C'de oluşmaktadır. Örnek, 10, 20, 40 ve 60 dakika bekleme sürelerinin ardından ilk piklerinde zamana bağlı olarak azalmalar meydana gelmektedir. 120 dakikalık beklemede ilk pikin şiddeti az da olsa gözlenmektedir. Beklemeden, 10, 20, 40 ve 60 dakikalık beklemenin ardından oluşan ikinci pikler yaklaşık 330°C'de oluşmaktadır. Sönümleme yapmamızdaki temel amacın bekleme sürelerine bağlı olarak piklerdeki azalmaların gözlenebilmesidir. Fakat doğal bir örnek olduğundan dolayı örnek düzensiz bir şekilde sönümlemeler gerçekleşmektedir. 120 dakikalık bekleme süresinden sonra pik gözlenememektedir.



Şekil 4.36. Çal 589 nolu örneğin 10 dakika 254 nm UV ışığa maruz bırakılmasının ardından, beklemeden ve farklı bekletme sürelerinden sonra elde edilen ışıma eğrileri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle birlikte çevremizde yapay ve doğal radyasyon kaynaklarının çoğalmasıyla çevresel ve kişisel doz ölçümünün önemi artmaktadır. Bu nedenle doz ölçümüne yönelik olarak kullanımı gün geçtikçe artmakta olan termolüminesans dozimetrelere yönelik çalışmalara olan ilgi uluslararası düzeyde olduğu gibi ülkemizde hız kazanmıştır. Bu Çalışmada, Trabzon ilinin Düzköy ilçesine bağlı olan Çal mağarasından toplanan doğal kalsit minerallerinin termolüminesans özellikleri incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak mağaranın jeolojik yapısı, oluşumu ve kalsit örneklerinin alınacağı noktalar belirlenmiş ve belirlenen noktalardan toplanan yan kayaç ve sarkıt formundaki mineraller öğütülerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Minerallerin Xışını kırınımı analizleri yapılarak morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Mağaranın zemininden alınan Çal 56 nolu örneğin XRD analizi incelendiğinde saf kalsite yakın olduğu, ayrıca içeriğinde az miktar dolomit ve aragonit bulunduğu belirlenmiştir. Yan kayaçtan alınan Çal 71 nolu örneğin kalsit pikleri çok belirgin olmasına rağmen az miktarda da olsa götit piklerinin olduğu görülmüştür. Sarkıttan alınan Çal 305 nolu örneğin saf kalsitten oluştuğu ve içeriğinde az miktarda da olsa demir bulunduğu bunun yanı sıra içeriğindeki demirden kaynaklı götit pikinin bulunduğu saptanmıştır. Sarkıttan alınan Çal 480 nolu örneğin ve yan kayaçtan alınan Çal 589 nolu örneğin XRD analizlerinde saf kalsitten oluştuğu ve eser miktarda demir olduğundan dolayı götit pikine sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmanın en önemli amaçlarından biri Çal mağarasından alınan doğal kalsit minerallerinin dozimetrik malzeme olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaçla X -ışını, beta radyasyonu ve UV radyasyonuna maruz bırakılan kalsit örneklerinin termolüminesans cevapları incelenmiştir.

Termolüminesans ile ilgili yapılan bu çalışmada, ilk olarak beta radyasyonuna maruz bırakılan kalsit örneklerinin termolüminesans ışıma eğrilerinin ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm esnasında tüm kalsit örnekleri ilk olarak termal temizleme işlemine tabii tutulmuş ve ardından ⁹⁰Sr beta radyasyon kaynağıyla 10 dakika boyunca ışınlanarak termolüminesans eğrileri kaydedilmiştir. Çal 56 nolu örneğin ışıma eğrisi incelendiğinde yaklaşık 150°C'de yüksek şiddete ve 320°C'de düşük şiddete sahip iki ışıma pikine, Çal 71 nolu örneğin 142°C'de düşük TL şiddetine sahip bir ışıma pikine, Çal 305 nolu örneğin 178°C'de bir ışıma pikine, Çal 480 nolu örneğin yaklaşık 140°C'de ışıma pikine ve Çal 589 nolu

örneğin ise yaklaşık 135°C'de bir ışıma pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Örneklerin beta radyasyonuna verdikleri sinyallerin düşük olduğu görülmüştür. Bu örneklerle ilgili olarak beta radyasyonuna verdikleri TL cevaplarının incelenmesi sonucunda daha yüksek dozlara çıkılması ve ölçümlerin yüksek beta dozuna bırakılarak tekrar edilmesi gerektiği önerilebilir.

Kalsit örneklerinin X-ışınına maruz bırakılarak termolüminesans cevaplarının incelenmesi için yapılan çalışmada tüm örnekler 10 dakika boyunca X-ışınına maruz bırakıldıktan sonra Çal 56 nolu örneğin ışıma eğrisinde yaklaşık 135°C'de ve 290°C'de iki pike, Çal 71 nolu örneğin yaklaşık 125°C yüksek şiddette ve 225°C ve 295°C'de düşük şiddette olmak üzere üç pike, Çal 305 nolu örneğin yaklaşık 140°C'de ve 320°C'de iki tane pike, Çal 480 nolu örneğin zayıf olmakla birlikte yaklaşık 130°C'de bir ışıma pikine ve Çal 589 nolu kalsit örneğin yaklaşık 135°C, 275°C ve 380°C'de olmak üzere üç tane ışıma pikine sahip olduğu görülmüştür. Bu kalsit örneklerinin içinde Çal 480 nolu örneğin X-ışınına duyarlılığın düşük olduğu görülmüştür. Diğer kalsit örneklerinin dozimetrik amaçla kullanılması için en uygun piklerinin yüksek sıcaklık pikleri olabileceği düşünülmektedir.

Örneklerin UV radyasyonuna verdikleri cevapların incelenmesi aşamasında hem 254 nm hem de 302 nm dalga boyuna sahip UV radyasyonuna maruz bırakılmışlardır. 302 nm dalga boyuna verdikleri TL cevaplarının verimli olmaması nedeniyle 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna verdikleri termolüminesans cevaplarına ağırlık verilmiştir. Kalsit örneklerinin 254 nm UV ışık kaynağına 10 dakika süresince maruz bırakıldıktan sonra TL okuyucuyla elde edilen ışıma eğrilerinde Çal 56 nolu örneğin ışıma eğrisinin yaklaşık 110°C ve 340°C'de iki pikten, Çal 71 nolu örneğin yaklaşık 105°C, 330°C ve 420°C'de üç pikten, Çal 305 nolu örneğin ışıma eğrisinin 130°C ve 370°C'de iki pikten, Çal 480 örneğin yaklaşık 120°C ve 345°C'de de iki pikten ve Çal 589 nolu kalsit örneğinin ışıma eğrisinin yaklaşık 105°C ve 330°C'de iki pikten oluştuğu bulunmuştur. Bu örnekler ait doz cevap ölçümlerine yönelik olarak tüm örneklerin 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerde ışınlamaların ardından ayrı ayrı ışıma ölçümlerinin alınmasının sonucunda yüksek sıcaklık piklerine ait büyütme eğrileri çizilmiştir. Çal 56, Çal 71, Çal 480 ve Çal 589 nolu örneklerin ilk 10 dakikaya kadar lineer bir doz cevabı olduğu 10 dakikadan sonra ise örneğin doz cevabının lineer altı davranış sergilediği belirlenmiştir. Bu örneklerin bu doz aralığında doz ölçümünde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Çal 305 nolu örneğin ise doz cevap eğrisinde düzensizlik olduğu, bu nedenle dozimetrik amaçla kullanılmasının mümkün olmadığı belirlenmiştir.

Kalsit örneklerinin 10 dakika 254 nm UV radyasyonuna bırakılmasının ardından ayrı ayrı beklemeden, 10, 20, 40, 60, 120 dakikalık beklemelerin ardından alınan ışıma ölçümleri ile örneklere ait sönümleme karakteristikleri araştırılmış Çal 56 nolu örneğin dozimetrik çalışmalarda kullanılmasına uygun olan yüksek sıcaklık pikinin 120 dakikalık beklemenin ardından yaklaşık %60 sinyali azalırken diğer örneklerin tamamında yüksek sıcaklık piklerinin neredeyse tamamen sönümlendikleri gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında Çal Mağarası'ndan alınan doğal kalsit minerallerinin morfolojik ve lüminesans karakterizasyonu incelenmiştir. Doğal kalsitin farklı ışınlama süreleri, farklı sönümleme zamanları, farklı dalga boylarında ışınlama ve farklı ışınlama kaynakları kullanılarak termolüminesans özellikleri incelenmiştir. Çal Mağarası'ndan alınan doğal kalsit minerallerinin UV, beta ve X-ışınıyla doz ölçümü için kullanılabilirliğine yönelik yapılan bu çalışmalar bu bölgeye ait olan kalsitlerle yapılan ilk termolüminesans çalışması olması nedeniyle öncü bir araştırma olmuştur.

Bu çalışma ile Çal Mağarası'ndan toplanan kalsit minerallerinin farklı radyasyon kaynaklarına tabi tutulduğundan termolüminesans özellik göstermeleri nedeniyle çevresel doz ölçümünde ve tarihleme çalışmalarında kullanılabilirliğinin olabileceği düşünülmektedir.

Beta radyasyonuna maruz bırakılan kalsit örneklerinin radyasyona karşı verdikleri TL cevaplarının incelenmesi sonucunda daha yüksek dozlara çıkılması ve kalsit örneklerinin yüksek beta dozunda tekrar edilmesi önerilir. Bu çalışmada, kullanılan kalsit örneklerinin kinetik parametreleri hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında, Çal mağarasından toplanan örnekler UV, Beta ve X ışınına maruz bırakıldılar. Örnekler, gama ışınlarına da maruz bırakılarak TL özellikleri tekrar incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-Razek, Y. A., 2016. Thermoluminescence Dosimetry Using Natural Calcite, <u>Journal</u> of Taibah University for Science, 10, 286–295.
- Aitken M.J., 1985. Thermoluminescence Dating, Academic Press, London.
- Ayvacıklı M., 2011. Nadir Toprak Elementleri ile Katkılandırılmış Seramik Fosforların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Becquerel, H., 1885. Relation Entre l'absorption de la Lumiere et l'Emission de la Phosphorescence Dans les Composes d'Uranium. Coptes Rendus Hepdomadaires des Seances de l', <u>Academie des Siciences de Paris</u>, 101, 1252-1256.
- Blasse.G., ve Grabmair, B.C., 1994. Luminescent Materials, Springer-Verlag.
- Bos, A.J.J. ve Dielhof, J.B., 1991. The Analysis of Thermoluminescent Glow Peaks in CaF₂:Tm (TLD-300), <u>Radiat.Prot. Dosim.</u>, 36, 231-239.
- Braunlich, P., 1967. Thermally Stimulated Relaxation in Solids, J. Appl. Phys., 38, 1221.
- Chen, R. ve McKeever, S.W.S., 1997. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore.
- Chithambo, M.L., Pagonis, V. ve Ogundare, F.O., 2014. Spectral And Kinetic Analysis Of Thermoluminescence From Manganiferous Carbonatite, <u>Journal of Luminescence</u>, 145, 180–187.
- Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M.-H., Garcia, A. ve Le Mercier, T., 2005. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺, <u>Chem.</u> <u>Mater.</u>, 17 - 15, 3904–3912.
- Dubey, V., Kaur J., Suryanarayana N.S. ve Murthy, K.V.R., 2013. Thermoluminescence And Chemical Characterization of Natural Calcite Collected From Kodwa Mines, <u>Res Chem Intermed</u>, 39, 3689–3697.

- Garcia-Guinea, J., Correcher, V., Benavente, D. ve Sanchez-Moral, S., 2015. Composition, Luminescence, and Color of a Natural Blue Calcium Carbonate from Madagascar, <u>Spectroscopy Letters</u>, 48, 107–111.
- Garlick, G.F.J. ve Gibson, A.F., 1948. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors, <u>Proceedings of the Physical Society</u>, 60, 547-590.
- Harvey, E.N., 2005. A History of Luminescence-From the Earliest Times Until 1900, First Edition, Dover Phoenix Editions, USA.
- Kalita, J.M. ve Wary G., 2015. Thermal Quenching in Calcite and Evaluation of Quenching Parameters from Composite Glow Curve by A Computerized Resolved Peak Technique, Journal of Luminescence, 160, 134–137.
- Katsumata, T., Sasajima, K., Nabae, T., Komuro, S. ve Morikawa, T., 1998. Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors, J. Am. Ceram. Soc., 81, 2, 413–416.
- Keleş, N., 2005. Minerallerin Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Keskin, İ.Ç., 2012. Kemererit'in Karakterizasyonu ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- May, C.E. ve Partridge, C.A., 1964. Thermoluminescent Kinetics of Alpha;-İrradiated Alkali Halides, J. Chem. Phys., 40,5, 1401-1409.
- Mckeever, S.W.S., Moscovitch, M. ve Townsend, P.D., 1995. Thermoluminecence Dosimetry Materials: Properties and Uses, Nuclear Technology Publishing.
- McKeever, S.W.S., 1995. Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, London.
- Ponnusamy, V., Ramasamy, V., Jose, M.T. ve Anandalakshmi, K., 2012. Effect of Annealing on Natural Calcitic Crystals-A Thermostimulated Luminescence (TSL) Study, Journal of Luminescence, 132, 1063–1075.
- Randall, E.A. ve Wilkins, M.H.F., 1945. Phosphorescence ve Electron Traps: I. The Study Of Trap Distributions, <u>Proc. R. Soc. London Ser. A</u>, 184, 366–389.
- Ronda, C., 2008. Luminescence From Theory to Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- Soliman C. ve Salama E., 2009. Investigation on the Suitability of Natural Sandstone as A Gamma Dosimetre, <u>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</u>, 267, 3323–3327.
- Toktamiş, H., Toktamiş, D. ve Yazici, A.N., 2014. Thermoluminescence Studies of Calcite Extracted from Natural Sand Used in Making Roasted Chickpea, <u>Journal of Luminescence</u>, 153, 375–381.
- URL-1, https://www.google.com.tr/maps/place/D%C3%BCzk%C3%B6y%2FTrabzon/ @40.8604322,39.6118353,10.75z/data=!4m5!3m4!1s0x40645d9f0b24179f:0x 3223acd8ad8277d!8m2!3d40.8273571!4d39.3699641, 8 Eylül 2017.
- URL-2, http://www.milliyet.com.tr/yer-altindaki-sakli-cennet--cal-pembenar-detayseyahat tatil-1821831/, 21 Haziran 2017.
- URL-3, http://www.trabzonkulturturizm.gov.tr/TR,57786/tarihce.html, 22 Haziran 2017.
- URL-4, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/2de1beec7c6f76_ek.pdf, 22 Haziran 2017.
- URL-5, http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi, 22 Haziran 2017.
- URL-6, https://uvp.com/3uvlamps.html, 18 Şubat 2018.
- Yildirim, R.G., Kafadar, V.E., Yazici, A.N. ve Gün E., 2012. The Analysis of Thermoluminescent Glow Peaks of Natural Calcite After Beta Irradiation, <u>Radiation Protection Dosimetry</u>, 151,3, 397–402.
- Wiedemann E., and Schmidt G.C., 1895. Ueber Luminescenz, <u>Ann. Phys. Chem. Neue</u> <u>Folge</u>, 54, 604.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzincan ilinde doğdu. 1992 tarihinde meydana gelen Erzincan depreminden dolayı İzmir'e taşındı. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmir'de tamamladı. 2008-2012 yılları arasında Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü sınıf ikincisi olarak bitirdi. 2012-2013 tarihinde Necla Tevfik Karadavut Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi'nde Fizik Öğretmeni ve Ufuk Ortaokulu'nda Fen ve Teknoloji Öğretmeni olarak görev aldı. 2013 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Volkan DAŞTAN bekar olup iyi derecede İngilizce bilmektedir.