

BİYO-REMEDİASYON: TARİHİ YAPILARDA KULLANILAN KARBONATLI TAŞLARDA GÖRÜLEN SİYAH KABUK TABAKASININ TEMİZLİĞİNDE ALTERNATİF BİR YÖNTEM OLARAK BİYO-TEMİZLİK VE BİYO-SAĞLAMLAŞTIRMAÖğr. Gör. FATMA ŞENOL¹**Özet**

Taş, geçmişten günümüze gerek yapılarda gerekse plastik eserlerde en çok kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır. Hem renk ve doku olarak çeşitliliği hem de yapısı, dayanımı ve şekil verme özellikleri göz önüne alındığında oldukça farklı türde taşın, pek çok farklı kullanım gördüğü su götürmez bir gerçektir. Taşın kullanımını etkileyen bu fiziksel özellikler aynı zamanda taşın zamana karşı dayanımını da büyük oranda etkilemektedir. Bu nedenledir ki kültürel mirasın korunması alanında, üzerinde en çok çalışılan konulardan birisi de antikitede kullanılan taş malzemelerin korunması ve onarımı olmuştur. Bu çalışmada üzerinde durulan biyolojik iyileştirme konusu ise, genel olarak, zararlı ve aşındırıcı bileşiklerin canlı organizmalar aracılığı ile ortamdaki uzaklaştırılması işlemini tanımlamakta, bir başka deyişle mikroorganizma metabolizmaları kullanılarak taş üzerindeki kirlilik ürünlerinin temizlenmesi ve mikroorganizma uygulanan bünyenin sağlamaştırılması ile ilgili yöntemleri ele almaktadır. Makalede, taş malzemenin yapısında en çok görülen bozulma ürünleri ve sebeplerin yanı sıra; bu tür oluşumların tedavisinde en çok kullanılan koruma uygulamaları ile bu uygulamalara alternatif bir yöntem olarak biyolojik iyileştirme konusunun da değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyo-remediasyon, koruma, onarım, sağlamaştırma, taş, bozulma

1

BIO-REMEDIATION:USAGE OF BIO-CLEANING AND BIO-CONSOLIDATION AS AN ALTERNATIVE METHOD FOR CLEANING OF THE BLACK CRUST LAYER ON THE CARBONATE STONES AT HISTORICAL STRUCTURES**Abstract**

Since ancient times, the stone is one of the most used materials either for constructions or plastics. From past to present it is an incontestable fact that various types of stone has been being used for several different aims due to either its variety of color and texture or its structure, strength and its feature of shaping. Theses features which effect the utilization of the stone also influence its strength across the time. So that is the reason why, when it comes to study on conversation of the cultural heritage, the conservation of the stone materials used in antiquity is the most examined subject. The bio-remediation subject that is emphasized in this study is, in general, determining the removal process of destructive and corrosive agents through live organisms, meaning, methods of cleaning of pollution products on the stone using microorganism metabolism and consolidation of the structure on which these microorganisms applied. In this article, apart from the corruptions most seen in the structure of the stone and reasons of that, the conservation applications on these kinds of formations and as an alternative to these, biological remediation and its applications are aimed to be studied.

Keywords: Bio-remediation, conservation, restoration, consolidation, stone, degradation

Özgün Araştırma/Original Article

¹ Sorumlu yazar/Corresponding Author:Pamukkale Üniversitesi, Türkiye, fsenol@pau.edu.tr

Giriş

Mikroorganizmaların eşsizliği ve sıklıkla öngörülemeyen doğaları ile biyo-sentetik yetenekleri, özellikle beşeri bilimler ve diğer bilim alanlarında çözümleri zor olan soruların cevaplanmasında, verilen belirli çevresel ve kültürel koşullar dizisi içinde, adeta aday olmalarına neden olmuştur. Mikroorganizmalar 50 yılı aşkın bir süredir, ileri medikal teknoloji, insan ve hayvan sağlığı, yiyecek işleme, besin güvenliği ve kalitesi, genetik mühendisliği, çevresel koruma, tarımsal biyo-teknoloji, kültürel miras ve benzeri pek çok alanda kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar yalnızca mevcut su, oksijen², ortamın pH ve sıcaklığı gibi koşullara bağlı uygun ve sabit şartlar altında bulduklarında sabit katmanları/metabolize etmede etkili olurlar.

Bilindiği üzere mikroorganizmalar zengin ve karmaşık olandan daha fakir ve basit olana pek çok farklı ortamlar içerisinde gelişebilme özellikleri ile tanınırlar. Bundan da öte, diğer karmaşık yapıları olan organizmalarla -bitkiler ve hayvanlar gibi- karşılaştırıldıklarında uygun olmayan ortam şartlarına daha fazla dayanım gösterirler. Bazı mikroplar özellikle de bakteriler, içinde yaşadıkları ortam alanını zehirlerden arındırırken eş zamanlı olarak da ağır zehirli metalleri ya da bazı bozulmuş tehlikeli organik bileřikleri³ etkili bir şekilde metabolize eder yani metabolizmasına alır ve/veya izole eder ve bu özellikleri sayesinde atık su ve zehirli atık içerikli toprağın temizliği gibi çevresel uygulamalarda da ekonomik bir temizlik yöntemi olarak karşımıza çıkarlar (**Antonioli 2007:29**).

Aslında mikroorganizmalar, genel olarak kültürel mirasın bozulmasına yönelik etkileriyle bilinmelerine rağmen var olan çeşitli koruma uygulamalarının, uygulama yapan üzerindeki zehirli yan etkileri ya da yapılan uygulamanın etkisizliği gibi nedenlerle önceki yöntemlere alternatif olarak, metabolik değişkenliklerinin kullanılması sayesinde koruma ve onarım teknolojileri için giderek artan bir ilgi alanı haline gelmektedirler (**Barbabetola vd. 2008:1**). Venedik Tüzüğü (1964)⁴ ile en az müdahale, geri dönüşümlü olma, yeniden uygulanabilme ve tekrarlanabilme gibi koruma uygulamalarının anahtarı niteliğindeki prensipler belirlenmiş ve böylece kabul edilebilir ya da kabul edilemez koruma çalışmaları için bir çerçeve oluşturulmuştur. Bu tüzükle hem insanın içinde bulunduğu çevreye katılımı hem de koruma fikriyle yapılan, kültürel miras konusundaki bilimsel ve teknolojik araştırmalar konusundaki yaklaşımların değişimi ve gelişimi gerekli kılınmıştır. Bu çalışmada ele alınan biyolojik esaslı yöntemler, korumacılık ihtiyacı ile bazı geleneksel kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre; uygulama yapan kişi için zehirli bir etkisinin bulunmayışı, çevreyi en az düzeyde etkilemesi, düşük maliyeti ve uygulama yapılan tarihi malzeme için daha güvenli oluşu gibi özellikleri göz önüne alındığında bu ilkeler ile örtüşmektedir (**Barbabetola vd. 2012:69**).

Hempel (1978) biyolojik temizlik çalışmalarına öncülük eden ilk bilim adamları arasındadır. Öyle ki, yaptığı çalışmalar sırasında, üre ve gliserin içeren kil lapalarının etkisi karşısında hayrete düşmüştür. Gauri 1992 yılında, *Desulfobrio desulfuricans* türü bakteriler siyah kabuk tabakasının mermer yüzeyinden temizliğinde kullanmıştır. Ayrıca Gauri, bakterinin temizlenmek istenen kalsiyum sülfat tabakasını kirlilik öncesi orijinal yapısı olan kalsiyum karbonata dönüştürdüğünü, yaptığı çalışmalar sonucunda ortaya koymuştur (**Price 2010:15**).

1. Taşların Yapısında Görülen Bozulma Ürünleri ve Sebepleri

² Mikroorganizmaların fakültatif/istemli koşula bağlı oksijencil ya da zorunlu oksijensiz olup olmamasına bağlı olarak değişir

³ Polisilik aromatik hidrokarbonlar, poliklorinatlı biphenils, pthalat esterleri, nitro aromatik bileşikler ve endüstriyel çözücüler gibi

⁴ 25-31 Mayıs 1964 Tarihinde Venedik'te gerçekleştirilen II.Uluslararası Tarihi Anıtlar ve Teknisyenleri Kongresinde "Tarihi Anıtların ve Yerleşmenin Korunması ve Onarımı için Uluslararası Tüzük" başliğı altında hazırlanan 16 maddeden oluşan tüzük.

Aslında taşlar üzerinde görülen bozulmalar tarihi yapılara yakından bakan herkesin aşına olduğu bir konudur. Yüzyıllar boyunca açık hava şartlarına maruz kalan pek az taş bundan göreceli olarak az etkilenmiş görünse de pek çok taş bu şartlar karşısında her geçen gün daha da çok aşınmaya uğramaktadır. Kültürel miras kapsamındaki eserlerin pek çoğu taş kullanılarak yapılmış olup yavaş yavaş yok olma tehlikesi ile karşı karşıyadır (**Price 1996:1**).

Taşın karakteristik özellikleri belirlenirken bazı taşlar benzer bileşimlere sahip olsalar bile genelde çok az ortak davranışa sahip olabilecekleri göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin Istriyan taş, Lecce kireç taşı ve Carrara mermeri karbonatlı malzemeler olmalarına rağmen bozulma değişkenleri daha çok gözenekliliklerine, gözenek şekline, gözenek boyutu dağılımına ve kimyasal bileşenlerinden çok tanecik boyutlarına göre değişmektedir (**Price 2010:2**). Buradan yola çıkarak, aynı cins fakat farklı yataklardan elde edilmiş taşların bile bozulmaya neden olacak ortam şartlarındaki yapısal değişimlerinin ve değişim hızlarının farklı olacağını düşünebiliriz. Örnek olarak, gözenek geometrisini⁵ verebiliriz. Gözenek geometrisi taşın su, yağ ve gaz ürünlerini bünyesine alma özelliğini etkilemektedir. Taşın rezervuar (depolama) özellikleri, esas olarak da gözenek boğazının⁶ ortalama ölçüsü ve gözenekler arası iç bağlantılar gözenek geometrisi tarafından kontrol edilir. Rezervuar karakteristiği, kristallerin ve taneciklerin boyutu ve şeklinin işlevi olan gözenek alanının düzenlenme biçimine ve iç bağlantılarına göre değişiklik gösterir. Gözenekler gözenek hacmi ile ve gözenek boğazları ise geçirgenlikle hesaplanır. Geçirgenlik ise, sıvının gözenekli ortamdan geçebilme özelliğidir ve bu özellik Darcy yasasına⁷ göre hesaplanmaktadır (**Flügel 2010:282**). İşte lithik malzemelerin, bu yapısal özellikleri onların çevresel faktörler ile etkileşimini de belirlemektedir.

Pek çok araştırma en çok bilinen kirlilik kaynağı olan sülfür dioksit⁸, nitrojen dioksit⁹ ve karbon dioksit¹⁰ üzerine yoğunlaşmıştır. Bunların her birisi su içerisinde çözünerek kireçtaşı, mermer ve kireç katkılı harçlar gibi malzemeler üzerinde reaksiyon oluşturabilecek asidik çözeltilere dönüşürler. Doğada var olan bu kirleticilerin etkileri, insan kaynaklı faaliyetler sonucunda açığa çıkan bozulma ürünleri nedeniyle giderek artmaktadır (**Price 2010:5**). Hava kirliliğinin yanı sıra çözülebilir tuzlar da taş yapısındaki önemli bozulmalara neden olan diğer faktörlerdir. Taş gözenekleri içerisinde büyüyen tuz kristalleri taşın dayanımına karşı bir baskı oluştururlar ve bu baskıya dayanamayan taş toz haline alır. Havadaki kirlilik ürünleri, topraktaki tuz, denizler ya da çöllerden rüzgarlarla taşınan tuzlar, uygun olmayan temizlik ve yapı malzemeleri gibi faktörler malzeme bünyesinde hasara neden olan tuzların kaynağı olabilir. Tuz kaynaklı hasar büyük oranda iki mekanizma ile nitelenebilir: çözülmüş tuzların kristalizasyonu¹¹ ve tuzların hidratasyonu¹². Prensip, her tuz kristallenme ile hasara neden olabilirken hidratasyon hasarı sadece yapısında birden fazla hidratasyon hali olan tuzlar tarafından gerçekleştirilebilir. Anhidrit¹³ tuz olan tenardite¹⁴ (Na_2SO_4) ya da dekahidrat¹⁵ olan mirabilit¹⁶ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

⁵ Gözeneklerin geometrik yapısı, maruz kaldıkları ortam şartlarındaki dayanımlarını etkileyen faktörlerden birisidir.

⁶ Gözenekler arası geçişi sağlayan boğaz/ küçük alanlar ya da minimal kesit alanlarının daraldığı bölgeler büyük gözeneklerle bağlantılıdır

⁷ 1856 yılında Fransız hidrolik mühendisi Henry Darcy, suyun kum kolonları içerisindeki hareketini izlemiş ve bu deneyler sonucunda kum kolonundan geçen su hacminin yük ile doğru orantılı olup kum kolonunun uzunluğu ile ters orantılı olduğunu tespit etmiştir. Yani debi yük kaybıyla doğru akış yolu ile ters orantılıdır.

⁸ Kimyasal formülü SO_2 olan renksiz bir gazdır aynı zamanda kükürt dioksit olarak da bilinir. Sülfür içeren kömür ve petrolün yanması sonucu ortaya çıkar.

⁹ Kimyasal formülü NO_2 olan boğucu, kahve renkli ve duman kokulu bir gazdır. Azot dioksit olarak da bilinir.

¹⁰ Renksiz ve kokusuz olup, kovalent bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşan moleküle sahip, normal şartlarda gaz halinde bulunan bileşik.

¹¹ Kristalleştirme

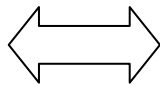
¹² Bir iyon veya molekülün su molekülleri tarafından sarılması yani su molekülü ile etkileşimidir.

¹³ Susuz kalsiyum sülfat (CaSO_4) yapısında, kayaç oluşturan bir tür mineral. Kimyasal açıdan alçıtaşından tek farkı kristalleşme

olarak da görülebilen sodyum sülfat¹⁷ hem kristalizasyon hem de hidrasyon sonucu oluşan hasara neden olabilir. Tuz hasarları sadece dış ortamda bulunan taş eserler üzerinde değil aynı zamanda tuzların higroskopik olma özelliğinden dolayı kapalı ortamda sergilenen malzeme üzerinde görülebilmektedir. Tuzların hasarına neden olan diğer bir durum ise ısı değişimine bağlı termal genişlemedir (**Price 2010:7**). Sonuç olarak taşlardaki bozulmalar çok farklı faktörlere bağlı ve yapıda olabilmektedir. Taş malzeme, aşamalı olarak ayrışmaya uğrayabilir ve zamanla birlikte büyük boyutlu parçalar yüzeyden ayrılabilir. Bazen yüzeyden bir kabarma ve patlama olurken bazen de taş tüm bütünlüğünü kaybeder ve ufalanarak parçalanır. Bazı durumlarda ise taş alt tabakalarda kohezyonunu kaybetmişken, çıplak gözle bakıldığında ise yüzeyde çok iyi durumda görünür.

Fitzner (**1992**) yapıların cephelerinde görülen bozulma haritalandırmalarına temel olarak kullanabileceği hava kaynaklı bozulmaların sınıflandırmasını yapmış ve daha sonra ek olarak da Fitzner ve Heinrich (1994) tarafından bu bozulmalar görsel olarak verilmiştir. Benzer ama daha basit bir sınıflandırma sistemi ise Verges-Belmin (**1992**) tarafından da tanımlanmıştır. Ayrıca yine Massa, Naldini ve Rorro (**1991**) tarafından da benzer çalışmalar yapılmıştır. Fitzner'in sınıflandırmasında tamamen görsel inceleme sonucu tespit edilen ve ortam şartlarına bağlı on dokuz farklı bozulma türünden söz edilmektedir. Zezza (**1990,1994**) malzeme yüzeyinde görülen farklı bozulma formlarının haritalandırılmasında dijital imge/imaaj yöntemini kullanmıştır (**Price 2010:1-2**). ICOMOS¹⁸- ISCS¹⁹ tarafından 2008 yılında bilim adamları, korumacılar ve teknikerler arasında taşın bozulmaları ve korunması konusunda terminolojik karmaşaya bir son vermek adına küçük bir terimler sözlüğü yayınlanmıştır. Bu sözlük ile olabilecek bozulma ürünleri ile ilgili genel bir dil oluşturulmaya çalışılmıştır. Mimari ve heykeltıraşlıkta kullanılan mermer malzemeler üzerinde en çok görülen bozulma ürünleri ise bu sözlükten faydalanılarak oluşturulan aşağıdaki gruplandırma göz önüne alınarak değerlendirilebilir. Tespit işlemi gerçekleştirilirken unutulmaması gereken bir diğer konu ise taşın bünyesindeki bozulma türünü doğru olarak tanımlamanın yanı sıra bozulmanın derinliği ve yayılımının belirlenmesi gerektirir.

Çatlak ve Aşınmalar



Çatlaklar:

- Kırık
- Yıldız şekilli çatlak
- Kılcal çatlak
- Çatlak
- Yarıлма

Aşınma

suyunun olmamasıdır, nemli ortamda molekülüne su alarak jipse yani alçıtaşıma dönüşür. Genelde kaya tuzu ve jips ile bir arada bulunur.

¹⁴ Bir sodyum sülfat mineralidir (Na_2SO_4).

¹⁵ Molekül ya da birim hücre başına on su molekülü içeren katı bir hidrattır.

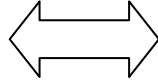
¹⁶ Tenardit bünyesine su yavaş yavaş nüfuz ettiğinde mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dönüşür.

¹⁷ Sülfürik asidin sodyum tuzudur. Susuz halde (anhidroz) tenardit (Na_2SO_4) minerali olarak bilinen katı, beyaz ve kristal formda bulunur. Dekahidrat halde ise mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) minerali olarak bilinen doğal formunda bulunur.

¹⁸ Uluslararası Anıtlar ve Siteler Konseyi (International Council of Monuments and Sites)

¹⁹ Taş için Uluslararası Bilim Komitesi (International Scientific Committee for Stone)

Ayrılmalar



Ayrılmalar

- Kabarma şeklinde
- Patlama şeklinde
- Yapraklanma şeklinde (pul pul dökülme)

Çözülme/dağılma şeklinde

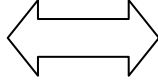
- Ufalanma
- Tanecikli dağılma
- Tozuma/tebeşirlenme
- Kumlanma
- Şekerlenme

Parçalara/bölgümlere ayrılma : büyük parçalı ya da kırıntılı

Soyulma

Pullanma

Parça Kaybına dayalı bozulma



Çukurlaşma : oyuk

Erozyon :

- Farklı özellikli erozyon
- Bileşik kaybı veya matris/ana yapı kaybı
- Yuvarlanma
- Pürüzlenme

Mekanik hasar:

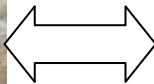
- Darbeye dayalı hasar
- Kesik veya çizik nedenli hasar
- Aşındırma veya kilitlemeye dayalı hasar

Mikrokarst : su ve kimyasal korozyon kaynaklı erozyon süreci ile ilişkili toz ve parçacıklar aracılığı ile oluşan küçük kraterler

Kayıp parçalar : boşluklar

Delikler

Renk değişimi ve tortular



Kabuk:

- Siyah kabuk
- Tuz kabuklanması

Tortu

Renk değişimi:

- Çok renklilik
- Beyazlama
- Nemli alan
- Pas görünümlü değişim

Efloresans:

Kalkerlenme : kireç taşı yumruları

Film tabakası oluşumu

Parlaklık

Grafitiler

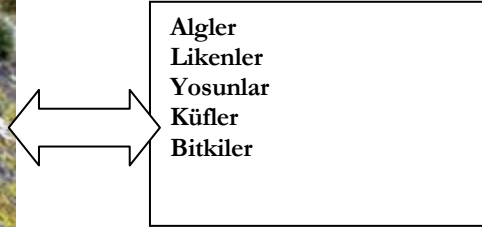
Patina

- Demir oranı yüksek patina
- Oksalatlı patina

Lekelenme

Sub-efloresans

Biyojik kolonizasyonlar



1.1.Bozulmaların Sınıflandırılması

a) Parça Kaybı:

Fiziksel bir etki ya da kırılmaya bağlı olarak malzeme bütünlüğünde meydana gelen eksilmelerdir.

b) Çatlaklar ve ayrılmalar:

Bir parçanın diğerinden ayrılması sonucu ortaya çıkan bu tür oluşumlar tek başlarına ve çıplak gözle net bir şekilde görülebilirler (**ICOMOS-ISCS:10**).Taş bünyelerinde farklı boyutlarda kılcal ve derin çatlaklar görülebilir. Bu tip oluşumlar malzemenin doğal yapısında, yüksek ve düşük değerli sıcaklık farklılıkları - hem günlük hem de mevsimsel bazda- gibi çevresel faktörler sonucunda malzeme yapısında oluşan baskıya bağlı meydana gelen fiziksel bozulmalardır (**Akyol vd.2013:2**). Çatlaklar taş bünyesinde bir taraftan diğer tarafa hareket edebilir. Yıldız çatlak, yıldız formuna sahip olup, paslı demir ya da mekanik etki sonucu meydana gelen hasarlar bu tür oluşumlara neden olabilir. Kılcal çatlak, genişliği < 0.1 mm olan çatlaklara denir. Birbiri ile bağlantılı olup sanki bir ağ oluşturmuş şekilde görüntüye sahip olan çatlaklar da ayrı bir sınıf oluştururlar. Yarılmalar da yine taş yüzeyinde görülen bir diğer bozulma ürünüdür. Yapısal elemanların dikine bir şekilde düzenlendiği durumlarda, yarıma şeklindeki oluşumlar mikro çatlak ya da kil/silt gibi zayıf tabakalarda çatlakların oluşması ile meydana gelir. Çatlaklar, yapraklanma şeklindeki bozulmalarla karıştırılmamalıdır. Çatlaklar, atmosferik kaynaklı etkiler sonucu oluşabileceği gibi, işçilik hatası, statik sorunlar, paslı birleştirme elemanları, taşın sertliğinden daha fazla sertliğe sahip harçlar gibi etmenler nedeniyle de oluşabilirler (**ICOMOS-ISCS:10**).

c) Aşınmalar – kir ve siyah kabuklanma

Daha çok dış faktörler sonucunda malzeme bünyesinde meydana gelen bozulma ve kirlilik ürünleridir. Atmosferik kirlilik ve asit birikimi tarihi yapılarda kullanılan taş malzeme üzerinde en çok bilinen bozulma ürünlerinin sebebi olarak görülmektedir. Şehirlerdeki katı, sıvı ya da gaz formlu atmosferik kirlilik ürünleri şeklindeki birikimler zararlı tuzlardan kaynaklı oluşumları ve kimyasal aşınmaları tetiklemektedir (**Cultrone vd.2008:742**). Asidik kirleticilerin

kalkerli malzeme üzerindeki etkileri, taşın bulunduğu çevre ile de doğrudan ilişkilidir. Eğer taş yağmur suları tarafından sürekli olarak yıkanmaya tamamen açık bir ortamda ise, nem ve kirlilik etkisiyle tetiklenen reaksiyon ürünleri de yağmur suyu ile taşın yüzeyinden akar ve yüzey kalınlığı aşamalı olarak azalır; ancak taş malzeme kısmi olarak bir koruma örtüsüne/çatısına sahipse bu durumda yukarıda sözü edilen kimyasal tepkime ürünleri yüzeyde yoğun bir siyah kabuk tabakası şeklinde birikim oluşturabilir (**Price 2010:5**). Taş malzeme bünyesindeki aşınma ürünleri daha çok renk değişimi, tabaka birikimi, biyolojik aşınma ve başkalaşım, kristal yapıdaki değişim ve yüzey değişimi şeklinde görülmektedir.

Geçtiğimiz on yıllar içerisinde daha çok organik ve inorganik bileşiklerdeki birikimlerin, siyah kabuklanma şeklindeki oluşum, nitrasyon, sülfasyon ve hidrokarbonlar ile diğer organik kirlilik ürünlerinin toz içerisinde çökmesi gibi değişimlerin daha çok mikrobiyal biyofilm²⁰ ürünleri ile ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır (**Dhami vd. 2014:2**). Aslında özellikle şehirlerde, nitrasyon, sülfasyon ve buna bağlı bazı belirli durumlarda siyah kabuklanma ve hidrokarbonlar ile diğer organik kirlilik ürünlere bağlı kirlilik oranları hızla artmaktadır. Yapılan tüm çalışmalar nitrasyon ve sülfasyonun petrol ve yan ürünleri kaynaklı olan nitrojen oksitler ve sülfür dioksit gibi inorganik atmosferik kirlerin neden olduğunu doğrulamaktadır. Yani açık havada bulunan sanatsal nitelikli taşların bünyesinde oluşan bozulmaların ana sebebi büyük oranda, havada bulunan nitrik ve sülfürik asit içerisindeki oksitlerdir. Bu oksitler özellikle taş yapısındaki karbonata etki ederler. Karbonatı yağmur suyu ile kolayca akabilen/yayılabilen sülfatlara ve yüksek çözünürlüklü nitratlara dönüştürürler (**Ranalli vd. 2003:2**).

Siyah kabuklanma olarak da bilinen, mineral matriksde atmosferik parçacık karışımları -sporlar, polenler, toz ve is içeren aromatik ve alifatik hidrokarbon²¹ serisi- ile hapsolmuş alçı taşı kristalleri -buna tekrar kristallenmiş kalsit de dahildir- bileşimidir. Bu koyu gri ya da siyah yüzey tabakası, genelde lithik malzeme üzerinde doğrudan yağmura maruz kalma ya da mermer yapısında bazı değişimlere neden olan bir tabakalanma mekanizması ve renk değişimi ile eş zamanlı olarak sülfasyon kaynaklı tabakalar şeklinde görülebilir. Mermer sülfatlaşması, ana atmosferik kirlilik ürünü olan sülfür dioksit nem ile birleştiğinde ortaya çıkar. Nem ile birlikte sülfür dioksit sülfürik aside dönüşerek mermer ve diğer çözülebilir kalkerli malzemeler ile tepkimeye girerek alçı taşı formunu alır. Bu alçı taşı tabakasının kristallenmesi sırasında yağmur suyu ile yıkanamayan ve havada bulunan karbon partikülleri ve kirlilik ürünleri mermer yüzeyinde birikir ve tamamen yeniden yapılanmış mineral matriksi olan siyah kabuk tabakasını oluştururlar (**Triano vd. 2013:294**). Siyah kabuk tabakası şeklindeki yüzey birikimleri, taşın yapısındaki karbonatın sülfatlaşmasında ya da sülfatlaşmamasında kritik bir role sahip olan metalik ve karbonik içerikli parçacıkların birikimlerinden etkilenmektedir (**Cultrone vd. 2008:742**). Özellikle İtalya'da siyah kabuk tabakasının kaynağı ve yapısı üzerine yapılan araştırmalar uçucu kül gibi karbon içerikli partiküllerin bu tabakanın siyah renkli olmasına neden olduğunu kanıtlamıştır (**Price 2010:5**).

Hava kirliliği aynı zamanda farklı türde organik ve inorganik bileşiklerin taş malzemelerin yüzeyinde birikiminde de etkili olur. Bu tür birikimler alçı taşı bileşikleri içermekle birlikte

²⁰ Hücrelerin birbirine ve/veya buldukları yüzeye yapıştıkları bir mikroorganizma kümesidir. Birbirine bağlı bu hücreler genellikle kendilerinde üretilen hücre dışı polimerik (EPS) içine gömülüdürler. Biyofilmler canlı ya da canlı olmayan yüzeylerde oluşabilirler.

²¹ Hidrokarbon sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşan kimyasal bileşiklerin genel adı olup, yapılarına bağlı olarak alifatik, aromatik ve alisiklik bileşikler olarak gruplandırılırlar. Alifatik hidrokarbonlar, hidrojen atomlarının bağlı olduğu düz veya dallanmış karbon zincirlerinden meydana gelirler. Doymuş ve doymamış olarak ayrılırlar. Doymuş alifatik hidrokarbonlar arasında alkanlar ve parafinler yer alır. Metan, etan, protan bunlar arasındadır. Doymamış hidrokarbonlar içerisinde ise akenler, aklınler ve aromatik hidrokarbonlar yer alır. Aromatik hidrokarbonlar bir veya daha çok benzen halkası içerirler.

siyah kabuk tabakasından çok daha büyük gözeneklere sahiptirler, çünkü alçı taşı malzemenin kimyasal olarak aşınmasından değil de karbonatlı partiküllerin atmosferde yer alan polen, toz ve sporlar ile karışmasından oluşan atmosferik bir tortulanma mekanizmasından meydana gelmektedir (**Triano vd. 2013:294**). Yapılan araştırmalar, şehirlerdeki kirliliğin ana sebeplerinden birisi olan dizel araçların egzoz gazlarından kaynaklı parçacıkların, SO₂ 'in nemli ortamda sülfat gibi katalize olarak sabitlenmesinde yüksek etkiye sahip olduğunu göstermiştir (**Cultrone vd.2008:742**). Schiavon (1992) tarafından bu yapılanmanın gelişimini aydınlatmaya yönelik siyah kabuk tabakası üzerinde tabakalandırma çalışması gerçekleştirilmiş ve bu çalışma sonucu, tabakanın büyümesinin orijinal taş yüzeyinin durumuna göre içeriye ve dışarıya doğru olmak üzere iki yönde gerçekleştiği ayrıca içeriye doğru olan gelişmenin daha baskın olduğu saptanmıştır.

2.Biyo-remediasyon

Biyo-remediasyon/biyolojik iyileştirme terimi ise, genel olarak canlı organizmaların, zararlı ve aşındırıcı bileşiklerin ortamdan uzaklaştırması işlemini tanımlamada kullanılmaktadır (**Antonioli 2007:29**). Bir başka ifadeyle biyo-remediasyon, mikroorganizma metabolizmalarının kirlilik ürünlerinin temizlenmesinde ve uygulanan bünyenin sağlamaştırılmasında kullanılmasıdır. Biyo-teknoloji alanındaki son gelişmeler ve sonrasında pek çok alanda kullanılabilirliği, kültürel miras çalışmalarında da mikrobiyolojik uygulamaların kullanımını ilgi çekici kılmıştır (**Gioventu vd. 2021:1**). Bu teknoloji biyostimulasyon²² -uyaran canlı yerli mikrobi popülasyonu-, biyoaugmentasyon²³ -canlı popülasyonun yapay girişi-, biyoakümülyasyon -canlı hücreler-²⁴, biyosorpsiyon²⁵ -ölü mikrobi bio-kütle-, phytoremediasyon²⁶ -bitkiler- ve rhizoremediasyon²⁷ -bitki ve mikrop etkileşimi- gibi konuları da içerisine almaktadır. Biyo-remediasyon yöntemi alanda in-situ olarak kullanılabilmesi gibi ex-situ yani ortamı dışında da kullanılabilir (Sharma 2012:202).

Temizlik tarihi yapılar üzerinde gerçekleştirilen koruma programının önemli bir parçasıdır ve doğru temizlik işlemi sayesinde malzeme yapısındaki birikimlerin gelecekte neden olacağı daha derin hasarların önüne geçilmiş olur (**Capitelli vd. 2007:1**). Mimari ve heykeltıraşlık alanında kullanılan taş malzeme fiziksel, kimyasal ve biyolojik kaynaklı çeşitli faktörler nedeni ile bozulma sürecine girmektedir (**Dhami vd. 2014:1**). Sanat eserleri içerisinde patolojik durumları en iyi bilinenler genelde taş ve duvar resmi gibi lithik malzemeler ile ilişkili olanlardır (**Ranalli vd. 2003:2**). Dış ortamda bulunan taş malzemeler özellikle de kireç taşı gibi gözenekli ve suya karşı hassasiyeti olan malzemeler bu ortam şartlarından etkilenirler. Su genellikle gözenekler tarafından emilirken zararlı ve aşındırıcı etkiye sahip klorür iyonları gibi iyonlar ile asitleri gözeneklerden içeriye taşır. Ayrıca, kalıcı nitelikli çevresel, endüstriyel kirlilik ürünleri, parçacıklar, is ve duman şeklindeki oluşumlar malzeme bünyesindeki bozulmaları hızlandırıcı birikim oluştururlar (**Swarnjit vd. 2012 :79**). Bu oluşumlara ek olarak sanatsal özellikli taş işçiliğindeki organik madde kaynaklı sorunlar ise, yetersiz geçmiş onarım uygulamalarının ve yağ yanması sonucu ortaya çıkan hidrokarbon esaslı görünümünün göstergesi olabilir.

²² Bioremediasyona uygun, varolan bakterilerin ortama uyarlanması

²³ Kirlilik ayrışma oranının bakteri kültürlerinin eklenmesi ile hızlandırılması

²⁴ Biyolojik birikim. Bu kavram, organizma dokusunda solunum, emilim/sindirim, ya da doğrudan ilişki kurmak yolu ile kimyasalların biriktirilmesini ifade eder.

²⁵ Biyolojik olarak yapılan adsorpsiyon yani yüzeye tutunma yöntemidir.

²⁶ Bitkisel arıtım. Metaller, pestisitler, çözücüler, patlayıcılar ve ham Petro gibi kirleticilerin etkilerini azaltmak ya da ortadan kaldırmak için bitkilerin kullanımı.

²⁷ Bitkisel ve bakteriyel oluşumların bulunduğu rhizosphere toprak altındaki kirliliğin mikroorganizmalar tarafından temizlenmesi.

Bugüne kadar hem fiziksel hem de kimyasal yöntemler çözülebilir ajanlar ve sürfaktanların²⁸ kullanımıyla taş yüzeyinde yer alan kirlilik ürünlerini ve tabakaları temizlemede geniş anlamda kullanım görmüştür (**Ranalli vd. 1999:231**). Mimari yapılarda ve heykeltıraşlıkta kullanılan taşın bozulma durumu sınırlı uygulama durumuna sahip geleneksel yöntemlerin ötesinde biyoremediasyon gibi yeni yöntemlerin gelişimine yol açmıştır.

2.1. Biyoremediasyon Prensipleri

- Bu uygulamanın etkili olabilmesi için kullanılan mikroorganizmaların enzimsel olarak kirlilik ürünlerine saldırımları ve bu ürünleri daha zararsız olan başka bir yan ürüne dönüştürmeleri gerekmektedir.
- Bu yöntem sadece bakteriyel üreme ve aktivite için uygun ortam şartları sağlandığında etkisini göstermektedir aksi halde yapılan uygulama farklı bozulmalara ve sorunlara neden olabilmektedir.
- Daha önce de sözü edildiği gibi bilinen önceki temizlik yöntemlerinden daha ekonomik ve olası kazalara karşı tehlike riski yoktur.
- Pek çok biyoremediasyon sistemi aerobik²⁹ ortam şartlarında gerçekleştirilir ama bu ortam şartları altında çalışmak mikrobiyal organizmalara da aşındırma imkanı sağlamaktadır aslında bunlar inatçı molekülerdir (**Sharma 2012:203**).
- Bu yöntem alanda uygulanacak ise gerekli taşıma ve bakteriyi uygulama ortamı oluşturulmalıdır.
- Soruna uygun bakteri seçilmelidir.

2.1.2. Bakteri Seçimi ve Uygulama Koşulları

Bu uygulamalar için kullanılan bakteriler genel olarak:

- Sülfat indirgeyici olanlar: Sülfatı hidrojen sülfite dönüştürmektedirler. Bu özellikte olan bakterilerden “*Desulfovibrio desulfurican*”³⁰ kullanılmaktayken “*Desulfovibrio vulgaris*”³¹ alttürü onun yerine kullanılmaya başlanmıştır. *D. vulgaris* seçilmiştir çünkü oksijene karşı daha tolereli olduğu anlaşılmıştır
- Nitrat indirgeyici olanlar: Bu gruptaki bakteriler ise nitratları moleküler nitrojene dönüştürmektedirler. Bu fonksiyonel grup bakteriler arasında ise; güvenli ve etkili oluşu nedeniyle seçilen “*Pseudomonas denitrificans*”³² yer almaktadır.

Hem sülfat hem de nitrat indirgeyici anaerobik³³ bakteriler anaerobik ortam şartlarında manipüle edilmek zorundadırlar.

²⁸ Bulunduğu yüzey ile etkileşime girmeyen küçük parçacık

²⁹ Büyüme için oksijene ihtiyacı olan organizmalar

³⁰ Diğer tüm *Desulfovibrio* organizmalar gibi kendiliğinden hareketli, anaerobik, 30'dan fazla türü olan sülfat-indirgeyici heterojen grubun bir üyesidir.

³¹ Gram-negatif, anaerobik, spor formu olmayan, içbükey çubuk formu, doğada sıklıkla rastlanan, tuzlu ve tatlı suda ve canlı organizmasında bulunabilen bir tür bakteri.

³² Gram-negatif, fakültatif (istemli koşula bağlı), anaerobik ve nitrat indirgeyici bir bakteridir.

³³ Havasız anlamındadır ve büyüme için oksijene ihtiyaç duymayan organizmalar

- Duvar resimleri üzerinde kullanılan belirli organik bileşiklerin biyolojik olarak aşınması/bozulması konusunda etkili olan aerobik heterotrof bakteri³⁴ : Bu uygulama için test edilen farklı bakteriler içerisinde “*Pseudomonas stutzeri*”³⁵ seçilmiştir.
- İstenmeyen sentetik polimerler üzerinde etkili olan aerobik heterotrof bakteri: bu aşamadaki denemelerin hiç birisi gerçek sanat eserleri üzerinde gerçekleştirilmemiş olmakla birlikte laboratuvar ortamında sonuçları gözlemlenmiştir. Bu bakterilerle, uygulama yapılan yüzeylerde sentetik reçinelerin gaz moleküllerine herhangi bir kalıntı bırakmadan dönüştürüldüğü görülmüştür (**Capitelli vd. 2008:18**).

Bakterinin uygulama alanına taşınma sistemi :

Taşıma sistemindeki malzemelere bağlı olarak birkaç matriks³⁶ sistemi teste edilmiş ve inorganik maddelerden olan toz haldeki sepiolit³⁷ kullanımına karar verilmiştir. Daha sonrasında bu malzemenin yerini organik bir destek matriksi olan karbojel³⁸ almıştır. Karbojel, toz formulu olup bakteriyel süspansiyon eklendikten sonra, bakteriyi içerisinde hapseden jel forma dönüşmektedir. Bakteri ancak bu jel sayesinde uygulama yüzeyine tutunmaktadır.

Uygulama Koşulları:

Uygulama sırasında sıcaklık ve nem görüntülenmeli, ortam koşullarının mikroorganizma faaliyetleri üzerinde etkili olduğu ve uygulama için zaman gerektiği unutulmamalıdır. Uygulama süresi, uygulama yapılacak yüzeydeki kirliliğin kimyasal bileşimi ve temizlenmesi istenilen tabakanın kalınlığı gibi koşullara bağlı olarak değişim göstermektedir. Fresk yüzeyinden organik bazlı yapıştırıcı temizliği için 12 saat yeterli olurken, taş yüzeyinden sülfatların temizlenmesi için 15-36 saat arası bir zaman gerekmektedir, eğer temizlenecek alan kalın bir tabaka ise ikinci ve bazen de bir üçüncü kez uygulama gerekebilir.

Son görüntüleme :

Uygulama sonrasında yüzey bakteriden tamamen temizlenmelidir, aslında bakteriler canlılıklarının devamı için uygun olan beslenme ortamına işlem bittikten sonra sahip olmayacaktır. Bu işlem önlem olarak gereklidir. Bazı durumlarda birkaç ay içerisinde bakteri uygulamasının yapıldığı alanda yeni bir görüntüleme uygulamasına gidilmesi gerekebilir (**Capitelli vd. 2008:19**).

2.1.3.Biyo-temizlik

Uluslararası kararların yanı sıra, Verges-Belmin³⁹ gibi araştırmacılar da koruma uygulamasında belirlenecek temizlik yöntemlerinin a) orijinal patina⁴⁰ dokusunu koruma b) fiziksel ve

³⁴ Besinlerini ölü veya canlı diğer organizmaların biyo kütlelerinden sağlayan canlılar heterotrof canlılardır. Heterotrofik bakteriler, organik bileşikleri enerji ve karbon kaynağı olarak kullanırlar.

³⁵ Pseudomonas ailesi içinde bakteriler suda, toprakta ve tabiatla yaygın bulunan bakterilerdir. Sayıları çok fazla olduğu için görünümüne pigment oluşturup oluşturmamalarına ve metabolizmalarına göre sınıflandırılmışlardır. Cins içinde bulunan bakteriler arasında Gram-negatif, nonfermantatif, aerobik basillerin bulunduğu türler vardır. Pseudomonas stutzeri Gram-negatif olup, düz şekilli ve uçları yuvarlak formulu bakteridir ve fermentatif ve fluorescen değildir.

³⁶ İçerisinde birçok biyolojik olayın meydana geldiği, akıcılığı az olan sıvı ortam

³⁷ Doğada bilinen en yüksek sıvı, koku, nem emme ve kıvamlaştırma özelliğine sahip doğal bir kil mineralidir.

³⁸ Nötralize poliakrilik asit, toz formulu

³⁹ Verges-Belmin, V. 1996’da yayınlanan “ Towards a Definition of Common Evaluation Criteria for the Cleaning of Porous Building Materials: a review” başlıklı makale.

⁴⁰ Patina, taş, bakır, bronz gibi metaller ve ahşap gibi zaman içerisinde değişime uğramaya açık olan malzemelerin çeşitli kimyasal değişimler sonucunda yüzeylerinde oluşan çeşitli yapılarıdaki ince koruyucu tabaka.

kimyasal etki c) yüzey birikimleri alındıktan sonra malzeme yüzeyinin homojen yapısı d) temizlik halinin devamı f) temizlik uygulamasının etkinliği g) renk ve h) estetik durum gibi kriterlerin göz önüne alınarak belirlenmesi gibi konulara değinerek özelde koruma uygulamasının gerekliliklerinden söz etmişlerdir (**Capitelli vd. 2007:17**). Aktif koruma uygulaması olarak temizlik işlemi genelde ilk adım olarak görülür. Kirin malzeme yüzeyinden uzaklaştırılması, altta yer alan tabakanın daha iyi değerlendirilebilmesini ve sonraki koruma uygulamasının belirlenmesini de sağlar. Bununla birlikte temizlik uygulamasının koruma anlayışının temel prensiplerinden birisi olan geri dönüşümlülük ilkesiyle, tarihi dokuyu ve kanıtları yok ederek, ters düştüğünü iddia eden bir kesim de bulunmaktadır. Taş malzeme temizliğinde kullanılan ve Ashurst (1990), Larson (1990), Fassina (1993), Andrew (1994) tarafından da ele alınmış son yirmi yıl içerisinde kullanılan bir dizi teknik bulunmaktadır. Gereksiz ve aşırı temizlik uygulamalarının neden olduğu hasarın da farkına varılmasının bir yansıması olarak ana teknikler aslına uygun şekilde kullanılmaya devam edilmekle birlikte daha da basitleştirilmişlerdir. Maxwell (1992), MacDonald, Thomson ve Tonge (1992) , Young ve Urquhart (1992) ve Andrew (1994) gibi bir grup bilim adamı geleneksel temizlik uygulamalarının neden olacağı hasarları: yüzeyden parça kaybı, lekelenme, çözünebilir tuzların birikimi ya da taş yüzeyinde biyolojik büyümeye elverişli bir ortam oluşturmak olarak sınıflamışlardır (**Price 2014:14**).

Biyo-temizlik içerisinde hem beyaz hem de renkli mermerlerin ve gözenekli kireç taşı ile pişmiş toprağın da olduğu pek çok malzeme üzerinde denenmiş olup siyah kabuk tabakası temizliğinde mekanik, kimyasal ve lazer ile temizlik yöntemlerine nazaran daha etkili bulunmuştur (**Troiano 2008:295**). Taş yüzeyinde görülen siyah kabuklanmaların temizliğinde sülfat-indirgeyici bakterilerin kullanımı alternatif bir temizlik yöntemi olarak gündeme gelmiştir. Bu alanda gerçekleştirilen çalışmalar yakın dönemde (2006-2007) Cappitelli tarafından geliştirilmiştir (**Gioventu2012:1**).

Siyah kabuklanma şeklindeki temizlik uygulamasında Capitelli tarafından yapılan çalışmalar sonucunda en uygun görülen tür olan “*Desulfovibrio vulgaris*”in kültüre alınması gerekmektedir. Aeorotolerantlı⁴¹ bir tür olan ve metabolik olarak sülfatı (SO_4^{2-}) sülfite (S^{2-}) dönüştürebilen *Vulgaris* ATCC 29579⁴² türü DSMZ 63⁴³ ortamı içerisinde beslenmelidir. Bakteri gerçekleştirilecek uygulama için kullanılmadan önce DSMZ 63 ortamında (medium) herhangi bir demir kaynağından uzak tutularak üretilmelidir. Santifüjlemeden⁴⁴ sonra hücre paleti pH 7.0 olan sodyum laktat⁴⁵ 0.599 g/l artırılan havası alınmış fosfat tamponunda askıya alınır. Yukarıda tanımlanan tüm bu manipülasyonlar aneorobik ortam şartlarında ve glovebox⁴⁶ içerisinde gerçekleştirilir. Taşıma aracı olarak seçilen malzeme kısmen anaerobik ortam şartlarını sağlaması ile birlikte bakterileri nem ortamında tutabilen ve süspansiyon içerisine hapsedilmesini sağlayan yarı saydam bir jel olan karbojeldir. Uygulama genelde ince ayırıcı bir kağıt üzerine⁴⁷ bakteri ve onun da üzerine gelen tutucu bir kağıt tabakası daha kullanılarak gerçekleştirilir. Bu lapa gerekli görülen zaman zarfı boyunca yüzeyde bırakılır ve sonra yumuşayan siyah tabaka bakteri ile birlikte yüzeyden nemli pamuk çubuklar ile alınır (**Gioventu 2012:1**). Son olarak saf su ile uygulama yapılan alan temizlenir.

⁴¹ Aslen anaerob olup, solunumda atmosferde bulunan konsantrasyonda (%21) oksijen varlığına dayanabilen ve bu ortamda zayıf da olsa gelişebilen mikroorganizmalar. Bunlar zorunlu anaeroblardan farklı olarak atmosferik oksijene maruz kaldıklarında ölmezler.

⁴² Bakterinin ticari adı

⁴³ Ticari ürün grubu

⁴⁴ Genellikle elektrikli bir motor yardımıyla sabit eksenli, dairesel dönme hareketi gerçekleştiren laboratuvar cihazı.

⁴⁵ Anti oksidan bir maddedir. Laktik asidin tuzu olup hayvan kökenlidir.

⁴⁶ Akirlik kutu ünite içerisinde gerektiğinde gaz akışının da sağlanıp, eldiven ile çalışma imkanı sunan laboratuvar cihazı

⁴⁷ Örnek: asitsiz kağıt, Japon kağıdı, filtre kağıdı gibi

Bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmalar, çalışılan malzemenin durumuna göre biyo-temizlik uygulaması ile kimyasal ve lazer temizlik uygulamaları gibi farklı uygulamaların bir arada kullanımının hem zaman kazandırdığı hem de kimi durumlarda daha da etkili olunabildiğini de göstermiştir.

2.1.4.Biyo-sağlamaştırma

Taş malzemenin koruma uygulamaları sırasında taş bünyesinde zayıf olan ve daha ileri hasarlara açık olan bölgelerin sağlamaştırmasının, hatta bazı durumlarda onarımının yapılması gerekebilir. Uygulanacak sağlamaştırıcının taşın bünyesine nüfuz etme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bunun için de uygulanacak sağlamaştırıcının düşük viskoziteye/akışkanlığa sahip olma özelliğine dikkat edilmelidir. Bir diğer özellik ise, sağlamaştırma işlemi için kullanılan malzemenin, sağlamlığı gerçekleştirebilmesi adına eş zamanlı şekilde katılması gerekmektedir. Bu şartları sağladığı düşünülen wax, çözücüler içinde çözünerek hazırlanan sağlamaştırıcılar ve kimyasal tepkimeye dayalı katılaştırma sistemleri gibi yöntemler şimdiye kadar yoğun olarak sağlamaştırma uygulamalarında kullanılmıştır. Wax/bal mumu ısı ile akışkanlaştırılıp gözeneklere nüfuz etmesi sağlanan bir malzeme olmakla birlikte katılaştıktan sonra eser yüzeyinde kir tutunmasına izin veren ve yeterli ısı olmadan akışkanlık kazanmayan bir malzemedir. Çözücü içerisinde hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen sağlamaştırma malzemelerinde sağlamaştırıcının mümkün olduğunca bünyeye nüfuz etmesi gerekmele birlikte çözücü buharlaştığında çözeltiler durumundaki sağlamaştırıcının da yüzeye doğru buharlaşma sırasında çözücü ile birlikte geri çekilmesi gibi bir risk her zaman bulunmaktadır. Bir diğer konu ise bu tür sağlamaştırıcıların zamanla renk değişimine uğrama olasılıklarıdır. Sağlamaştırıcılar genelde yüzeye fırça, sprey, pipet ve daldırma yöntemi kullanılarak uygulanırlar ve kılcallık özelliği ile taş bünyesine nüfuz ederler. Bazı durumlarda ise sağlamaştırıcının taşınabilir eserler için vakum altında uygulanması da söz konusu olabilir.

Taş sağlamaştırması için daha çok organik polimerlerin kullanımı söz konusu olmuştur ancak kalsiyum hidroksit (sönmüş kireç) ve baryum hidroksit gibi iki inorganik malzeme de yine aynı amaç doğrultusunda kullanılmaya başlanmıştır (**Price 2010:17**). Kireç suyu ya da su içerisinde hazırlanmış olan baryum hidroksit, propan-1-ol içerisinde hazırlanan kalsiyum karbonat ve yine hidro-alkolik süspansiyonlar içerisinde hazırlanan kalsiyum hidroksit nano partikülleri taş ve duvar resmi gibi lithik malzemelerin sağlamaştırmasında kullanılan yeni yöntemler arasındadır (**Taglieri vd. 2014:50**). Bu işlem sırasında doymuş kalsiyum hidroksit çözeltisi taşın gözeneklerine uygulanır ve uygulanan çözeltilerin çözücüsünün buharlaşması gerçekleşikten sonra taş içerisinde kalsiyum hidroksit birikimi başlar ve bu tepkime taşın kendi kendini sağlamaştırmasına yol açar. Ayrıca aynı şekilde kalsiyum hidroksitin karbonasyonu kireç harçlarının da dayanımını artırır. Buna rağmen Price, Ross ve White (1988) bu yöntem ile uygulanan kirecin taşın dıştaki birkaç mili metrelik bölümünde tabakalanma oluşturduğunu ve çok derin bir sağlamaştırma sağlamadığını ortaya koymuşlardır. Baryum hidroksit uygulamasında ise Lewin ve Baer (1974) tarafından yapılan çalışmalar baryum karbonat kristallerinin çok yavaş geliştiğini göstermiştir, ayrıca Schnabel (1992) bu yöntemin etkililiği konusunda şüphelerden söz etmiştir (**Price 2010:18**).

Taş malzemenin sağlamaştırılması konusundaki ilgi biyo-koruma alanına ve özellikle de yeni çevre dostu ve etkili bir koruma stratejisi olarak, daha çok karbonat içerikli taşlarda⁴⁸ etkili olan

⁴⁸ Kalsiyum karbonat (CaCO₃) doğada en çok kayalarda ve deniz kabuklularında görülür. Aragonit, kalsit, vaterit, kireç taşı, mermer, traverten, dolomit en çok bilinen karbonatlı taşlardır.

karbonatocenesisi⁴⁹-bakteriyel olarak uyarılmış kalsiyum karbonat çökmesi- yönelmiştir (**Jroundi vd. 2010:39**). Kalsiyum karbonat birikimi/çökmesi daha çok dört ana kimyasal süreç ile ilişkilidir: 1) kalsiyum yoğunluğu 2) çözümlü inorganik karbon yoğunluğu (İKY) 3) pH ve 4) çekirdeklenme alanı uygunluğu. CaCO₃ birikimi yeterli kalsiyum ve karbonat iyonlarının varlığını gerektirir ki böylece iyon aktivasyon ürünü (İAÜ) çözünebilirlik sabiti (K_{so}) sınırını aşabilsin. Karbonat iyonlarının yoğunluğu, İKY ve sulu sisteme verilen pH yoğunluğu ile ilişkilidir. Ayrıca İKY yoğunluğu sıcaklık ve karbon dioksitin tikel (kısmi) basıncı gibi birkaç çevresel parametreye göre değişmektedir (**Dahmi vd. 2014:2**)

Kalsiyum birikimleri esas olarak Prekambriyen devirde⁵⁰ yapılanmışlardır ve bu jeolojik dönemde baskın olan tek tür ise Prokaryotlar olmuşlardır⁵¹. Mikroorganizmalar kalsiyum karbonatın jeokimyasal regülasyonu⁵² üzerinde aktif bir role sahiptirler ve bu nedenle organizmanın en çok geliştiği alandaki doğal şartların devamlılığına destek olurlar. Buna göre, mikroorganizmalar metabolizmaları aracılığı ile pasif ya da aktif olarak kalsiyum karbonat çökmesini tetiklerler. İlk olarak mikroorganizmanın bulunduğu mikro-ortam içerisinde karbonat iyonlarının üretimine nitrojen ya da sülfür akımı/sirkülasyonu aracılığı ile başlanır. Aynı süreç/aşama hücre zarındaki iyon birikimini de ifade eder (**Rigas vd. 2005:91**). Bu tür iyonlar için hareketsiz hale gelme durumu, yoğunlukları doymuşluk seviyesine ulaşmışsa karşıt iyonlar için çekirdeklenme bölgesi olarak kullanılabilir. Sonuç olarak kalsiyum ve karbonat iyonları arasındaki dinamik kalsiyum karbonat üretimi ile denge yer değiştirir. Ek olarak aktif çökme iyon zarı kanallarının aktivasyonundan oluşur.

3.SONUÇ

Başlangıçta taş ve duvar resmi gibi inorganik malzemeler üzerinde gerçekleştirilen biyolojik iyileştirme çalışmaları bugün kağıt gibi organik malzemeler üzerinde de uygulanmaya başlanmıştır. Bu alandaki çalışmalar son yıllarda başta İtalya'da olmak üzere dünya genelinde giderek artan bir ilgi konusu haline gelmiştir. Karbonat içerikli taşlar üzerinde görülen atmosferik ortam şartları kaynaklı nitrat, sülfat ve karbonat esaslı bozulmalar ve bunların temizliği ile sağlamaştırmasında mikroorganizmaların kullanımının başarılı sonuçlar vermesi; aslında daha çok tarihi değere sahip malzemeler üzerinde bozulma nedeni olarak görülen bakterilere farklı bir yaklaşımın oluşmasına da neden olmuştur. Yapılan çalışmalar biyolojik temizlik uygulamasının daha önce kabul görmüş mekanik ve kimyasal temizlik yöntemlerine çok rahat bir alternatif oluşturabileceğini ortaya koymuş olmasına rağmen bu alandaki deneysel çalışmalar ve yöntemin geliştirilmesine yönelik araştırmalar halen devam etmektedir. Bu uygulamalar için gerekli olan mikroorganizmaların uygun şartlarda kültüre alınması, uygulama alanına taşınması için gerekli koşulların sağlanması, uzun vadeli ve kontrollü uygulama gerektirmesi gibi noktalar nedeni ile bugün kimi çevrelerce halen şüpheyle yaklaşılsa da yapılan çalışmalarda alınan başarılı sonuçlar bu yöntemin etkililiğini ortaya koymaktadır. Yöntemin çevre kirliliği oluşturmaması, diğer kimyasal malzemelerle karşılaştırıldığında hiçbir zehirli

⁴⁹ Carbonatogenesis, belirli koşullar altında ion ve bileşikler arasındaki biyokimyasal tepkimenin sonucu olarak ortaya çıkan biomineralizasyon işlemidir.

⁵⁰ Prekambriyen, Kambriyen öncesi anlamında olup, 4.6 milyar yıl ile Kambriyen devrinin başlangıcı olan 542 milyon yıl arasındaki yaklaşık 4 milyar yıllık bir evreyi temsil eder. Bu zaman diliminde dünya bir gezegen olarak şekillenmiş, jeosfer, atmosfer, hidrosfer ve biyosfer gelişmiştir. Dünyanın oluşumundan yaklaşık 1 milyar yıl sonra havadaki su buharının soğuyup yoğunlaşmasıyla global bir okyanus oluşmuştur. Havadaki karbondioksit kimyasal değişimle kireçtaşa dönüşmüştür (CaO+CO₂=CaCO₃) ve okyanus tabanında birikmeye başlamıştır. Bu dönemde hava daha çok nitrojenden oluşmaktadır.

⁵¹ Prokaryotlar yani siyanobakteriler ve bakteriler 3.5 milyar yıl ile 1.8 milyar yıl arasında dünyaya egemen olmuşlardır. Bu ilkel tip hücrede çekirdek zarı yoktur, genetik malzeme hücrenin içine yayılmıştır. Bu organizmalar Prekambriyen dönemdeki kireçtaşı oluşumuna yardımcı olmuşlardır yani karbonatocenesisi gerçekleştirmişlerdir.

⁵² Kayıp ya da hasarlı bölüme yeniden malzeme gönderimi ile metabolizmanın kendini onarması

etkisinin olmaması, düşük maliyetli oluşu ve özellikle taş malzeme üzerinde oluşan siyah kabuk tabakası temizliğinde ve sağlamaştırma uygulamalarında oldukça iyi sonuçlar vermesi, kültürel miras koruma uygulamalarında mikroorganizmaların gelecekte geniş bir kullanıma sahip olabileceğine dair önemli göstergeler olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKÇA

Akyol A.A.,Eskici B., Kadioğlu Y.K.,”Akköprü Arkeometrik Çalışmaları”., *Ankara Araştırmaları Dergisi*.1-9 Haziran 2013, s.2

Antonioli P.(2007). “Proteomic and Biochemical Studies of Microorganisms Exploitable in Bio-Restoration and Bio-Remediation and Development of New Strategies to Cope with the Small and Low Abundance Proteome” Milano

Barbabetola N., Tasso F., Grimaldi M.,Alisi C.,Chiavarini S.,Marconi P.,Perito B.,Sprocati R.A.,(2012).”Microbe-Based Technology for a Novel Approach to Conservation and Restoration”,*EAI Speciale II-2012* , İtalya.

Barbabetola N., Grimaldi M.,Tasso F. Alisi Chiara, Pasquariello G., Sprocati A. R., 1 Development of Microbial Technology for Bio-removal of Glue Residues from Historical Paper Materials”, *ENEA-Casaccia*, Roma-İtalya,

Capitelli F., Sorlini C.(2008), “The Application of Viable Bacteria For The Biocleaning of Cultural Heritage Surface”, Coalition No:15,Ocak, ISSN 1579-8410 s18

Cappitelli F.,Toniolo L., Sansonetti A., Gulato D.,Ranalli A., Zenardini E., Sorlini C.(2007).”Advantages of Using Microbial Technology over Traditional Chemically Technology in Removal of Black Crusts from Stone Surfaces of Historical Monuments”,*Applied Environmental Microbiology*, Eylül, 73(17):5671-5675.

Cappitelli F., Toniolo L., Sansonetti A., Gulato D.,Ranalli A., Zenardini E., Sorlini C., “Advantages of Using Microbial Technology over Traditional Chemical Technology in Removal of Black Crusts from Stone Surfaces of Historical Monuments”,*American Society for Microbiology*,2007,USA

Capitelli F., (2013) “Successful Combination of Chemical and Biological Treatments for the Cleaning of Stone Artwork”..*International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 294-304

Dhami K.N, Reddy M.S, Mukherjee A., “Application of Clacifying Bacteria for Remediation of Stones and Cultural Heritages”, *Frontiers in Microbiology*,June 2014, Volume 5, Article 304

Flügel Eric. (2010).”Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application”, *Springer*,

G.Cultrone,A.Arizzi,E.Sebastian,C.Rodriguez-Navarro., (2008) “Sulfation of Calcitic and Dolomitic Lime Mortars”, *Environmental Geology* 56:741-752

Gioventu E., Lorenzi P.,Importa M.C., Capitelli F.,(2012). “Bacterial Cleaning Technology for Marbel Surface Affected by Black Crust: Comparison with Chemical and Laser Treatments”,12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University,

Gioventu E., Lorenzi P., (2013),“Bio-removal of Black Crust from marbel Surface: comparison with

traditional methodologies and application on a sculpture from the Florence's English cemetery" , *YOCOCU 2012,Procedia Chemistry* 8,Italya

ICOMOS International Scientific Committee for Stone (ISCS) . Comité scientifique international "Pierre" de l'ICOMOS, ISBN:978-2-918086-00-0, EAN:9782918086000, Eylül 2008, Fransa

Jroundi F.,Fernandez V. A.,Rodriguez N. C.,Bedmar E.J, Gonzalez M.M.T,(2010),"Bioconservation of Deteriorated Monumental Calcarenite Stone and Identification of Bacteria with Carbonatogenic Activity",*Environnemental Microbiology* 60:39-54

Price C.A.(2010). "Stone Conservation an Overview of Current Research",*Getty Conservation Institute*, Newyork-USA

Price C.A.(1996). "Stone Conservation an Overview of Current Research",*Getty Conservation Institute*, Newyork-USA

Ranalli G., Sorlini C.,(2003) "Application of Microorganisms for the Deteriorated Surface Recovery" 4. Bioremediasyon Oturumu, COALITION, No.&(2), Mart

Ranalli G.,Matteini M.,Tosini I.,Zanardini E.,Sorlini C.,"Biomediation of Cultural Heritage:Removal of Sulphates,Nitrates and Organic Substances",*ICMC entitled Of Microbes and Art*,17-19 June 1999 Fl.Italy, NY,Boston,Detreoit,Moscow,

Rigas F., Daskalakis M., Castsikis I.,(2005), "Bioremediation of Pollution Deteriorated Stone Monuments via Bacterially Induced Carbonate Mineralization", *3rd.European Bioremediation Conference* s.91, 04-07 Temmuz, China;Creteioi

Sharma S., "Bioremediation:Features,Strategies and Applications" *Asian Journal of Pharmacy and Life Science*, Vol 2,Nisan-Haziran 2012, ISSN2231-4423,India,

Swaranjit S.C, Tikam C.D., "Carbonatogenesis:Microbial Contribution to the Conservation of Monuments and Stone Artworks", *Conservation Science in Cultural Heritage-Historical Technical Journal*, 2012, DOI: [10.6092/issn.1973-9494/3383](https://doi.org/10.6092/issn.1973-9494/3383) ,India

Taglieri G., Mondelli C., Daniele V., Pusceddu E.,Scoccia G., (2014), "Properties of Calcium Hydroxide Nanoparticles in Hydro-Alcolic Suspension"., *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 4, 50-59,

Troiano F., Gulotta D.,Balloi A.,Polo A., Toniolo L.,Lombardi E.,Daffonchio D.,Sorlini C., G.Cultrone,A.Arizzi,E.Sebastian,C. Rodriguez-Navarro.,"Sulfation of Calcitic and Dolomitic Lime Mortars", *Environmental Geology* (2008) 56:741-752