

Proje No: 103I048 (MAG-I684/PIA)

**Tarihi mermerlerin korunmasında
biyomineralleştirme ve nanotaneler teknolojilerini
kullanarak yeni metotlar geliştirme / Development of
biomineralization-nanoparticles treatments for
historic marble conservation.**

Prof.Dr. Emine N. Caner -Saltık

Proje yürütücüsü

MAYIS 2007
ANKARA

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 103I048 (MAG-I684/PIA)
Proje Başlığı: Tarihi mermerlerin korunmasında biyomineralleştirme ve nanotaneler teknolojilerini kullanarak yeni metotlar geliştirme / Development of biomineralization-nanoparticles treatments for historic marble conservation.
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Emine N. Caner Saltık, Genevieve Orial, Jean Didier Mertz, Şahinde Demirci , Paulette Hugon, K. Göze Akoğlu, Evin Caner
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Malzeme Koruma Laboratuvarı- Fransa Tarihi Anıtları Araştırma Laboratuvarı
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:
Öz (en çok 70 kelime) Mermer tarihi yapılarda çok yaygın kullanılmış olan bir yapı taşıdır. Bugün arkeolojik alanlarda ve tarihi anıtlarda açık hava şartlarında bulunan mermerlerin bir çok bozulma sorunu vardır. Örneğin hava kirliliğinden çok etkilenmiş olan Ankara Augustus Tapınağı mermerlerindeki bozulmalar, yüzey kabuk oluşumu, ufalanma ve yüzeyden parçaların kopması şeklinde görsel olarak da izlenmektedir. Bu çalışmada açık hava şartlarında çeşitli bozulma sorunları olan mermerleri korumada daha etkili yeni metotlar geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu araştırmanın tarihi mermerlerin bakım ve korunmasında olduğu kadar taş yapı yüzeylerinin bakım ve korunmasında, bugünkü mermer sanayiinde, yeni teknolojilerin geliştirilmesinde yeni malzeme üretiminde katkıları olacağı düşünülmektedir.
Anahtar Kelimeler: nano taneler, biyomineralleştirme, mermer bozulması, dayanıklılık, mikrobiyolojik bozulma, koruma
Projeden Yapılan Yayınlar: Caner-Saltık, E.N., Orial, G., Mertz, J., Demirci Ş., Hugon, P., Akoğlu, K.G. and Caner E., 2006, Characteristics of Deteriorated Surface Layers of Some Marbles in Comparison to Their Less Deteriorated Interiors, 8th Association for the Study of Marble and Other Stones used In Antiquity (ASMOSIA) Symposium Proceedings 12-18 June, Aix-en Provence, France. (Extended abstract) Caner-Saltık, E.N., Orial, G., Mertz, J., Demirci Ş., Hugon, P., Akoğlu, K.G. and Caner E., 2007, Improvements In The Decayed Microstructure Of Marble By Treatments With Nano Dispersive Solutions, 7 th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, June 6-9 2007, Orleans-France (yayınlanmakta)

ÖZET

Anıtların ve arkeolojik alanların atmosferik koşullara açık olan taşları, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişimlere uğramaktadırlar. Zaman içinde bu değişimler, taşın mikroyapısında yüzeiden içeriye doğru ilerleyen bozulmalara neden olmakta ve oluşan önemli değişiklikler, toplam gözenekliliğın artması, mekanik özelliklerin azalması, kimyasal bileşim değişimleri ve diğerleri olarak izlenmektedir. Tarihi taşlardaki bozulma değişimleri, görsel olarak da izlenmektedir. Bunlar, renk değişimleri, birikimler, pul ve kabuk oluşumu şeklinde ayrılmalar ve kayıplar, çatlaklar, toz, taneler, ve/veya parça şeklinde kopmalar gibi malzeme kayıpları olabilir.

Korumanın uzun dönemde başarısını sağlamak için, tarihi taşların koruma müdahaleleri görmüş kısımlarının özgün taşla fiziksel, mekanik ve kimyasal uyumunun sağlanmasına çalışılmaktadır. Zayıflamış taşı sağlamlaştırma çalışmalarında uyumluluk, en iyi şekliyle, taş benzer yapıyı tekrar oluşturarak sağlanabilir.

Bu çalışmanın amacı, bozulmuş arkeolojik mermerleri nano taneli çözeltilerle benzer mikro yapı oluşturarak sağlamlaştırma yöntemleri geliştirmektir. Sağlamlaştırma işlemleri, çeşitli nano taneli kalsiyum hidroksit çözeltileri, çeşitli kolloidal silika çözeltileri kullanılarak ve biyomineralleştirme deneyleri ile çalışılmıştır.

Sağlamlaştırma işlemi görmüş örnekler, kalın kesitlerin SEM-EDX analizleri, ince kesitlerin optik mikroskop analizleri, ve toz örneklerin XRD ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. Analiz sonuçları işlem görmemiş örneklerle karşılaştırılmıştır.

Sonuçların başarılı olduğu görülmüştür. Bunlara ek olarak sağlamlaştırmanın uyumluluğunun ve dayanıklılığının uzun zaman için değerlendirilmesinde dilatasyon özelliklerinin taşıdığı önem, örneklerin ısı ve bağıl nem değişimleri sırasındaki dilatasyon özellikleri takip edilerek tartışılmıştır.

ABSTRACT

An exposed stone either in an archaeological site or on a monument is subject to weathering by physical, chemical and biological processes. In time, those weathering processes cause considerable changes in microstructure of stone, such as increase in porosity, decrease in mechanical properties, quite a number of changes in chemical composition etc. starting from exterior surfaces towards interiors of the stone. Those changes are also visible by change in color, detachments as scales and flakes, crack formation, material loss as powdering, granular disintegration, outbursts etc.

Physical, mechanical and chemical compatibility with the original stone is a requirement for the conservation treatments of historic stones. During the consolidation treatments of the weak stone, compatibility can best be achieved by producing a similar structure to the original stone.

The aim of this study is to develop procedures for the consolidation of deteriorated marbles by forming similar microstructure network in them. Consolidation treatments with nanodispersive calcium hydroxide solutions, colloidal silica solutions and biomineralization have been studied. The treated samples were examined by SEM-EDX analyses of cross sections, by the analyses of thin sections with optical microscopy and by the analyses of powdered samples with XRD and FTIR. The results were compared with the untreated marble samples. The treatments were found to be successful. Compatibility and durability assessment of the consolidation treatments were further discussed including the results of the preliminary studies on the kinetic follow up of the hygric and thermal dilatation properties.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	2
TABLO LİSTESİ	4
GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER	5
GEREÇ VE YÖNTEM.....	6
BULGULAR.....	7
I. Augustus tapınağındaki bozulmaların görsel analizi ve haritalandırılması, tipik bozulmalardan örnekler alınması	7
II. Bozulmaların mermerin mikroyapısında oluşturduğu değişmelerin tespit edilmesi:	8
II. a) Kalın kesitlerin SEM-EDX analizleri, ince kesit analizleri, kantitatif görüntü analizleri	9
III. Koruma işlemlerinin uygulanacağı yıpratılmış mermerlerin hazırlanması ve sağlamaştırma öncesi analizleri.....	15
III. a) Sağlamaştırma öncesi mikroyapı özellikleri (SEM-EDX ve ince kesit analizleri):	15
III. b) Yıpratılmış örneklerin sağlamaştırma öncesi renk özellikleri:	17
III. c) Yıpratılmış örneklerin sağlamaştırma öncesi dilatasyon özellikleri:	18
III. d) Yıpratılmış örneklerin sağlamaştırma öncesi gözeneklilik ve ultrasonik hız değerleri:.....	20
IV. Belirlenen bozulmuşluk durumlarına göre etkili sağlamaştırma yöntemlerinin tasarlanıp uygulanması, uyumluluk ve dayanıklılık özelliklerinin değerlendirmesi:	21
IV. a) Kolloidal Ca(OH) ₂ Çözeltileri ile Sağlamaştırma	21
IV b) Sağlamaştırılmış örneklerde mikroyapı incelenmesi.....	22
IV c) Amorf silica kolloidal çözeltisi (Syton X30) ve elastik özelliklere sahip silisik asit esterleri(Funcosil KSE 500 STE) ile sağlamaştırma:.....	27
IV d) Biyomineralleştirme ile sağlamaştırma çalışmaları.....	29
TARTIŞMA VE SONUÇ:.....	30

FRANSIZ ARAŞTIRICILARLA İŞBİRLİĞİ:.....	31
KAYNAKLAR:	32

ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL 1. Grek harfleriyle yazılmış metnin bulunduğu güneydoğu duvarı yüzeylerinde malzeme ayrılmaları	7
ŞEKİL 2. Latince harflerle yazılmış metnin bulunduğu güneydoğu duvarı sağ iç yüzeyinde malzeme ayrılmaları	8
ŞEKİL 3. Naosun dış ve iç yüzeylerindeki malzeme ayrılmaları.	8
ŞEKİL 4. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuğun kalın kesitinin SEM görüntüsü.	10
ŞEKİL 5. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuktan kalın kesitte dış yüzeyden içeriye doğru SEM görüntüsü ve noktasal element analizleri	11
ŞEKİL 6. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuk kesitinin iç kısmından SEM görüntüsü ve noktasal element analizleri.	12
ŞEKİL 7. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuğun (AUG4A) kalın kesitinin dış yüzey bölgesinin SEM görüntüsü ve element dağılımı haritaları. a. Kalın kesitin SEM görüntüsü, b. Aynı görüntünün alüminyum haritası, c. silisyum haritası, d. kalsiyum haritası, e. fosfor haritası, f. kükürt haritası.....	13
ŞEKİL 8. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuğun (AUG4A) kalın kesitinde iç yüzeye yakın bölgenin SEM görüntüsü ve element dağılımı haritaları. a. SEM görüntüsü, b. kalsiyum haritası, c. silisyum haritası, d. magnezyum haritası, e. fosfor haritası, f. kükürt haritası	14
ŞEKİL 10. (a) Milas taş ocağından alınan taze mermer örneğinin (1.6 W) ince kesit görüntüsü (çift nikol, 4X, fotoğrafın uzun kenarı 3.5mm'dir). (b) 1.6 W örneğinden başka bir görünüm ve kapanım şeklinde gözlenen opak mineral (çift nikol, 40X, fotoğrafın uzun kenarı 0.35 mm'dir).16	
ŞEKİL 11. İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) yıpratılma sonrası mikroyapısının SEM görüntüsü.	16

ŞEKİL 12. İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) yıpratılma sonrası ince kesit görüntüsü (çift nikol, 2.5X, fotoğrafın uzun kenarı 5.5mm'dir).	16
ŞEKİL 17. (a)Yıpratılmış ve Ca (OH) ₂ 'in etil alkol içerisindeki kolloidal çözeltisiyle muamele edilmiş İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.5 G) (a) üstten görünüşü (b) ince kesitinin görüntüsü (Çift nikol 2.5X) (b) Taneler arasında mikritik kalsit çökmesi (Çift Nikol 40X).....	23
ŞEKİL 18. Yıpratılmış ve Ca (OH) ₂ 'in etil alkol içerisindeki kolloidal çözeltisiyle muamele edilmiş İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) SEM görüntüsü. .	24
ŞEKİL 19. Augustus Tapınağı örneğinin (AUG15T), Ca(OH) ₂ 'in etil alkoldeki kolloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden sonraki SEM görünümü ve noktasal EDX analizleri	25
ŞEKİL 20. Auğustus tapınağından yüzeyden kopan kabuğun (AUG15T), Ca(OH) ₂ 'in etil alkoldeki kolloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden sonraki ince kesit görüntüleri. İri kristaller arasındaki boşlukların yer yer yeni oluşan mikritik kalsitle dolduğu gözlenmektedir (a). Ayrılan kalsit kristalleri yeni oluşan mikritik kalsitle birbirine bağlanmaktadır (b). 10 µm boyundaki ayrılmaların içinde mikritik kalsit kümeleri ile bağlanma izlenmektedir (c).	26
ŞEKİL 21. Örneklerin Ca(OH) ₂ 'in etil alkoldeki kolloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden önce ve sonraki ultrasonik hızları.....	27
ŞEKİL 22. (a) Funcosil KSE 500 STE ile mumele edilmiş mermer tanelerinin (tuz kristallenme döngüleriyle uflanmış) stereomikroskop görüntüsü; (b) Syton X30 ile muamele edilmiş mermer tanelerinin (tuz kristallenme döngüleriyle ufalanmış) stereomikroskop görüntüsü.....	28
ŞEKİL 23. (a) Funcosil KSE 500 STE ile muamele edilmiş mermer tanelerinin (tuz kristallenme döngüleriyle uflanmış) ince kesit görüntüleri (a) çift nikolle alınan görüntü, (b) aynı bölgenin tek nikolle alınan görüntüsü.	28
ŞEKİL 24. Örneklerin Amorf silica kolloidal çözeltisi (Syton X30 ve elastik özelliklere sahip silisik asit esterleri (Funcosil KSE 500 STE) çözeltileri ile muamele edilmesinden önce ve sonraki ultrasonik hızları.	29
ŞEKİL 25. AUG0BIS kodlu mermer yüzeyinde bakteriler ve besin solüsyonu uygulamasından sonra, iri kalsit taneleri üzerinde ve arasında biyomineralleşmeyle oluşan kalsit taneleri (stereomikroskop görüntüsü 100X).....	30

TABLO LİSTESİ

TABLO 1. Örneklerin tanımı.....	9
TABLO 2. 33. tuz kristallendirme döngüsü ile yıpratılmış, 33-6/1 kodlu örneğin 6 farklı noktasından (a, b, c, d, e, f) alınan CIELAB değerleri.....	17
TABLO 3. İasos- Milas arkeolojik alanından alınan etüdlük mermer örneklerinde yıpratılmadan ve 15 tuz kristallendirme döngüsü ile yıpratılmış durumlarda renk değerleri	18
TABLO 4. Yıpratılmış Milas taş ocağı mermerleri sağlamlaştırma işlemleri öncesi ultrasonik hız değerleri.....	21
TABLO 5. İasos arkeolojik alanından alınan etüdlük 1.6 nolu örneğinin yıpratılma işlemleri öncesi ve sonrasında ultrasonik hız (m/s) ve gözeneklilik değerleri.....	21

**TARİHİ MERMERLERİN KORUNMASINDA BİYOMİNERALLEŞTİRME VE
NANOTANELER TEKNOLOJİLERİNİ KULLANARAK YENİ METOTLAR
GELİŞTİRME - SONUÇ RAPORU**

GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER

Mermer, arkeolojik alanlarda ve tarihi anıtlarda yaygın olarak kullanılmış olan bir yapı taşıdır. Bu taşlar zaman içinde, açık hava koşullarında çeşitli bozulmalara uğramışlardır. Bozulmuş mermerlerde fiziksel ve mekanik özelliklerde değişimler, mikro yapı ve kimyasal bileşim değişimleri ortaya çıkmaktadır. Bu değişimler, Ankara Augustus Tapınağı'nda olduğu gibi, renk değişimleri ve yüzeylerde birikmeler, ince ve kalın kabuk oluşumu, ufalanma ve yüzeyden parçaların kopması vb. makro ölçekte de kendini göstermektedir. Dış yüzeyden iç kısımlara doğru ilerleyen bozulmanın durdurulması, bozulmakta olan kısımların kaybının önlenmesi ve onarımı için yeni yöntemlerin geliştirilmesine gerek vardır. Kullanılmakta olan koruma işlemlerinde zaman içinde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Koruma işleminin başarılı olması için koruma işlemi uygulamasından sonra mermer blokların işlem görmüş ve görmemiş kısımları arasında uyumluluk ve benzer dayanıklılık özelliklerinin sağlanması gerekmektedir (Sasse ve Snetlage, 1997; Wendler, 1997; Charola, 2000).

Projenin amacı; tarihi mermerlerin sağlamlaştırma işlemini, mermerlerin bozulmuşluk durumlarını değerlendirerek, ana bileşenlerindeki bazı kayıpları benzer kimyasal ve mineralojik yapı takviyesi ile gidermek, aynı zamanda bozulmuş, daha az bozulmuş veya bozulmamış kısımları birleştirerek uyumlu ve dayanıklı bir bütün oluşturmaktır.

Projede yapılan çalışmalar kapsamlı olarak Ankara Augustus tapınağı mermerleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bazı önemli anıtların mermerleri de ele alınmıştır, örneğin Iasos- Milas, Sard- Artemis gibi. Koruma denemeleri mermer yataklarından alınan yıpranmamış mermer örnekleri yıpratılarak yapılmıştır. Çünkü, koruma denemeleri için çok sayıda örnek üzerinde çalışılması gerekmekte, ancak, tarihi anıtlardan kısıtlı sayıda örnek alınabilmektedir.

Bu proje kapsamında açık hava koşullarında çeşitli bozulma sorunları olan tarihi mermer örneklerinde yapılan çalışmalar:

- Augustus tapınağındaki bozulmaların görsel analizi ve haritalandırılması, tipik bozulmalardan örnekler alınması,
- Bozulmaların mermerin mikro yapısında oluşturduğu değişimlerin tespit edilmesi,
- Belirlenen bozulmuşluk durumlarına göre etkili sağlamlaştırma yöntemlerinin tasarlanıp uygulanması,
- Iasos-Milas mermer yataklarından alınan benzer mermerlerin tuz kristallenme döngüleriyle yıpratılarak koruma denemeleri için kullanılması,
- Uygulanan sağlamlaştırma işlemlerinin atmosferik koşullarda uyumluluk ve dayanıklılık özelliklerini değerlendirme çalışmaları

kapsayan bölümlerini içermektedir.

GEREÇ VE YÖNTEM

Augustus tapınağındaki bozulmaların görsel analizi ve haritalandırılması dört ayrı kategoride, renk değişimleri ve birikmeler; malzeme ayrılmaları; çatlaklar; ve malzeme kayıpları olarak, anıtın her yüzeyi için ayrı ayrı yapılmıştır. Haritalandırılmalarda anıtın, ODTÜ Mimarlık Bölümü Fotogrametri Arşivinde bulunan ve Ş. Kılıç tarafından çizilmiş fotogrametrik belgeleri kullanılmıştır.

Yapılan bozulma haritalarına göre, bozulma çeşitlerini temsil eden örnekler alandan alınmıştır. Koruma denemeleri için çok sayıda örnek üzerinde çalışılması gerekmekte, ancak, tarihi anıtlardan kısıtlı sayıda örnek alınabilmektedir. Bu nedenle, taş koruma denemeleri, genellikle, mermer yataklarından alınan ve laboratuvarında tuz kristallenme döngüleri ile yıpratılmış örneklerde yapılmıştır.

Örneklerde sağlamlaştırma işlemlerinden önce ve sonra aşağıdaki analizler ve ölçümler yapılmıştır.

Fiziksel özelliklerin belirlenmesi ;

Birim hacim ağırlığı (Rilem,1980).

Gözeneklilik (Rilem,1980).

Su buharı geçirgenliği (Rilem,1980).

Genleşme ve büzülme değişimi (sıcaklık ve nem değişimine bağlı olarak, Fransa Tarihi Anıtlar Laboratuvarı, Mesurex Dilatometre Cihazı)

Renk değişimi analizleri (Konica Minolta Spektrofotometre CM-2600d)

Fizikomekanik özelliklerin belirlenmesi için;

Ultrasonik hız ölçümleri ve esneklik modülünün hesaplanması (Pundit Plus Ultrasonik Hız Ölçüm Cihazı)

Mineralojik ve petrografik analizler ve kompozisyon özelliklerinin belirlenmesi için;

XRD analizleri (Metalurji Mühendisliği Bölümü, Philips - PW 1352/20 X ışınları toz kırınım difraktometresi)

FTIR analizleri (Kimya Bölümü, Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi)

Optik mikroskopla ince kesitlerin incelenmesi (Minerolojik Analizler için Taş Kesme ve Parlatma Aletleri: Cutrock / Taş Kesme Aleti,, Diamant Boart / Taş İnceltme Aleti, Knuth rotor / Hassas Taş İnceltme- Parlatma Aleti, Buehler Isomet low speed saw / Buehler Isomet düşük hızlı taş kesme aleti, Minerolojik analizler için Optik ve Sterioskopik Mikroskoplar: Leica DMEP ve kamera sistemi)

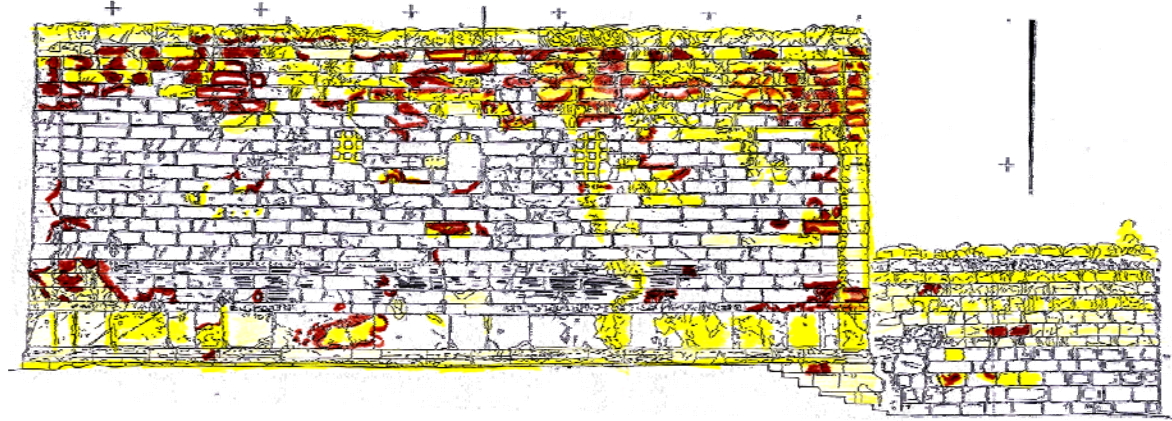
BULGULAR

Proje çalışmaları mermerlerdeki bozulmaların incelenmesi ve örneklerin alınmasıyla başlamıştır.

I. Augustus tapınağındaki bozulmaların görsel analizi ve haritalandırılması, tipik bozulmalardan örnekler alınması

Çalışmalar kapsamlı olarak Ankara Augustus tapınağı mermerleri üzerinde yoğunlaştığından, önce tarihi yapının bütününe dikkate alarak, yapı üzerindeki karakteristik bozulma şekillerinin en yaygın ve en önemli olanlarının belirlenmesi ve bunları temsil eden en az sayıda örnek alınması amacıyla, bozulmaların görsel haritalandırılması yapılmıştır.

Augustus tapınağındaki bozulmaların görsel analizi ve haritalandırılması dört ayrı kategoride, renk değişimleri ve birikmeler; malzeme ayrılmaları; çatlaklar; ve malzeme kayıpları olarak, anıtın her yüzeyi için ayrı ayrı yapılmıştır. Haritalandırmalarda anıtın, ODTÜ Mimarlık Bölümü Fotogrametri Arşivinde bulunan ve Ş. Kılıç tarafından çizilmiş fotogrametrik belgeleri kullanılmıştır. Bu raporda bozulma haritalarının bazıları örnek olarak sunulmuştur. Bunlar, grek harfleriyle yazılmış metni içeren güneydoğu duvarı yüzeyi, girişin sağında bulunan ve latince harflerle yazılmış metni içeren duvar yüzeyi, ayrıca portal iç ve dış yüzeyleri mermerlerindeki malzeme ayrılma haritalarıdır (Şekil 1, 2 ve 3).



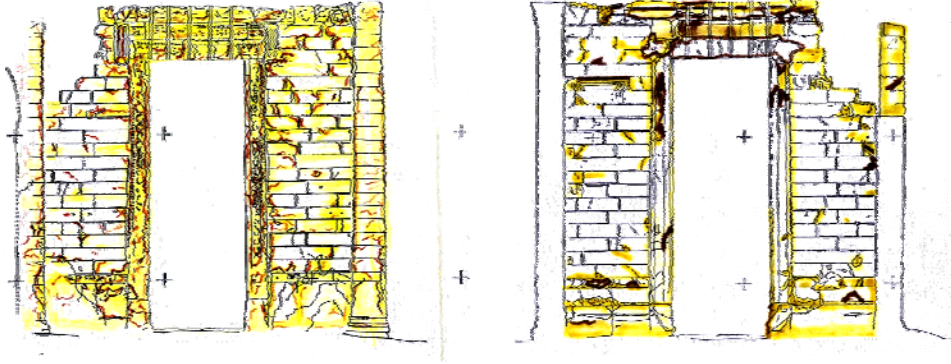
ŞEKİL 1. Grek harfleriyle yazılmış metnin bulunduğu güneydoğu duvarı yüzeylerinde malzeme ayrılmaları

- İNCE KABUKLANMALAR (1-2 mm)
- KALIN KABUKLANMALAR (1-3 cm)
- UFALANMALAR



ŞEKİL 2. Latince harflerle yazılmış metnin bulunduğu güneydoğu duvarı sağ iç yüzeyinde malzeme ayrılmaları

- İNCE KABUKLANMALAR (1-2 mm)
- KALIN KABUKLANMALAR (1-3 cm)
- UFALANMALARLAR



ŞEKİL 3. Naosun dış ve iç yüzeylerindeki malzeme ayrılmaları.

- İNCE KABUKLANMALAR (1-2 mm)
- KALIN KABUKLANMALAR (1-3 cm)
- UFALANMALAR

II. Bozulmaların mermerin mikroyapısında oluşturduğu değişmelerin tespit edilmesi:

Projenin bu kısmında Ankara Augustus Tapınağı'nın bozulmuş mermerleri, taş ocağından alınarak laboratuvarında yıpratılıp bozulmuş hale getirilen Milas mermerleri ve Iasos arkeolojik alanından alınan ve yıpratılan mermerler detaylı incelenmiştir. Örnekler hakkında genel bilgiler Tablo 1'de verilmiştir. Örneklerin mikroyapı özellikleri ve bozulma ile oluşan değişimleri, kalın kesitlerin optik mikroskop ve SEM-EDX analizleri ile, ince kesitlerin optik mikroskop analizleri ile incelenmiştir. Kalın ve ince kesit görüntülerinin kantitatif analizleri 'Leica Application Suit'(LAS) programı ile yapılmıştır. Bozulma ile oluşan bileşim değişimleri bozulmuş bölgelerden alınan örneklerin FTIR ve XRD analizleri ile desteklenerek tanımlanmıştır.

TABLO 1. Örneklerin tanımı.

Örnek Numarası	Örneğin alındığı yer ve tanımı
AUG0BIS	Naosun önünde yerden alınan mermer kabuk.
AUG4	Naosun sağındaki latince yazılı duvarda 6. taş sırasının alt kısmından alınan iki sarı ince kabuk (A ve B).
AUG11	Güneydoğu duvarı birinci taş sırasından bir kalın kabuk örneği
AUG15	Güneydoğu duvarı, yunanca yazı bölgesinin altından kabuk.
33-6/1	İsasos-Milas Mermer ocağından alınan ve 33 defa tuz kristallendirme döngüsüne tabi tutulmuş orta taneli mermer.
33-10/7	İsasos-Milas Mermer ocağından alınan ve 33 defa tuz kristallendirme döngüsüne tabi tutulmuş orta taneli mermer.
33-10/6	İsasos-Milas Mermer ocağından alınan ve 33 defa tuz kristallendirme döngüsüne tabi tutulmuş orta taneli mermer.
33-11/8	İsasos-Milas Mermer ocağından alınan ve 33 defa tuz kristallendirme döngüsüne tabi tutulmuş ince taneli mermer.
33-11/12	İsasos-Milas Mermer ocağından alınan ve 33 defa tuz kristallendirme döngüsüne tabi tutulmuş mermer.
33-13/2	İsasos-Milas Mermer ocağından alınan ve 33 defa tuz kristallendirme döngüsüne tabi tutulmuş orta taneli mermer.
1.5 G	İsasos-Milas Arkeolojik alanından alınan etüdlük mermer örneği.
1.6W	İsasos-Milas Arkeolojik alanından alınan etüdlük mermer örneği.
1.6WT	Tuz kristallenme döngüleriyle yıpratılmış ve Ca(OH) ₂ ile muamele edilen İsasos-Milas arkeolojik alanından alınan örnek.
1.6WNT	Yıpratılmış mermer örnek (Milas-İsasos)

AUG: Augustus Tapınağı örneklerini belirtmektedir.

II. a) Kalın kesitlerin SEM-EDX analizleri, ince kesit analizleri, kantitatif görüntü analizleri

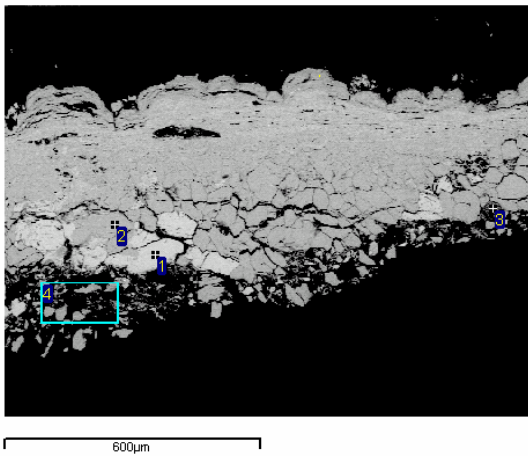
Kalın kesitlerin SEM görüntülerinde, Augustus Tapınağı'nda iki bin yıl kadar açık hava koşullarında kalmış olan mermerlerin dış yüzeylerinde, çok yıpranmış ince bir tabaka olduğu görülmektedir. Anıt yüzeylerinde bozulma ile ayrılan ve kopan kabukların kalınlığı yaklaşık olarak 600 mikron ile bir iki santimetre arasında değişmektedir. Augustus Tapınağı mermerleri heterogranoblastik dokuda olup tane boyları 20-200µ olan orta taneli kristaller yanında tane boyu bir milimetreye kadar olan iri tanelerden oluşmaktadır (Folk, 1966). Kalsit ve dolomit bileşiminde olan kenetlenmiş taneler bozulma ile ayrılmakta ve çeşitli boyutlarda gözenekler oluşmaktadır. Gözeneklerin boyutu birkaç mikrondan başlayarak birkaç yüz mikrona varan ayrılmalara ulaşmakta (Şekil 4-6) ve gözeneklilik önemli derecede artmaktadır. Şekil 4'teki SEM görüntüsünün 'Leica Application Suit'(LAS) programı ile yapılan nicel görüntü analizlerinde, Augustus tapınağı yüzeyinden ayrılan kabuğun üst yarısında gözeneklilik % 13, alt yarısında ise % 5 olarak bulunmuştur. Anıtın yüzeyinden ayrılan kabukların iç kısımlarında 1-4 µ boyutunda çok ince kılcallar görülmektedir (Şekil 6). Gözeneklerde yer yer veya tamamen jips minerali oluşmuş bulunmaktadır, aynı bölgelerde yer yer kil mineralleri de gözlenmektedir (Şekil 4-8).

Gözeneklilik özellikleri ve gözeneklerde oluşan minerallerin yapısı, bu projedeki “mermerlerin sağlamaştırılarak korunması yöntemlerinin geliştirilmesi” çalışmaları için önemli verilerdir.

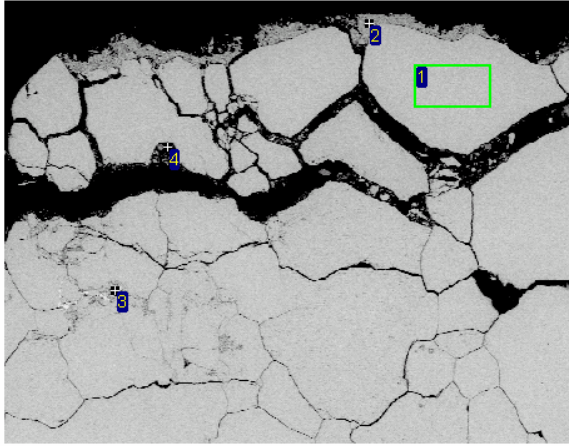
Jips oluşumu, kalsit ve dolomit tanelerinin çeperlerinden başlamakta ve taneler birbirinden ayrılmaktadır. Jips oluşumu kalsit tanelerinin içinde de ilerlemektedir (Şekil 8). SEM haritalarında kükürt ile silisyum element dağılımlarının çoğu yerde örtüşmeleri jips oluşan bölgelerde kil minerallerinin de bulunduğunu göstermektedir. Dolomit taneleri jips oluşumundan kalsit tanelerine göre daha az etkilenmektedir (Şekil 8).

İncelenen örnekler göre; Augustus Tapınağı’nda latince metnin yazılı olduğu portalin sağında ve solundaki duvarlarda mermerlerin dolomit içeriği oldukça fazladır. Grekçe metnin yazılı olduğu güney-doğu duvarında ise mermerlerin sadece kalsit tanelerinden oluştuğu belirlenmiştir. Anıtta latince metnin bulunduğu bölgelerin daha az, grekçe metnin bulunduğu bölgelerin ise daha çok bozulmuş olduğu söylenebilir. Bu durum mermerin yapısı ile birlikte yapının mikroklimatik koşulları ile de ilgili olmalıdır.

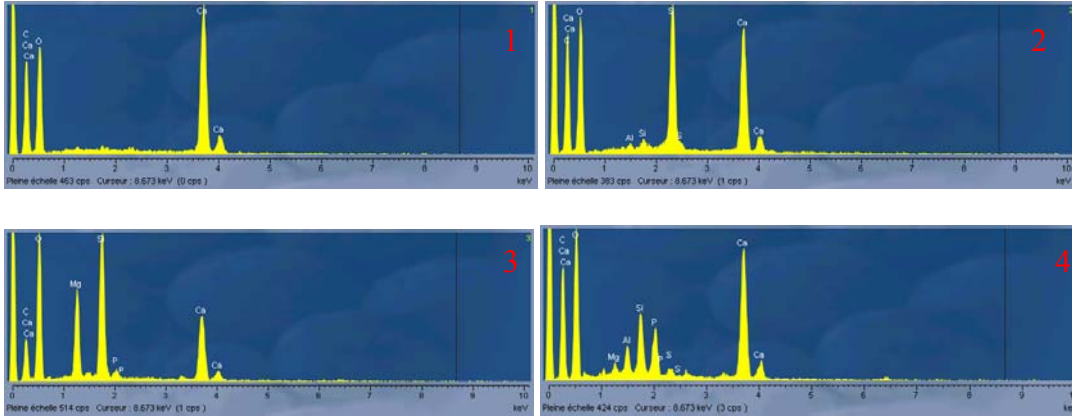
Bozulmuş örnekleri temsil eden, kabukların dış yüzeyleri, diğer bir deyişle anıtın görünen yüzeyi, hemen altındaki tabakalara göre daha farklı bir mikroyapıya sahiptir (Şekil 7, 8). Dış yüzeyde, yapılan XRD ve FTIR analizleri sonucu, kalsiyum okzalit biyominerallerinin (whelwellite: $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, weddellite: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yoğun olduğu görülmüştür (Caner-Saltık ve diğerleri, 2005). SEM görüntüleri ve EDX analizleri de (Şekil 7, 8) bunu doğrulamaktadır. Biyominerallerle birlikte kil mineralleri ve opak mineraller de bulunmaktadır. SEM görüntüleri, biyominerallerin anıtın dış yüzeyinde yaklaşık 60-70 μ kalınlığındaki bölgelerde yoğun olduğunu, jips minerallerinin bu bölgenin hemen altında ve 10 μ civarındaki daha büyük boşluklarda yoğunlaştığını göstermektedir (Şekil.7a, f).



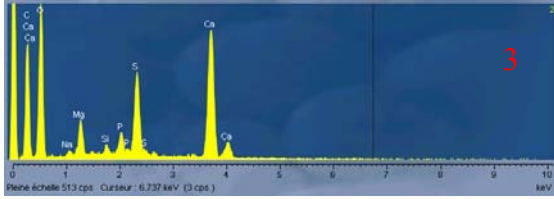
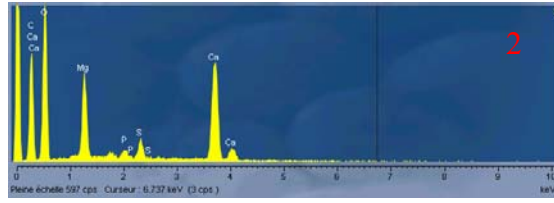
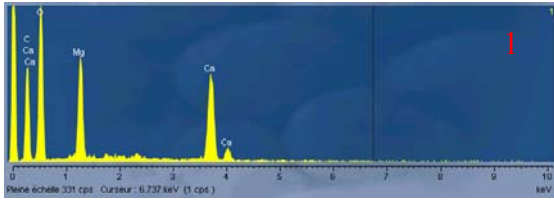
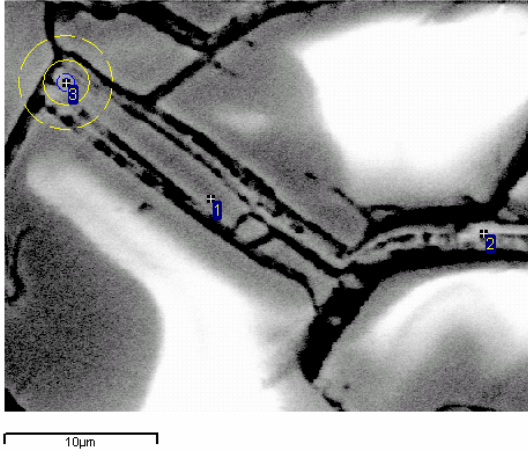
ŞEKİL 4. Augustus Mabedi’nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuğun kalın kesitinin SEM görüntüsü.



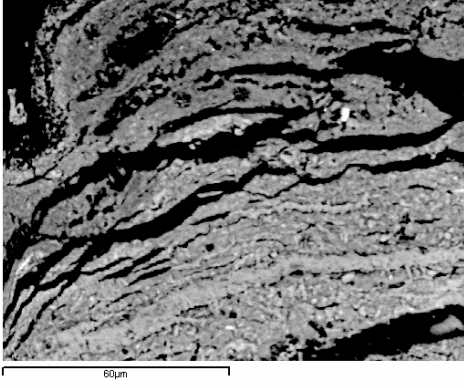
600µm



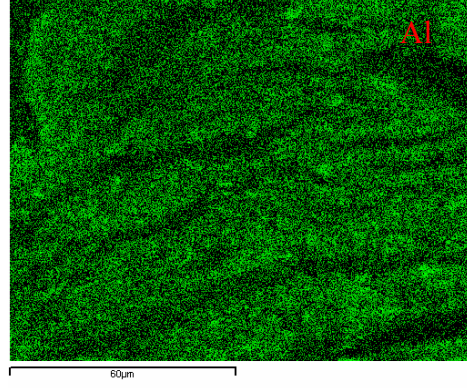
ŞEKİL 5. Augustus Mabeti’nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuktan kalın kesitte dış yüzeyden içeriye doğru SEM görüntüsü ve noktasal element analizleri



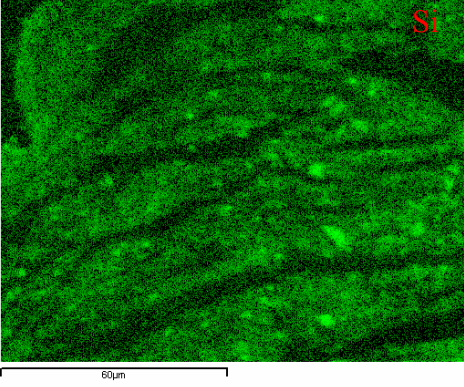
ŞEKİL 6. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuk kesitinin iç kısmından SEM görüntüsü ve noktasal element analizleri.



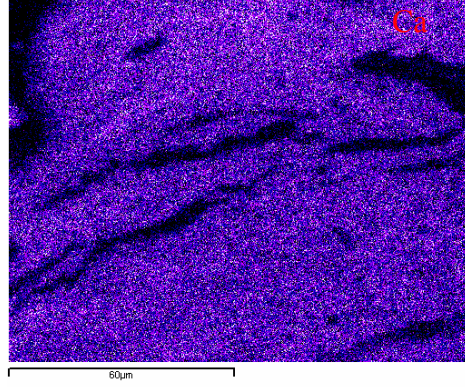
a



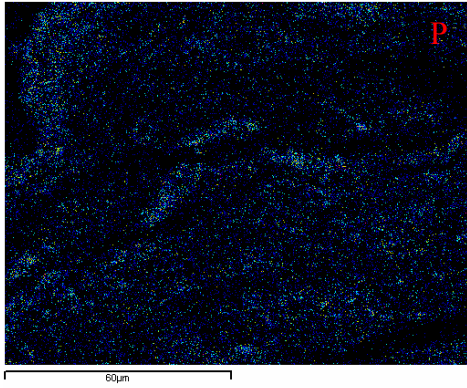
b



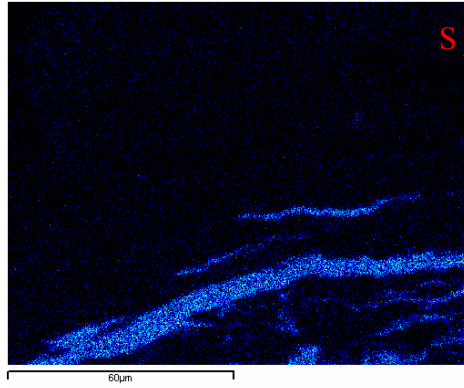
c



d

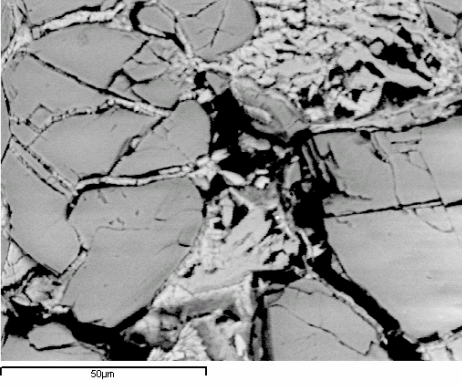


e

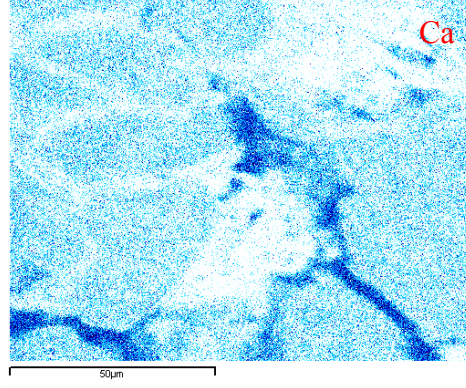


f

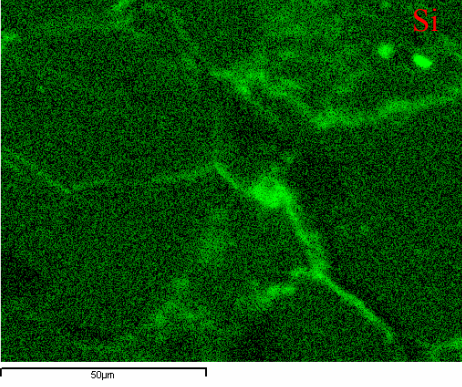
ŞEKİL 7. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuğun (AUG4A) kalın kesitinin dış yüzey bölgesinin SEM görüntüsü ve element dağılımı haritaları. a. Kalın kesitin SEM görüntüsü, b. Aynı görüntünün alüminyum haritası, c. silisyum haritası, d. kalsiyum haritası, e. fosfor haritası, f. kükürt haritası



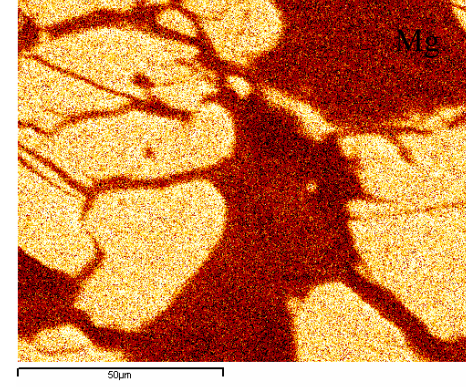
a



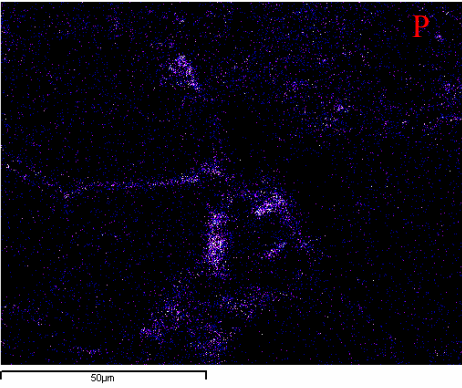
b



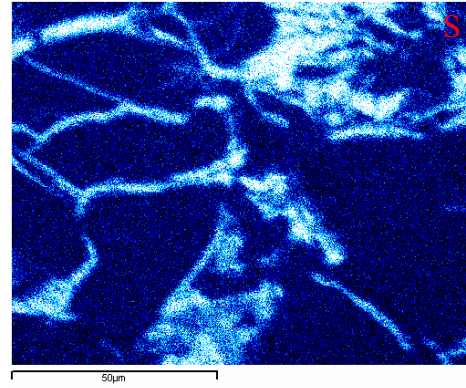
c



d



e



f

ŞEKİL 8. Augustus Mabedi'nde latince yazıların bulunduğu bölgeden kopan bir kabuğun (AUG4A) kalın kesitinde iç yüzeye yakın bölgenin SEM görüntüsü ve element dağılımı haritaları. a. SEM görüntüsü, b. kalsiyum haritası, c. silisyum haritası, d. magnezyum haritası, e. fosfor haritası, f. kükürt haritası

III. Koruma işlemlerinin uygulanacağı yıpratılmış mermerlerin hazırlanması ve sağlamlaştırma öncesi analizleri

Koruma işlemlerinin uygulanacağı yıpratılmış mermerleri hazırlamak amacıyla Augustus Tapınağı mermerlerinin mikroyapı özelliklerine oldukça benzeyen iri ve orta taneli mermerler seçilmiştir. Bu kapsamda Milas-Muğla taş ocağından alınan örnekler ve İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örnekleri tuz kristallendirme döngüleri ile yıpratılmıştır. Böylece fiziksel ve mekanik özellikleri bakımından farklı bozulmuşluk derecelerinde olan mermer örnekleri elde edilmiştir (Caner-Saltık ve diğerleri, 2005).

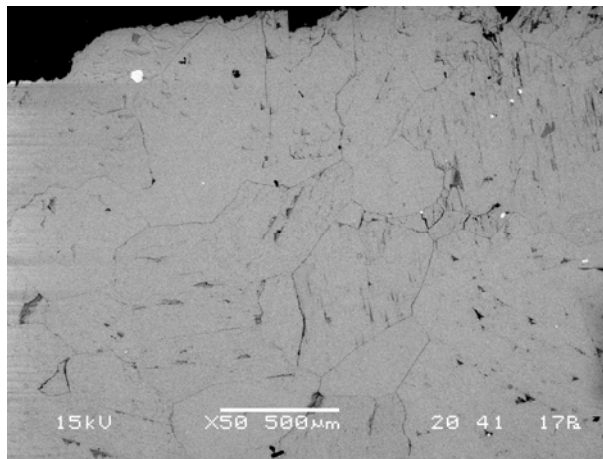
Yıpratılmış örneklerin sağlamlaştırma işlemleri öncesindeki mikroyapı özellikleri, renk özellikleri, dilatometrik özellikleri, gözeneklilik yapısı ve ultrasonik hız ölçümü yoluyla fiziko mekanik özellikleri belirlenmiştir.

III. a) Sağlamlaştırma öncesi mikroyapı özellikleri (SEM-EDX ve ince kesit analizleri):

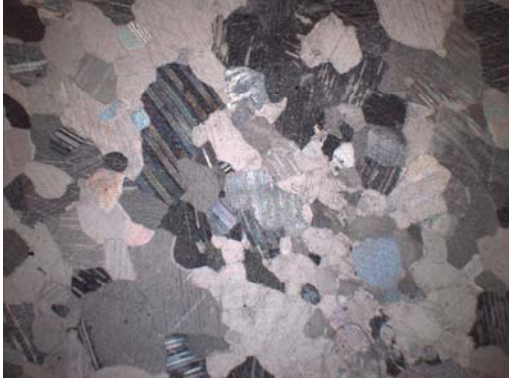
Koruma işlemlerinin uygulanacağı yıpratılmış mermerler İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örnekleri ve Milas-Muğla taş ocağından alınan örneklerdir.

İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örnekleri (1.6 W) yıpratılmadan önce sıkı yapıda ve orta kristal boyutunda bir mermer türü olarak görülmektedir. Mermerlerin heterogranoblastik (değişken tane boyutlu) dokusu SEM görüntüsünde ve ince kesitlerin optik mikroskop görüntülerinde açıkça izlenmektedir (Şekil 9 ve 10). Kristal boyları 40μ ile 3-4 mm (çok iri kristal) arasında değişmekle beraber, en çok orta kristal boyundadır (0.25mm-0.5mm).

Tuz kristallendirme döngüleri sonucunda yıpratılan mermerlerin mikroyapısındaki belirgin değişme tanelerin birbirinden ayrılması ve gözeneklerin büyümesi şeklinde açıkça görülmektedir. (Şekil 11 ve 12). Ayrılmalar kristal tanelerinin çeperlerinden olduğu gibi, dilinimler boyunca da olmaktadır. Kristal tane boyları ortalama olarak orta kristal boyundan ince kristalli tane boyuna doğru (0.250mm-0.125mm) küçülmüştür (Folk, 1965).



ŞEKİL 9 İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) yıpratılma öncesi mikroyapısının SEM görüntüsü.

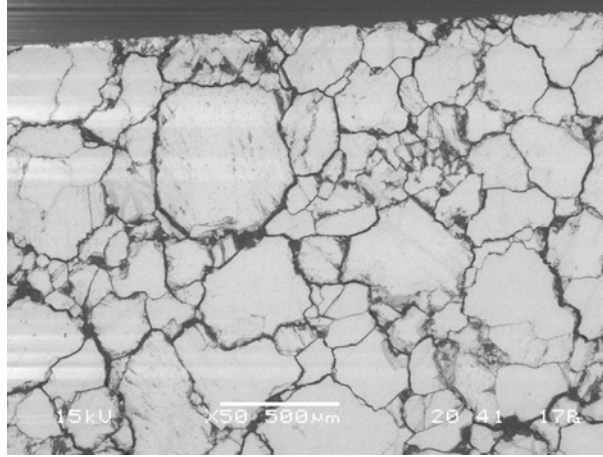


(a)

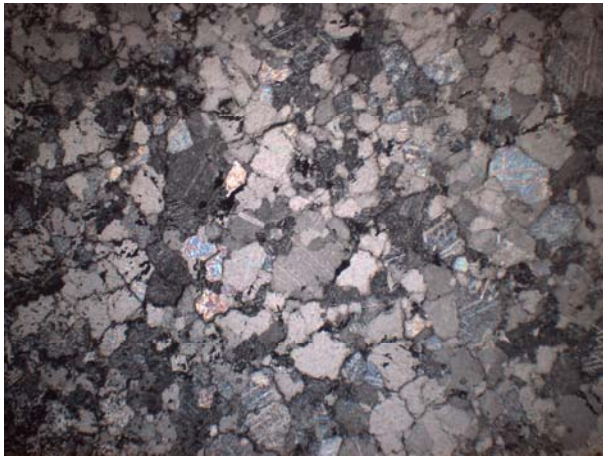


(b)

ŞEKİL 10. (a) Milas taş ocağından alınan taze mermer örneğinin (1.6 W) ince kesit görüntüsü (çift nikol, 4X, fotoğrafın uzun kenarı 3.5mm'dir). (b) 1.6 W örneğinden başka bir görünüm ve kapanım şeklinde gözlenen opak mineral (çift nikol, 40X, fotoğrafın uzun kenarı 0.35 mm'dir).



ŞEKİL 11. İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) yıpratılma sonrası mikroyapısının SEM görüntüsü.



ŞEKİL 12. İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) yıpratılma sonrası ince kesit görüntüsü (çift nikol, 2.5X, fotoğrafın uzun kenarı 5.5mm'dir).

III. b) Yıpratılmış örneklerin sağlamaştırma öncesi renk özellikleri:

Mermerlerde spektrofotometrik renk analizleri özellikle arkeolojik alanlardaki mermerlerin kaynak analizinde kullanılan yöntemlerden biridir (Zezza, 1995). Bu çalışmada renk analizleri, tuz kristallenme döngüleri ile yıpratılmış örneklerde renk değişimi olup olmadığını ve sağlamaştırma sonucunda da örneklerde oluşabilecek renk değişimini belirlemek için yapılmıştır.

Renk analizleri bu proje bütçesi ile laboratuvarımıza kazandırılan KONICA-MINOLTA marka CM2600d spektrokolorimetresi kullanılarak CIELAB renk diagramına göre yapılmıştır. Ölçümler D65 günışığı lambasıyla alınmıştır. Milas-Muğla taş ocaklarından alınan ve 33 tuz kristallendirme döngüsüyle yıpratılan mermer disklerde, renk analizleri her örneğin altı farklı noktasında ölçümler alınarak yapılmıştır (Şekil 12, Tablo 2)



ŞEKİL 13. Disk şeklinde kesilip yıpratılmış Milas taş ocağı örneğinde renk ölçümlerinin alındığı noktalar.

TABLO 2. 33. tuz kristallendirme döngüsü ile yıpratılmış, 33-6/1 kodlu örneğin 6 farklı noktasından (a, b, c, d, e, f) alınan CIELAB değerleri.

Örnek Kodu	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
33-6/1a	81.58	-0.16	1.71
33-6/1b	81.43	-0.18	1.92
33-6/1c	80.94	-0.21	2.40
33-6/1d	81.87	-0.16	2.25
33-6/1e	80.61	-0.07	2.28
33-6/1f	80.03	-0.09	2.18

Renk analizleri, İasos- Milas arkeolojik alanından alınan etüdlük mermer örneklerinde de yıpratılmadan ve 15 tuz kristallendirme döngüsü ile yıpratılan durumlarda da yapılmıştır. Bu örneklerde ASTM 313-73 standardına göre beyazlık indisi (WI) ve L*a*b* değerleri ölçülmüştür (Tablo 3). Sonuçlar, gerek İasos- Milas arkeolojik alanından alınan etüdlük mermerlerin gerekse Milas taş ocağından alınan örneklerin renklerinin L* değerlerinin benzer olduğunu, yıpratılma ile rengin değişmediğini göstermiştir. Çalışılan mermerler beyazlık indisi WI ya göre beyaz mermer (WI>50) gurubuna girmektedir. Diğer renk bileşenleriyle birlikte sınıflandırma yapıldığında ise bu beyaz mermerler açık gri guruba girmektedir (Zezza, 1999, Zezza ve diğerleri, 1999).

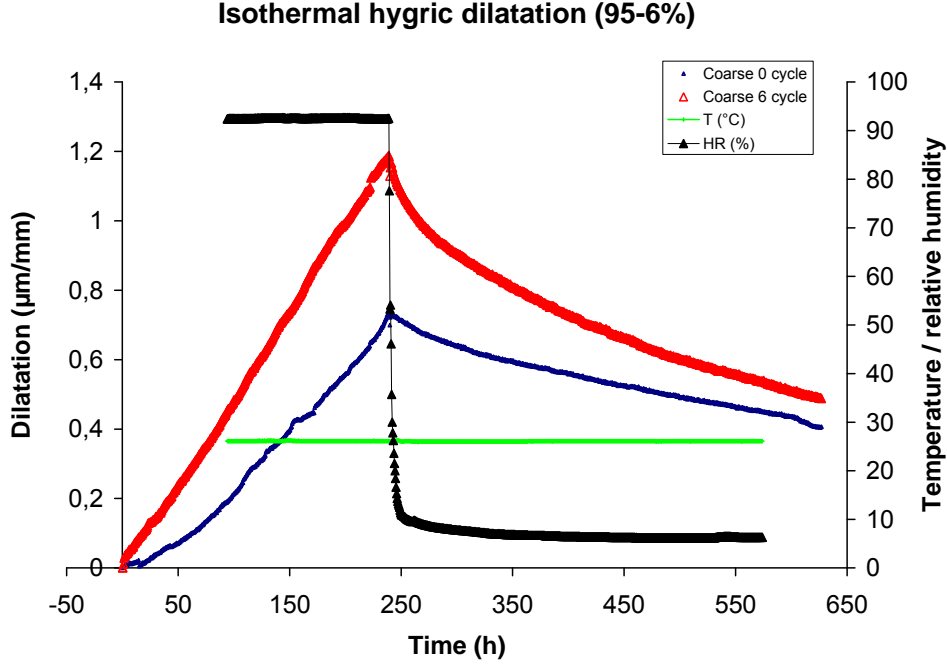
TABLO 3. İasos- Milas arkeolojik alanından alınan etüdlük mermer örneklerinde yıpratılmadan ve 15 tuz kristallendirme döngüsü ile yıpratılmış durumlarda renk değerleri

Örnek Kodu	WIa (SCI)	WIb (SCE)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
1.6Y1 (0)	58.42	58.08	80.335	-1,135	-0,01
1.6Y2 (0)	52.89	52.62	82.208	-0.076	0.914
1.6(4) (15)	53.22	52.99	81.454	-0.0675	0.897
1.6(5) (15)	58.08	57.88	82.98	0,0975	1,445

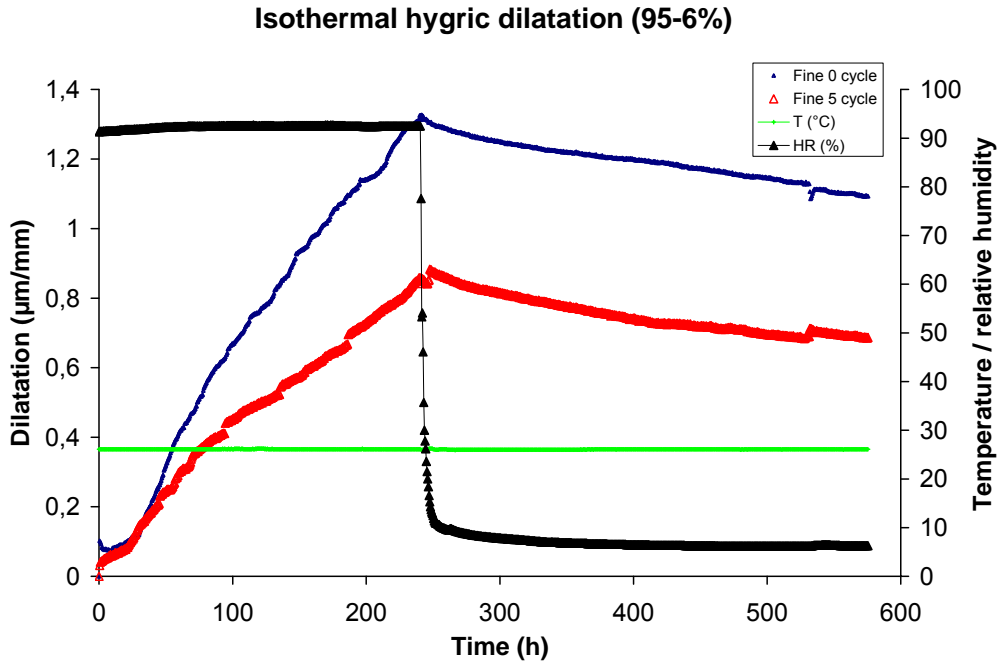
III. c) Yıpratılmış örneklerin sağlamaştırma öncesi dilatasyon özellikleri:

Dilatasyon özellikleri Fransa Tarihi Anıtları Araştırma Laboratuvarı'ndaki (LRMH) dilatometreyle ölçülmüştür, proje kapsamında aynı özelliklerdeki bir dilatometre laboratuvarımıza kazandırılmıştır. Dilatometre seti, farklı üreticilerin parçalarının birleştirilmesiyle yapıldığı için laboratuvarımıza da kurulması projenin sonunda olmuştur. Bu yüzden dokuz aylık bir süre uzatma talep edilmiştir. Bu aletin etkin kullanımı bu proje sayesinde başlamıştır.

Fransa Tarihi Anıtları Araştırma Laboratuvarı'nda (LRMH) 0,2 µm duyarlılığındaki dilatometre aleti kullanılarak neme ve sıcaklığa bağlı dilatasyon özellikleri incelenmiştir. Neme bağlı dilatasyon grafikleri %95-6 bağıl nem değerleri arasında, İasos arkeolojik alanından alınan ince ve iri taneli mermer örneklerinin yıpratılmamış ve yıpratılmış halleri için verilmiştir (Şekil 13, 14). Sonuçlar ince taneli mermerlerde yıpratılma işlemi öncesinde dilatasyonun fazla olduğunu ve yıpratılma ile azaldığını göstermektedir. İri taneli mermerlerde ise dilatasyon yıpratılmadan önce ince taneli mermerlere göre daha azdır, ve yıpratılma ile artmaktadır. Yüksek ve düşük bağıl nem döngüleri sırasında genleşme hızı daralma hızına göre daha fazladır (Şekil 14). İnce taneli mermerlerde daralma hızı iri tanelilere göre daha düşüktür.

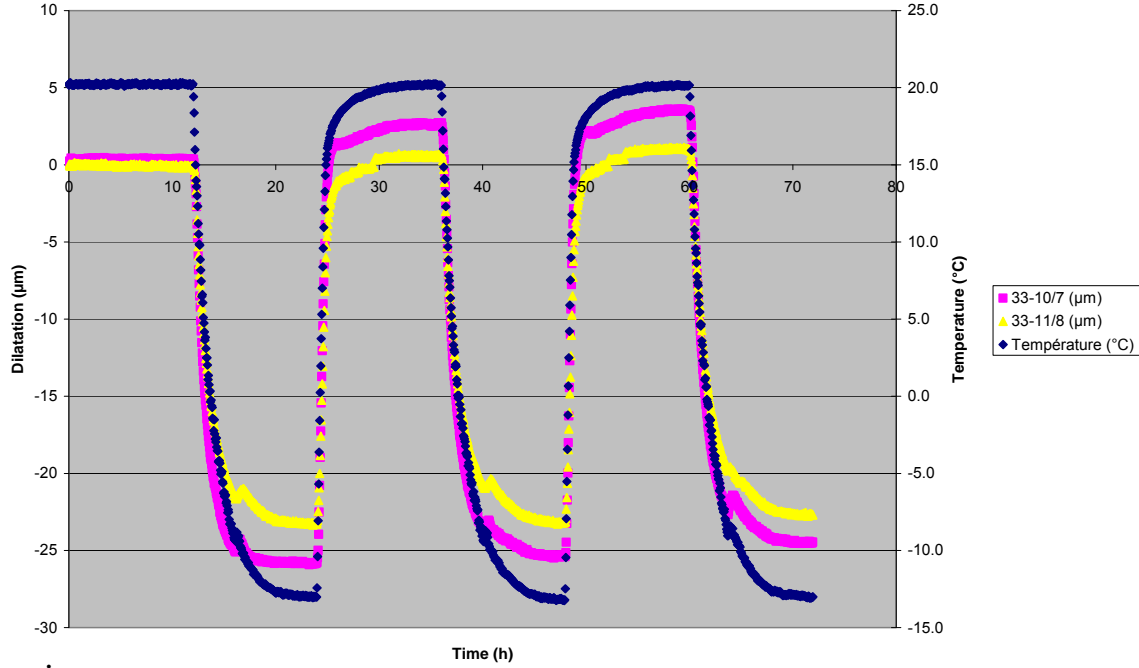


ŞEKİL 14. Iasos Arkeolojik alanından alınan etütlük iri taneli mermerin ortamdaki nem değişimiyle gösterdiği dilatasyon grafiği.



ŞEKİL 15. Iasos Arkeolojik alanından alınan etütlük ince taneli mermerin ortamdaki nem değişimiyle gösterdiği dilatasyon grafiği.

Sıcaklığa bağlı dilatasyon özellikleri de proje kapsamında çalışılmıştır.



ŞEKİL 16. Iasos Arkeolojik alanından alınan ve 33 kez tuz kristallenme döngüsüyle yıpratılmış orta taneli mermer (33-10/7) ve ince taneli mermerin (33-11/8) ortamın sıcaklık değişimiyle gösterdiği dilatasyon grafiği. Örneklerin kalınlığı ortalama 2.8 cm'dir.

Yıpratılmış mermerlerin sıcaklık değişimiyle gösterdiği genleşme ve daralmanın ince ve orta taneli mermerlerde ortalama 0.9 µm/mm olduğu görülmüştür (Şekil 15). Bu durum mermerlerin gerek nem değişimlerinde gerek sıcaklık değişimlerinde dilatasyonlarının önemli olduğunu göstermektedir. Atmosferik koşullarda bu iki değişkenin beraber etkilerinin ne olduğunu detaylı ölçümlerle değerlendirmek gerekecektir. Bu yüzden dilatometrik ölçümlerin bundan sonraki araştırmalarda detaylı olarak yapılmasının gereği anlaşılmıştır.

III. d) Yıpratılmış örneklerin sağlamlaştırma öncesi gözeneklilik ve ultrasonik hız değerleri:

Mermerlerin ultrasonik hız değerleri yıpratılma ile azalmaktadır (Caner-Saltık 2001, Simon ve Horn, 2001). 33. tuz kristallendirme döngüsüyle yıpratılan Milas taş ocağı mermerlerinin ultrasonik hız değerleri çok yıpranmış mermer sınıfına girmektedir (Simon ve Horn, 2001). Yıpratma işlemlerinin mermerlerin gözeneklilik değerlerini artırdığı (Tablo 5) ve ultrasonik hızlarını azalttığı izlenmiştir (Tablo 4 ve 5). Bu durum mekanik özelliklerin çok azaldığını göstermektedir.

TABLO 4. Yıpratılmış Milas taş ocağı mermerleri sağlamlaştırma işlemleri öncesi ultrasonik hız değerleri.

Örnek Kodu	Sonik Hız (m/s)
33-7/2	1601
33-10/6	1359
33-7/3	1499
33-11/12	1930
33-12/1	1496
33-13/2	1171

TABLO 5. İasos arkeolojik alanından alınan etüdlük 1.6 nolu örneğinin yıpratılma işlemleri öncesi ve sonrasında ultrasonik hız (m/s) ve gözeneklilik değerleri.

	1.6	1.6 (W15)
USV (m/s)	3560	617
Gözeneklilik (% hacim)	0.72	1.47

Sağlamlaştırma işlemleri öncesinde yapılan tüm ölçümler sağlamlaştırma işlemlerinden sonra da tekrarlanarak sağlamlaştırmanın başarısı izlenmiştir.

IV. Belirlenen bozulmuşluk durumlarına göre etkili sağlamlaştırma yöntemlerinin tasarlanıp uygulanması, uyumluluk ve dayanıklılık özelliklerinin değerlendirmesi:

Sağlamlaştırma denemeleri tuz kristallendirme döngüleri ile yıpratılmış Milas-Muğla taş ocağı örnekleri, yıpratılmış İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örnekleri, Augustus Tapınağı bozulmuş örnekleri üzerinde yapılmıştır.

Sağlamlaştırma denemeleri koloidal Ca(OH)_2 çözeltileri, amorf silika koloidal çözeltisi, elastik özelliklere sahip silisik asit esterlerinin koloidal çözeltileri ile yapılmıştır ayrıca yüzey koruma amacıyla kalker bakterileri kullanılarak biyomineralleştirme denemeleri yapılmıştır.

IV. a) Koloidal Ca(OH)_2 Çözeltileri ile Sağlamlaştırma

Koloidal Ca(OH)_2 çözeltisinin hazırlanması için çözücü olarak etil alkol kullanılmıştır. Bunun nedeni saf etil alkoldeki koloidal kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) çözeltisinin karbonatlaşmada daha verimli olduğunun görülmesidir. (Dheilly ve diğerleri, 2002; Seo ve diğerleri, 2004).

Koloidal çözelti hazırlanması için toz halindeki 2.5 gr saf (Ca(OH)_2) (Merck), 400 ml saf etil alkol eklenerek manyetik karıştırıcıda en az iki saat karıştırılmış ve ultrasonik vibrasyon banyosunda yarım saat bekletilmiştir (Giorgi ve diğerleri, 2000; Ambrosi ve diğerleri, 2001;

Giorgi ve diğeri, 2002). Bu işlemle kolloidal çözeltinin yaklaşık 24 saat dengeli olduğu ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun doygun çözeltinin iki katına yaklaştığı belirlenmiştir.

Kolloidal Ca(OH)_2 çözeltisi yıpratılmış Milas-Muğla taş ocağı örnekleri, yıpratılmış İasos-Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örnekleri, Augustus Tapınağı bozulmuş örnekleri üzerinde uygulanmıştır..

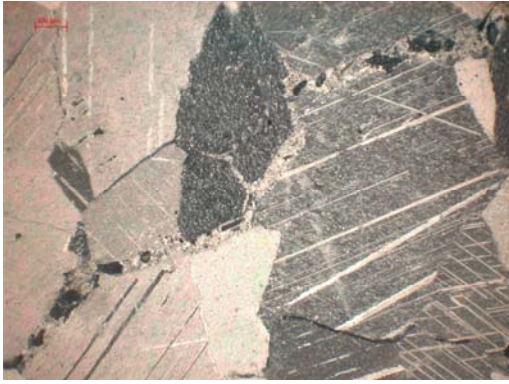
IV b) Sağlamlaştırılmış örneklerde mikroyapı incelenmesi

Ca(OH)_2 'nin etil alkol içindeki kolloidal çözeltisiyle muamele edilen yıpratılmış mermer örnekleri ve Augustus Tapınağı bozulmuş örneklerinin kalın kesitleri SEM-EDX, ve ince kesitleri ise optik mikroskopla analiz edilmiştir.

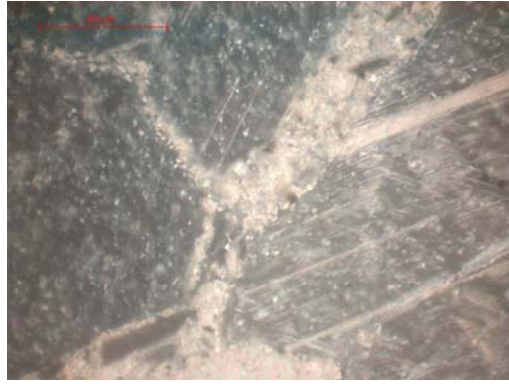
Bu analizlerde mermerlerin mikro yapısında olumlu değişikliklerin olduğu görülmektedir. Yıpratılmış ve Ca(OH)_2 'nin alkol içindeki kolloidal çözeltisiyle muamele edilmiş İasos- Milas örneğinin yüzeyinin stereomikroskop görüntüsü, sağlamlaştırmadan sonra mermer taneleri arasındaki boşlukların etkili bir biçimde mikritik kalsit kristalleri ile dolduğunu göstermektedir (Şekil 16 (a)). Aynı örneğin ince kesitlerinde kalsit taneleri arasındaki 10-50 μm genişliğindeki boşlukların mikritik kalsit kristalleri ile dolduğu izlenmiştir (Şekil 16 (b), (c)).



(a)



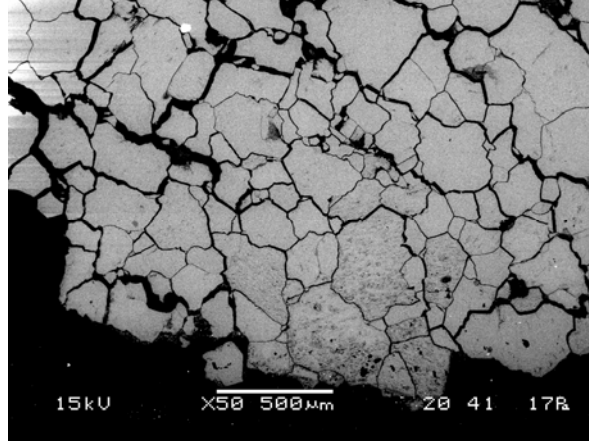
(b)



(c)

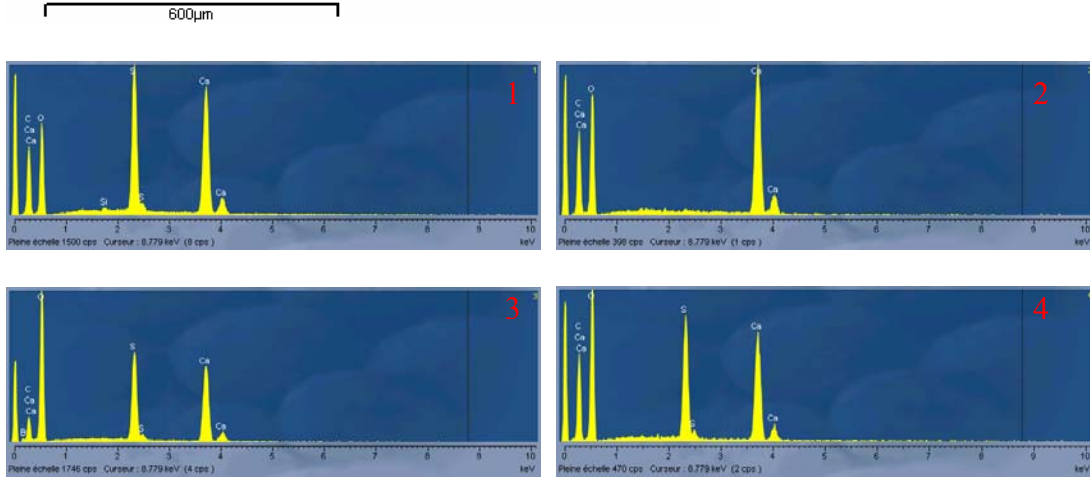
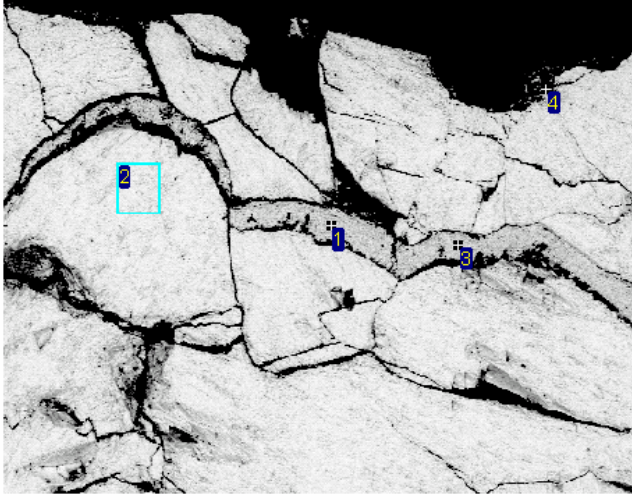
ŞEKİL 17. (a)Yıpratılmış ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in etil alkol içerisindeki koloidal çözeltisiyle muamele edilmiş İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.5 G) (a) üstten görünüşü (b) ince kesitinin görüntüsü (Çift nikol 2.5X) (b) Taneler arasında mikritik kalsit çökmesi (Çift Nikol 40X).

Leica Application Suit'(LAS) programı ile yapılan. SEM görüntülerinin kantitatif analizi gözenekliliğin azaldığını göstermektedir. Yıpratılmış örneğin gözenekliliği yaklaşık % 15 iken, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisiyle birkaç muameleden sonra % 8 'e düşmüştür (Şekil 17).



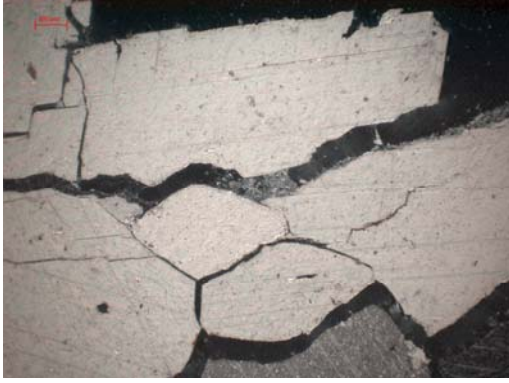
ŞEKİL 18. Yıpratılmış ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in etil alkol içerisindeki koloidal çözeltisiyle muamele edilmiş İasos- Milas arkeolojik alanından etüdlük mermer örneğinin (1.6 W) SEM görüntüsü.

Augustus Tapınağı'ndan alınan AUG11 ve AUG15 örnekleri de koloidal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisiyle muameleden önce ve sonra incelenmiştir.

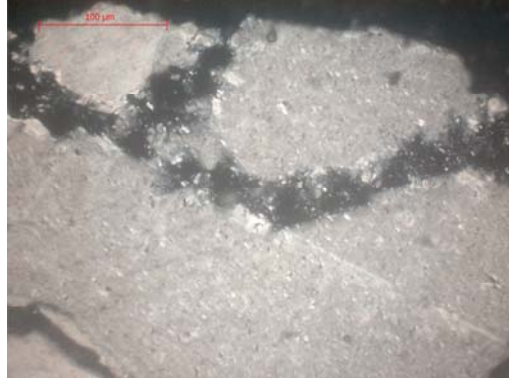


ŞEKİL 19. Augustus Tapınağı örneğinin (AUG15T), Ca(OH)_2 'in etil alkoldeki koloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden sonraki SEM görünümü ve noktasal EDX analizleri

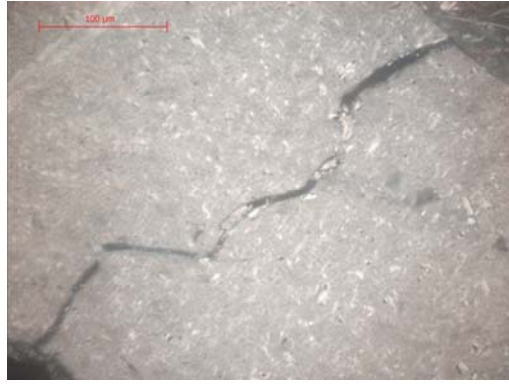
Aug15T kodlu örneğin Ca(OH)_2 'in etil alkoldeki koloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden sonraki SEM görünümünde mermerin heterogranoblastik dokusu, yer yer birbirine kenetlenmiş iri ve orta boy kalsit kristalleri izlenmektedir (Şekil 18). Yaklaşık 100μ büyüklüğündeki yüzeye paralel çatlaklarda yoğun jips oluşumu vardır. Mikritik kalsit çökelmeleri de jipsin yanında görülmektedir (Şekil 18). Örneğin ince kesit görünümünde de kalsit kristalleri arasındaki mozaik kenetlenme ve basınç izleri görülmektedir (Şekil 19). Kristal kenetlenme yerlerinden ayrılımlar, oyuklanmalar ve dilinimler boyunca parçalanmalar vardır. Bu bölgelerde, Ca(OH)_2 'in alkol içindeki koloidal çözeltisi ile 14 kere muamele sonucu kalsit çökmesi olduğu ve kristallerin bağlandığı görülmektedir (Şekil 19).



(a)

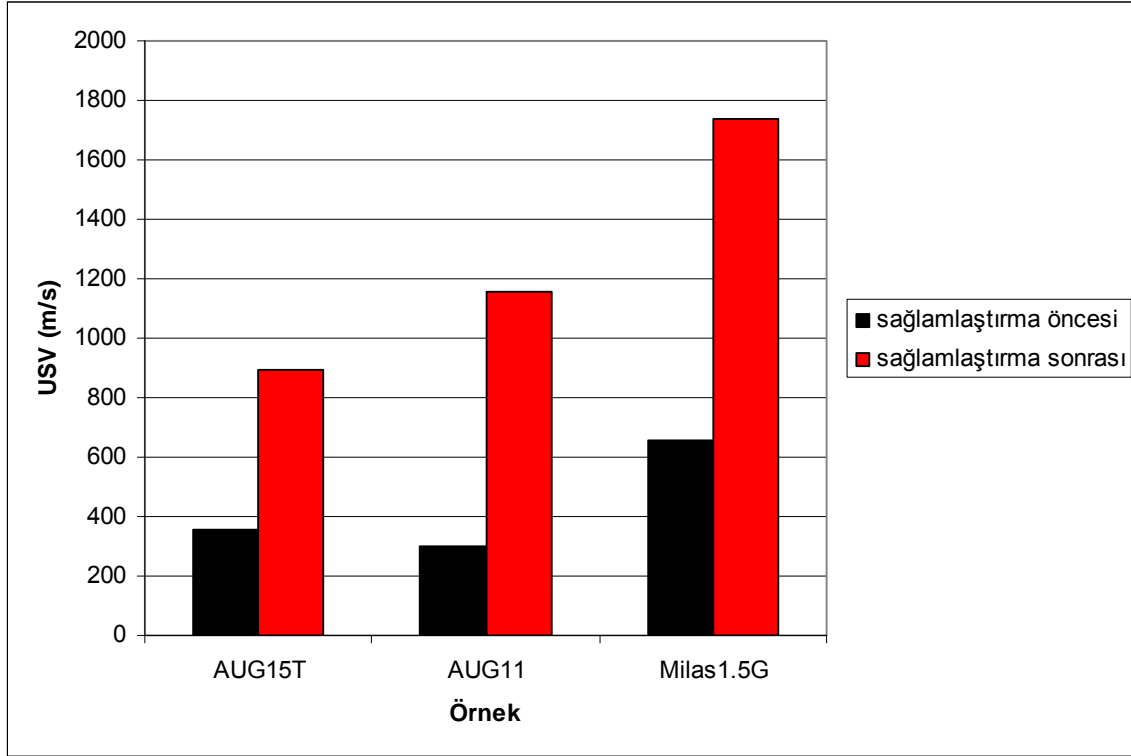


(b)



(c)

ŞEKİL 20. Auğustus tapınağından yzeyden kopan kabuğun (AUG15T), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in etil alkoldeki koloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden sonraki ince kesit görüntüleri. İri kristaller arasındaki boşlukların yer yer yeni oluşan mikritik kalsitle dolduğu gözlenmektedir (a). Ayrılan kalsit kristalleri yeni oluşan mikritik kalsitle birbirine bağlanmaktadır (b). 10 μm boyundaki ayrılmaların içinde mikritik kalsit kümeleri ile bağlanma izlenmektedir (c).



ŞEKİL 21. Örneklerin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in etil alkoldeki koloidal çözeltisi ile muamele edilmesinden önce ve sonraki ultrasonik hızları.

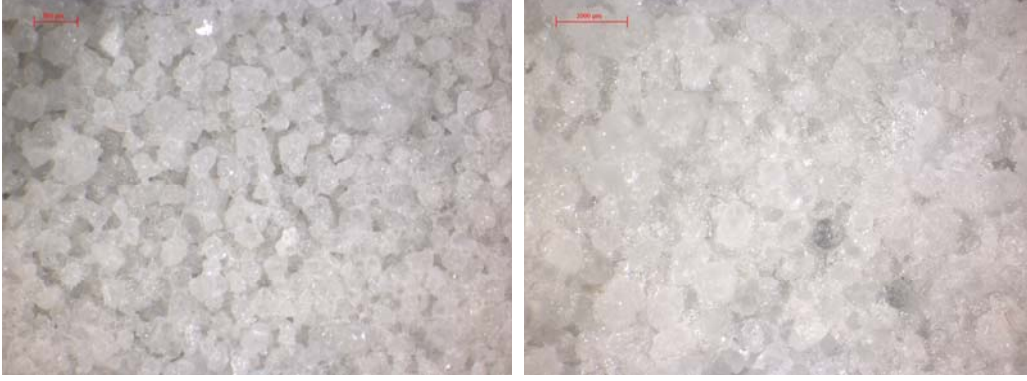
Yıpratılmış örneklerin ve Augustus Tapınağı'ndan alınan aşırı derecede bozulmuş örneklerin (yere düşen kabuklar) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in etil alkoldeki koloidal çözeltisiyle muamele sonucu ultrasonik hızlarında da önemli artışlar olmuştur (Şekil 20). Ultrasonik hızlardaki artışlar, daha önce ufalanma durumunda olan örneklerin fiziko-mekanik özelliklerinin önemli derecede arttığını göstermektedir.

IV c) Amorf silica koloidal çözeltisi (Syton X30) ve elastik özelliklere sahip silisik asit esterleri(Funcosil KSE 500 STE) ile sağlamlaştırma:

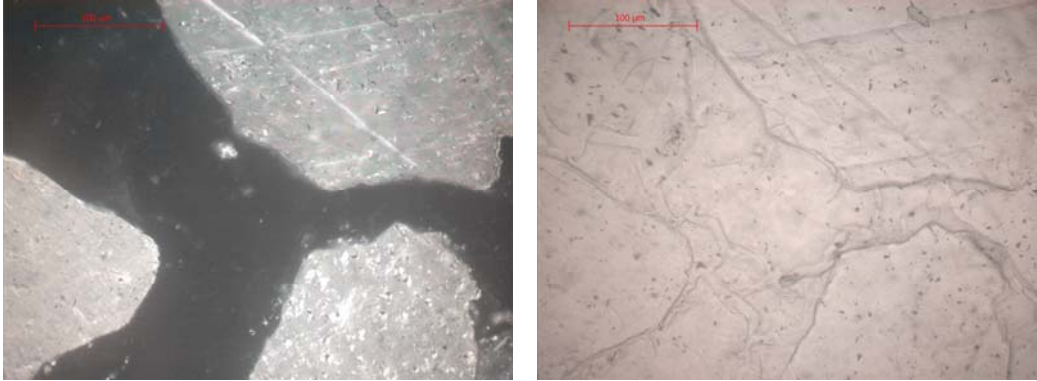
Mermerlerin sağlamlaştırmasında koloidal silika çözeltilerinin kullanılması da düşünülmüştür (Mangio ve Bergkvist 1997; Qian Yao ve diğerleri, 2004). Bu koloidal çözeltiler yıpratılmış mermer örneklerine uygulanmıştır. Tuz kristallenme döngülerinden elde edilmiş ufalanmış iri mermer taneleri bu çözeltilerle muamele edilip taneler arası yapışma ve oluşan harç kütlenin fiziko-mekanik özellikleri stereomikroskop görüntüleri ve ince kesit analizleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 20, 21). Bu harç kütlelerinin ultrasonik hızlarının birleştiricinin Syton X30 olduğu disklerde 1700 m/s; birleştiricinin Funcosil KSE 500STE olduğu disklerde ise 1100 m/s'ye ulaştığı görülmüştür.

Funcosil KSE 500 STE'nin gerekse Syton X30'un çözeltilerinin doğrudan kullanıldığı zaman yıpratılmış örneklerin içine nüfuz etmedikleri gözlenmiştir, bu yüzden yıpratılmış örnekler çözeltiler seyreltilerek sağlamlaştırılmıştır.

Funcosil KSE 500 STE' nin alkolde % 50 seyreltilmiş çözeltisi ile 33-13/2a kodlu örnek sağlamlaştırılmıştır. Syton X30'un suda %25 ve %50 seyreltilmiş çözeltileri 33-10/6a, 33-10/6b, 33-11/12a ve 33-11/12b kodlu örnekler sağlamlaştırılmıştır. Bu örneklerdeki mekanik özelliklerin gelişimi ultrasonik hız ölçümleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 22).

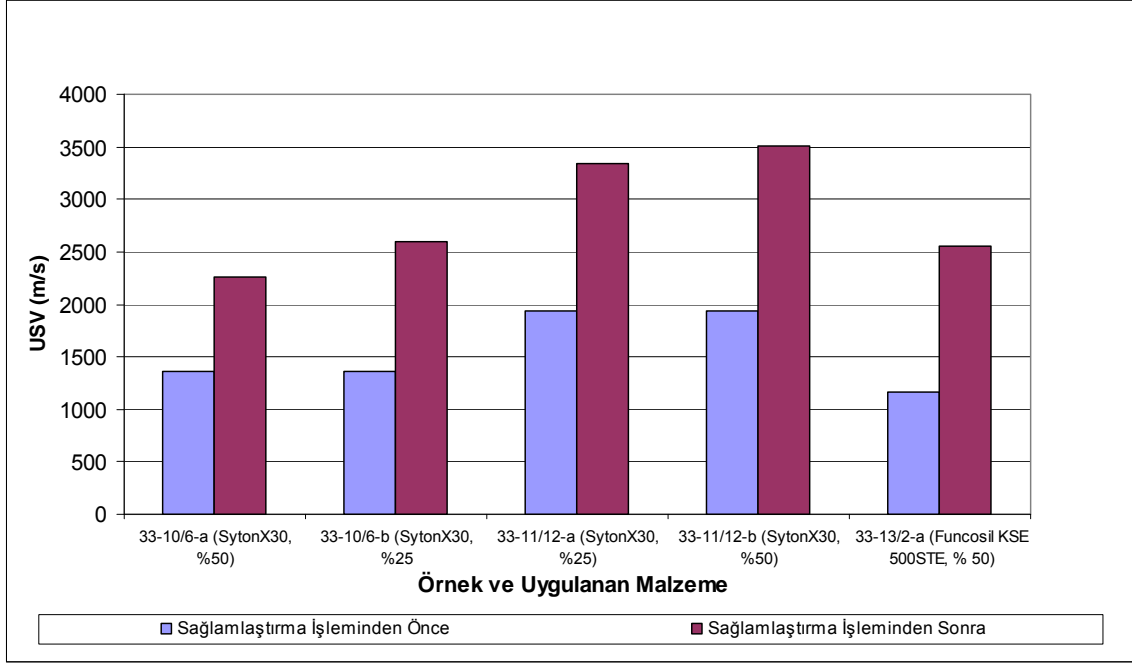


ŞEKİL 22. (a) Funcosil KSE 500 STE ile muamele edilmiş mermer tanelerinin (tuz kristallenme döngüleriyle uflanmış) stereomikroskop görüntüsü; (b) Syton X30 ile muamele edilmiş mermer tanelerinin (tuz kristallenme döngüleriyle uflanmış) stereomikroskop görüntüsü.



ŞEKİL 23. (a) Funcosil KSE 500 STE ile muamele edilmiş mermer tanelerinin (tuz kristallenme döngüleriyle uflanmış) ince kesit görüntüleri (a) çift nikolle alınan görüntü, (b) aynı bölgenin tek nikolle alınan görüntüsü.

33 tuz kristallendirme döngüsüyle yıpratılmış mermer örneklerdeki ultrasonik hız artışları, sağlamlaştırmanın başarısını yansıtmaktadır. Seyreltik çözeltiler daha iyi nüfuz edip etkili sağlamlaştırma yapabilmektedir.



ŞEKİL 24. Örneklerin Amorf silica kolloidal çözeltisi (Syton X30 ve elastik özelliklere sahip silisik asit esterleri (Funcosil KSE 500 STE) çözeltileri ile muamele edilmesinden önce ve sonraki ultrasonik hızları.

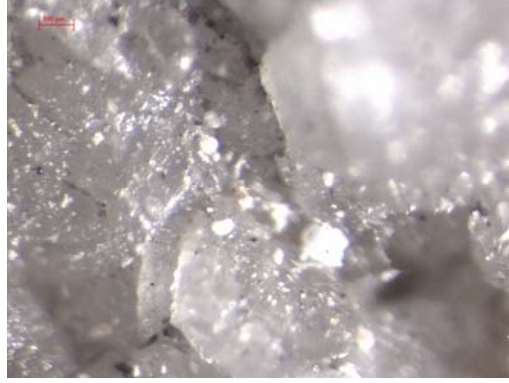
IV d) Biyomineralleştirme ile sağlamlaştırma çalışmaları

Gelişen yöntemlerden birisi olan biyomineralleştirme taş yüzeylerinin korunmasında denenmiş, bazı kireç taşlarında başarılı olmuştur (Oriol and Levrel, 2002), yöntem henüz mermerlere uygulanmamıştır. Bu proje kapsamında yöntem mermerlerin yüzey korumasında denenmiştir.

Biyomineralleştirme işlemleri için bu proje kapsamında ortak çalıştığımız LRMH (Laboratoire Recherche de Monuments Historique) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır.

Yüzey koruması amacı ile biyomineralleştirme çözeltisi, 1000ml damıtık su içine 25 gr besin bileşimi konup iyice karıştırıldıktan sonra 3 gr bakterinin eklenmesi ile hazırlanmıştır. Bu solüsyon 12 saat bekletilmiş ve bakterilerin yeterli besini alıp canlanmaları sağlanmıştır. Daha sonra bakteri solüsyonu fırça yardımıyla mermer örnekleri üzerine sürülmüştür. 5 gün boyunca sadece besin solüsyonu fırça yardımı ile sürülmeye devam edilerek bakterilerin beslenmesi sağlanmıştır. Bakterilerin biyomineralleştirmeyi sağlamaları için dört ay beklenmiştir. Şekil 23'te bu şekilde yüzey koruma işlemi yapılmış mermerin yüzeyinde biyomineralleştirme sonucu oluşan kalsit tanecikleri izlenmektedir.

Bu tür çalışmaların bakteriler kullanılarak ve başka yöntemlerle sağlamlaştırılmış olan mermerlerin üzerinde koruyucu olarak denenmesinin verimli olabileceğine karar verilmiştir.



ŞEKİL 25. AUG0BIS kodlu mermer yüzeyinde bakteriler ve besin solüsyonu uygulamasından sonra, iri kalsit taneleri üzerinde ve arasında biyomineralleşmeyle oluşan kalsit taneleri (stereomikroskop görüntüsü 100X).

TARTIŞMA VE SONUÇ:

Bu proje kapsamında bozulmuş mermerleri sağlamlaştırma metodu olarak seçilen ve kullanılan nano taneli $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltilerinin başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Sağlamlaştırma işlemleri sonrası mermerlerde olan mikroyapı değişimleri ince kesitlerin optik mikroskop analizleri, kalın kesitlerin SEM-EDX analizleri ile SEM ve ince kesit görüntülerinin “Leica Application Suit (LAS)” programı ile nicel görüntü analizleri ile belirlenmiştir. Mikritik kalsit kristallerinin mermerin mikroçatlakları içinde yer yer oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca bu işlemlerle hava kirliliğinden etkilenen mermerin yüzeyindeki jips kristallerini örten mikritik kalsit tabakası oluştuğu da izlenmiştir. Ölçümler renk değişiminin olmadığını, gözenekliliğin azaldığını ve ultrasonik hız değerlerinin arttığını göstermiştir. Ancak sağlamlaştırılmış mermerlerin ultrasonik hız değerleri sağlam mermerin ultrasonik hız değerlerinden oldukça düşüktür. Bu da sağlamlaştırma işlemlerinin tekrarlanması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca bundan sonraki araştırmalarda yapılacak detaylı dilatasyon ile ölçümleri bu işlemlerin uzun zaman içindeki dayanıklılığı konusunda kapsamlı bir veri tabanı oluşturulmalıdır.

Bu çalışmada dilatasyon özelliklerinin mermerin mikroyapısına bağlı olduğu, yüzeydeki bozulma bölgesinde dilatasyon farklılıkları oluştuğu ve bunun taşın özgün mikroyapısına göre azalabileceği veya artabileceği saptanmıştır. Ancak bu farklılıklar ısı değişimi ve nem değişimi için ayrı ayrı izlenebilmiştir. Bu iki önemli değişkenin özgün ve bozulmuş taşa bir arada etkileri ve sağlamlaştırma işlemi sonrası örneklerdeki değişimin de beraber değerlendirilmesi için daha detaylı uzun çalışmalara gerek vardır.

Bu projenin en önemli kazançlarından biri dilatasyonun kinetik takibi metodunun kullanılması ve laboratuvarımıza bu ölçümü yapabilecek cihazın kazandırılmasıdır. Dilatasyonun kinetik takibi, sağlamlaştırma işlemlerinin değerlendirilmesi, malzemelerin davranışlarının uyumluluk değerlendirilmeleri açısından son yıllarda önem kazanmıştır ve Avrupa’da iki ve Amerika’da bir laboratuvarında bu ölçümler yapılmaktadır (Mertz ve Jeannette, 2004; Scherer, 1997). Bu projeye laboratuvarımız bu konudaki çalışmalarda, özellikle sağlamlaştırma işleminin başarısını değerlendirmede uluslararası ölçekte katkıda bulunma olanağına sahip olmuştur. Bundan sonraki detaylı çalışmalarla bu konuda katkılar yapılması planlanmaktadır. Nanotaneli çözeltiler bazı

organik moleküllerle birlikte de kullanılarak, bakterisiz biyomineralleştirme metotlarının geliştirilmesi düşünülmektedir (Tiano ve diğerleri, 2006).

Amorf silika kolloidal çözeltisi Syton X 30 ve esneklik kazandırılmış etil silikatlardan Funcosil KSE 500 STE mermerin yapısına doğrudan nüfuz etmemiştir. Seyreltilen çözeltileri daha başarılı olmuştur ve sağlamlaştırma ile ultrasonik hız artışları izlenmiştir. Bu sağlamlaştırmalar mermerin yapısından farklı olarak silikat yapı oluşturmaktadır. Bu yapının dilatasyon özellikleri ve mermerin özgün ve bozulmuş yapısının dilatasyon özellikleri arasındaki ilişkiler detaylı dilatasyon çalışmalarıyla değerlendirilmelidir. Silikat yapı oluşturma çalışmaları mermerlerin kil ve amorf silika içeren doğal mikro damarlarının açılmasıyla olan bozulmalarını kontrol etmek açısından önem taşımaktadır (Caner-Saltık ve diğerleri, 2001).

Bu çalışmada *bacillus cereus* bakterisi kullanılarak yapılan biyomineralleştirmeyle yüzey koruma işleminin mermerler için de başarılı olacağı kanısına varılmıştır. Özellikle nanotaneli çözeltilerle sağlamlaştırma yapıldıktan sonra biyomineralleştirmeyle yapılacak yüzey koruma işlemi faydalı olabilir.

FRANSIZ ARAŞTIRICILARLA İŞBİRLİĞİ:

Proje süresince, 2004 yılı Kasım ayında Türk ekibinden iki araştırmacı Ş. Demirci ve E. N. Caner-Saltık Fransa'daki ekiple laboratuvarında (LRMH), sırasıyla bir hafta ve üç hafta olmak üzere, Aralık 2004 'te de iki Fransız araştırmacı G. Oriol ve J. Mertz, ODTÜ Malzeme Koruma laboratuvarında bir hafta olmak üzere çalışmış ve birlikte bazı analizler yapılmıştır. Fransız araştırmacılar ODTÜ'de araştırmaları konusunda birer seminer de vermişlerdir.

2005 yılı Ekim ayında Türk ekibinden iki araştırmacı Ş. Demirci (23-30 Ekim 2005) ve E. N. Caner-Saltık (23 Ekim-13 Kasım 2005) laboratuvarında (LRMH), sırasıyla bir hafta ve üç hafta olmak üzere, 19-26 Kasım 2005 'te de iki Fransız araştırmacı G. Oriol ve J. Mertz, ODTÜ Malzeme Koruma laboratuvarında bir hafta olmak üzere çalışmış ve birlikte bazı analizler yapılmıştır.

Çalışmalar olumlu sonuçlar vermiş, bir uluslararası ortak yayın hazırlanmış ve taş sağlamlaştırma üzerine laboratuvarımızda iki doktora tezi başlatılmıştır (1- Historic Stone Consolidation with dispersive Silicate Solutions/ Tarihi Taşların Silikat Dispersiyonlarıyla Sağlamlaştırılması-Doktora öğrencisi: K. Göze Akoğlu 2- Consolidation of Historic Limestone with Carbonation and Biomineralization/ Karbonatlaşma ve Biyomineralleştirme ile Tarihi Taşların Sağlamlaştırılması-Doktora Öğrencisi: Evin Caner-Özler).

KAYNAKLAR:

Ambrossi, M., Dei, L., Giorgi, R., Neto, C., Baglioni, P., 2001, Colloidal particles of Ca(OH)₂ Properties and applications to restoration of Frescoes, Langmuir, 2001, 17, 4251-4255.

Caner- Saltık, E.N., Özgenoğlu A., Topal, T., 2001 “Stages of damage to marble by salt crystallization” Eds: R. Snetlage, J. Weber, Proceedings of the 11th Workshop Eurocare, Euromarble EU496, Kartause mauerbach, Vienna, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege-Zentrallabor, München. 53-61.

Caner- Saltık, E.N. ve diğerleri, 2005, TÜBİTAK Araştırma Projesi İçtag-I684/PIA Gelişme Raporu “Tarihi Mermerlerin Korunmasında Biyomineralleştirme ve Nanotaneler Teknolojilerini Kullanarak Yeni Metotlar Geliştirme” Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Emine N. Caner-Saltık, 26 sayfa.

Charola, A. E., 2001, “Water Repellents and Other “Protective” Treatments: A Critical Review”, Eds: K.Littmann, A.E. Charola, Hydrophobe 3, 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Aedificatio Publishers, pp 3-20.

Dheilly, R. M., Tudo, J., Sebai bi, Y., Queneudec, M., 2002, Influence of Storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂, Construction and Building Materials 16 (2002), 155-161.

Folk, R.L., 1962, Spectral subdivision of limestone types. In: Classification of Carbonate Rocks (ed: W.E. Ham) Mem. Amer. Assoc. Petr. Geol. 1, 62-64.

Giorgi, R., Dei, L., Baglioni, P., 2000, A new method for consolidating wall paintings based on dispersion of lime in alcohol, Studies in Conservation, 45, 154-161.

Giorgi, R., Dei, L., Massimo, C., Schttino, C. and Baglioi, P., 2002, Nanotechnologies for conservation of Cultural Heritage: paper and Canvas Deacidification, Langmuir, 187, 8198-8203.

Kang-Seok Seo, Choon Han, Jung-Ho Wee, Jin-Koo Park and Ji-Whan Ahn, 2005, Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol and aqueous ethanol solution as the solvent, Journal of Crystal Growth, 276 (2005), 680-687.

Mangio, R., and Bergkvist, H., 1997, Colloidal silica sols in the conservation of limestone and marble. In: Koutsoukos, P. G., Kontoyannis, G, editors. Eurocare, Euromarble Proceedings, EU496- Workshop 7, ICH/HT- FORTH, Patras, Greece, 60- 65.

Mertz, J.D., and Jeanette, D., 2004, Effect of Water Repellent Treatments on the Hydric Dilatation of Sandstone during water capillary absorption and drying stages, Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm, June 27- July 2, 2004, Stockholm, 355-362..

Orial, G., Levrel, G., 2002, “Première approche de traitement de surface du plâtre par biomineralization” Colloque “Le plâtre: l’Art at la matière”, Cergy-Pontoise (France). 347-355.

Qianyao, S., Vrieling, E.G., Rutger, A. van S., Sommerdijk, A.J.M., Nico, 2004, Bioinspired synthesis of mesoporous silicas, *Current opinion in Solid State and Materials Science*, 8, (2004), 111-120.

Sasse, H. R., and Snetlage, R., 1997, Methods for the Evaluation of Stone Conservation Treatments, In: Saving our Architectural Heriatge: The Conservation of Historic Stone Structures. N.S. Baer and R. Snethlage, Eds., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 223-243

Scherer, G.W., 1997, Effect of drying on properties of silica gel, *journal of Non-Crystalline Solids*, 215 (1997), 155-168.

Simon, S. ve Felix Horn, “The four Virtues of the Porta della Carta, Ducal Palace, Venice- Ultrasonic Velocity investigation of Gothic Marble Sculptures”, Proceedings of the 11th Workshop Eurocare, Euromarble, EU 496, Forschungsbericht 19/2001 pp.5-16.

Strotmann, R., Maryniak-Piaszczyński, E. M., 2000, Dispersed Hydrated lime for the preservation and conservation of stone monuments. In: Fassina, V, editor. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Istituto Veneto peri Beni Culturali, Venice, V.2, 477-483.

Tiano, P., Cantisani, E., Sutherland, I., paget, J.M., 2006, Biomediated reinforcement of weathered calcareous stones, *Journal of Cultural Heritage*, 7, pp. 49-55.

Wendler, E., 1997, New Materials and Approaches for the Conservation of Stone, In: Saving our Architectural Heriatge: The Conservation of Historic Stone Structures. N.S. Baer and R. Snethlage, Eds., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 181-196

Proje Yürütücüsünün Adı-Soyadı	İMZASI	TARİH
Prof. Dr. Emine N. Caner-SALTIK		20 Mayıs 2007