

DUVAR RESİMLERİNDE KULLANILAN İNORGANİK PİGMENTLERİN ARKEOMETRİK TEKNİKLERLE İNCELENMESİ

Investigation of Inorganic Pigments Used in Wall Paintings by Archeometric Techniques

Bilgesu ŞEN¹

ÖZET

Kültürel mirasın korunması ve gelecek nesillere aktarılması, malzemenin özgün niteliklerinin göz önünde bulundurularak, uygun ve etkili koruma yöntemleri uygulanarak muhafaza edilmesine bağlıdır. Tarihi eserlerin korunması ve onarılması için malzeme analizi büyük önem arz etmektedir. Tarihi eserlerde yapılan arkeometrik çalışmalar, eserin malzemesinin karakterizasyonu, geçirdiği bozulma süreçleri ve tarihi ile ilgili bilgiler sağlarken, aynı zamanda malzemenin üretildiği dönemin de teknik özellikleri hakkında belirleyici veriler sunmaktadır. Bu çalışmanın amacı; duvar resimlerinde kullanılan beyaz, siyah, kırmızı, sarı, mavi ve yeşil renkli inorganik pigmentlerin tarihini ve kimyasal kompozisyonlarını tanıtmak ve günümüzde dünyada gerçekleştirilen arkeometrik çalışmalar örneğinde, duvar resimlerinin kromatik paletini karakterize etmektir. Duvar resimlerinde kullanılan inorganik pigmentlerde gerçekleştirilen arkeometrik analizler ise Raman Spektrometresi, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını (SEM-EDX), X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF), X-ışını Kırınım Diffraktometresi (XRD), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometresi (GC-MS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) stereo ve polarize ışık mikroskop (PLM) yöntemleridir.

Anahtar Kelimeler: Duvar resmi, inorganik pigment, arkeometri.

ABSTRACT

Conservation of cultural heritage and its transference to future generations depends on the preservation of the materials by using the most appropriate and effective methods according to their unique qualifications. Material analysis is very important to protect and restoration the historical artifacts. While archeometric studies made on historical artifact give information about its material characterization, deterioration processes and background, it also gives definitive information about materials' technical qualifications of the period that it was produced. The aim of this study is to introduce the background and chemical compositions of white, black, red, yellow, blue and green inorganic pigments used in mural paintings, and to characterize chromatic palette of mural paintings with examples of current archeometric studies. Archeometric analysis of inorganic pigments used in wall paintings includes Raman Spectrometry, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersion X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), X-Ray Diffractometry (XRD), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) stereo and polarized light microscope (PLM) methods.

Keywords: Wall painting, inorganic pigment, archeometry.

EXTENDED ABSTRACT

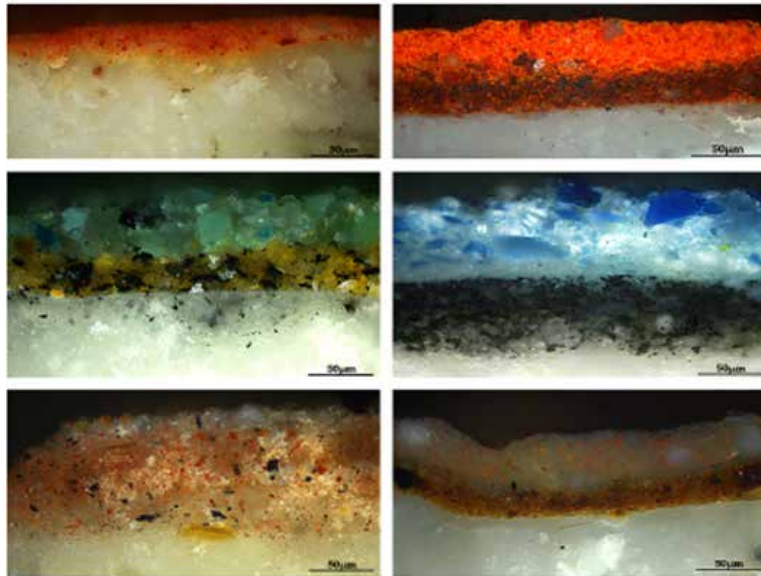
All of the samples of mural paintings that have reached to our time dated back from Paleolithic rock paintings are very important because they are a source that represents social life and religious beliefs. Besides the fact that they reflect social life, they also give information about traditional materials and manufacturing technologies and the differences between methods of geographical areas. Understanding the production techniques, identifying the materials and deterioration reasons is important in terms of choosing the methods and materials for their conservation. The report on conservation efforts is supported by studies, observations, analyses and tests that give information about deterioration, physical and chemical composition of materials and the techniques of the period of mural paintings. The chemical analysis of pigments and plaster layers enables the identification of elements and compounds that give color and durability. Historically, pigments and paints that had been used changed according to composition, quality, source and popular usage. An expert who is capable of interpreting the slight differences caused by these factors can learn a lot about the time, place, character and conditions of the manufacturing. The aim of this study is to identify the white, black, red, yellow, blue and green inorganic pigments' manufacturing date and chemical compositions of mural paintings, and characterization of mural paintings with the examples of current archeometric studies. In archeometric analyses of inorganic pigments of mural paintings, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersion X-Ray (SEM-EDX) and X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) is used to analyze the elemental composition of inorganic pigments, Raman Spectrometry, X-Ray Diffractometry (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) is used to analyze the compound and mineral composition, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) is used to reveal the existence of organic binder used to bind pigments, stereo and polarized light microscope (PLM) methods is used to examine the stratigraphy of mural paintings layers, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) is used to identify the date and source of pigments. Mural paintings usually consist of arriccio (scratch coat) which is used to flatten the surface of the wall and keep the moisture, intonaco (finishing coat) the layer for painting, sometimes the correction layer intonaccino and badigeon (paint layer) which is the layer that the painting is made on its surface. There are two techniques of producing mural paintings. Fresco the technique that pigments are mixed in water and applied on lime binder plaster (intonaco). Secco is the technique that pigment is mixed with organic originated binder and it is applied on the surface after the lime is dry. It is possible to have an opinion about the techniques by analyzing the penetration of pigments to the lime in cross section of mural painting samples.

White inorganic pigments used in wall paintings; calcite mineral containing calcium carbonate (CaCO_3), calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) containing gypsum mineral, titanium dioxide (TiO_2) containing anatase (octahedrite), rutile and brookite minerals, lead carbonate [$2\text{Pb}(\text{CO}_3)2\text{Pb}(\text{OH})_2$] containing lithopone mineral, consisting of zinc sulphide (ZnS) and barium sulfate (BaSO_4) mixture and Bianco di Sangiovanni, which is synthetically derived from lime. Paints used in black are carbon black, bone black [$\text{C}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], iron oxide (Fe_3O_4) containing magnetite mineral. In red colored inorganic pigments; hematite mineral containing iron oxide (Fe_2O_3), jarosite mineral with chemical content potassium ferric sulfate hydroxide [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], cinnebar mineral consisting of mercury sulfur (HgS) and vermilion artificially obtained from cinnebar, lead (Pb_3O_4) containing minium mineral, arsenic (II) sulphide (As_4S_4) containing realgar minerals are used. In the wall paintings, iron oxide (αFeOOH) containing goethite, arsenic sulfur (As_2S_3) containing orpiment, lead (II) oxide litharge, cadmium-sulfide compound cadmium-yellow pigments are used as yellow. In blue colored paints; cubic sodic-calcite aluminosilicate sulfate ($\text{Na,Ca}_8[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{S},\text{SO}_4)$) containing lazurite mineral, copper carbonate [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] containing azurite mineral, Prussian blue with hexacyanoferrate (II) chemical content, cobalt blue, also known as smalt with chemical content of cobalt. In green colored inorganic pigments, is used in terre verde consisting of celadonite and glauconi mineral $\text{K}[(\text{Al},\text{Fe}^{+3}),(\text{Fe}^{+2},\text{Mg})](\text{AlSi}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, copper carbonate [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] containing malachite and verdegris pigment known as copper rust.

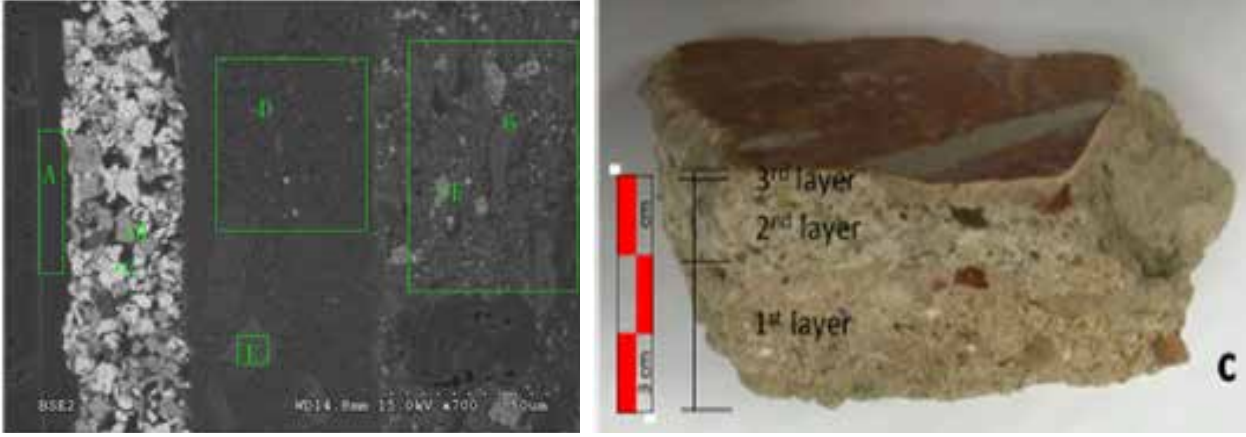
GİRİŞ

Duvar resimleri insanın düşünsel ve duygusal yaşantısını sembollere dönüştürerek, yaratıcılığının bir aktarımı olan ürünlerdir. Üretimleri kayaç yüzeyine olabileceği gibi yapay üretim olan sıva yüzeyine de yapılabilmektedir. Mimari yüzeylerde dekoratif olan duvar resminin uygulandığı koruyucu yüzey sıvadır. Sıva bağlayıcı, dolgu ve katkı maddesinin suyla karışımından elde edilerek taşıyıcıya uygulanan yapay bir yüzeydir. Duvar resimleri genellikle, duvarın yüzeyini düzleştirmek ve nemi tutmak için uygulanan ilk katman arriccio (kaba sıva), ardından boyanın uygulandığı intonaco (ince sıva), bazen düzeltme tabakası olan intonaccino ve yüzeyinde dekorasyonun resmedildiği boya tabakası (badigeon) tabakasından oluşmaktadır (Weyer vd., 2015, s. 55-57; Mora vd., 1984, s. 325). İspanya Puente Genil’deki Fuente Alamo Roma Villası’nın duvar resimlerinin ham örneklerinde tabakaları görmek mümkündür (Resim 2b) (Mateos vd., 2018, s. 18).

Duvar resimlerinin üretim tekniklerinde iki tip vardır. Fresko pigmentlerin suda karıştırılıp taze hazırlanmış nemli kireç bağlayıcılı sıvaya (intonaco) uygulanması ile üretilen duvar resmi tekniğidir. Secco tekniği organik kökenli bir bağlayıcı ile karıştırılan pigmentin sıva kuruduktan sonra yüzeye uygulandığı duvar resmi tekniğidir (Weyer vd., 2015, s. 83, 85; Mora vd., 1984, s. 13). Yunanistan Meteora Saint Stephen Manastırı duvar resimlerinden alınan örneklerin çapraz kesitlerinin stereo mikroskop görüntüleri çekilmiştir (Resim 1) (Daniilia vd., 2008, s. 2482). Sol üst çapraz kesitteki gibi boyanın sıvaya difüze olması sıvanın ıslakken boyanın sürüldüğünü ve sıva tarafından emiliminin gerçekleştiğini gösterir. Sağ üstteki çapraz kesitte olduğu gibi boya sıva tabakasının yüzeyinde ayrılmış bir tabaka olarak bulunması, sıvanın kuru olduğu boyanın da bir bağlayıcı aracılığıyla sıva yüzeyine tutunduğunu yani duvar resmi üretim tekniğinin secco olduğunu gösterir. Çin Tibet’te Jokhang Manastırı duvar resmi örnekleri çapraz kesitlerinin SEM görüntüsünde soldan sağa tabakalarda secco tekniği kullanıldığını söylemek mümkündür (Resim 2.a) (Li vd., 2014, s. 4).



Resim 1. Meteora Saint Stephen Manastırı Duvar Resimlerinden Alınan Örneklerin Çapraz Kesitlerinin Stereo Mikroskop Görüntüleri (Daniilia vd., 2008, s. 2482)



Resim 2.a. Çin Tibet’te Jokhang Manastırı Duvar Resimlerinden Alınan Örneklerin Çapraz Kesitlerinin SEM Görüntüleri (Li vd., 2014, s. 4) b) Fuente Alamo Roma Villası’nın Duvar Resimlerinin Ham Örneklerinde Gözlenen Tabakalar (Mateos vd., 2018, s. 18) eteora Saint Stephen Manastırı Duvar Resimlerinden Alınan Örneklerin Çapraz Kesitlerinin Stereo Mikroskop Görüntüleri (Daniilia vd., 2008, s. 2482)

Duvar resminde pigment; boya tabakasının renk özelliğini veren, öğütülerek elde edilen, tane boyutları 0,5- 10 µm boyutlarda değişen, duvar resimlerinin yüzeyine tutunması için yağlıboya, tempera tekniğinde, Arap zıncı, balmumu, yumurta sarısı gibi organik bir bileşik veya kireç gibi uygun bir bağlama ortamıyla karıştırılan maddelerdir (Akyol, 2009, s. 30; Dikilitaş, 2005, s. 23).

Pigmentlere kimyasal yapılarına ve kaynaklarına göre;

- Doğal veya yapay olabilen mineralojik (inorganik veya toprak) pigmentler,
- Hayvansal veya bitkisel kaynaklı organik pigmentler olarak sınıflandırılabilir (Mora vd., 1984, s. 56-57).

Pigmentlerin kaynakları boyaya koruyuculuk, dayanıklılık, örtücülük, renklendiricilik gibi özellikler vermektedir. İnorganik pigmentler genelde toprak kökenli mineraller olup, sahip oldukları kimyasal ve kristal yapıları sayesinde ışığı yansıtmaktadır (Gündüz, 2015, s. 344). Pigmentlerin kalıcılığı, günümüze kadar ulaşmasının sebebi ışığa ve kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmalarıdır. Bunlar genellikle doğada bulunan organiklerden daha dayanıklı olan hazırlanmaları kolay inorganik pigmentler sülfatlar, süfitler ve karbonatlardır (Akyol, 2009, s. 30; Dikilitaş, 2005, s. 23).

Antik dönem kaynakları duvar resimlerinde kullanılan pigmentlerin ne olduğunu ve nerelerden elde edildiğine dair bilgiler vermektedir. Plinius Naturalis Historia adlı eserinde pigmentleri florid (parlak) ve austere (koyu) olmak üzere iki türde toplamaktadır. Florid pigmentleri armenium (vermillion, azurit), chrysocolla (malahit), minium (zincifre), cinnabaris (bitki reçinesi), indigo (çivit) mavisi ve Tyrian moru olarak kabul etmektedir (Plinius, 1855, s. 106; Yılmaz, 2008, s. 102; Onurkan, 1994, s. 145).

Vitruvius ise “Renklere gelince, bazıları belli yerlerde bulunan ve oralarda kazılıp çıkarılan doğal ürünlerdir; aynı şekilde, kullanışlı olan ve değişik maddelerin gereken oranlarda karıştırılıp

işlenmesiyle oluşan yapma bileşimler de vardır.” ifadesiyle Roma Uygarlığı’nda kullanılan inorganik ve yapay pigmentleri anlatmaktadır. Theophrastus da De Lapidibus adlı eserinde Roma döneminde kullanılan pigmentlerden bahsetmektedir.

1. Arkeometrik Yöntem ve Teknikler

Günümüzde duvar resimlerinde kullanılan pigmentlerin ne olduğuna dair arkeometrik tekniklerle yapılan analizler önem kazanmıştır. Raman Spektrometresi, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını (SEM-EDX), X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF), X-ışını Kırınım Difraktometrisi (XRD), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometrisi (GC-MS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) stereo ve polarize ışık mikroskop (PLM) yöntemleri gibi yöntemler bu çalışmanın konusudur. İnorganik pigmentler renklerine ve kaynaklarına göre gruplandırılarak bahsi geçen analizlerle tespiti yapılmaktadır.

Raman spektroskopisi bir numunenin güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümü prensibine dayanmaktadır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşerek ışık absorpsiyonu gerçekleşmediğinde ışık saçılması olayı yani Rayleigh saçılması meydana gelmektedir. Işığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını almaktadır. Rayleigh saçılması sırasında şiddetli bir saçılmış ışık oluşmaktadır. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik vermekte, titreşim geçişleri hakkında bilgi vermemektedir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisiyle, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilmektedir (Deniz, 2010, s. 63-64; Holler vd., 2013, s. 482).

Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) elektron tabancasından gönderdiği elektron bulutu ile numuneye bombardıman ederek, numuneden bir elektron koparıp onun tanımlanmasına olanak sağlayan bir sistemdir. İncelenen numunenin ilgili kısmının üç boyutlu görüntüsü elde edilerek elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur (Erdin, 1986, s.102). EDX analizi, SEM ile elde edilen görüntü X-ışını kırınım sistemlerinde kullanılmaktadır. Analiz sürecinde katottan yayılan elektronlar anota çarparak yüksek enerjiye doğru hızlanmaktadır. Bu esnada ışınlanmış bölgede atomların karakteristik X-ışınları yayılmaktadır. X-ışınları analiz edilerek numunede bulunan atomlar, ortaya çıkarılan X-ışınları sayımı ile atomların konsantrasyonu belirlenmektedir (Ohring, 1992, s. 268).

X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF) analizinde kullanılan X-ışınları, elektromanyetik spektrumda en çok kullanım ise 0,1-25 Å arasındaki dalga boylarındadır (1 Å = 0,1 nm). Analizi yapılacak numune yüzeyinin yüksek enerjili bir X ışını kaynağı ile ışınlanmasıyla birlikte, elementlerin K ve L katmanlarındaki elektronların koparılma, enerji kaybıyla bu katmanlarda boşluk oluşmakta ve üst katmanlardaki elektronlar boşluğu doldurmaktadır. Kaybedilen enerji, yine bir X ışını olarak salınmakta olup cihazın detektörüyle algılanmaktadır. XRF tekniğinde her element ve elemente özgü salınan X ışını farklı yapıdadır ve enerjisi nitel, şiddeti ise nicel analiz

için kullanılmaktadır (Ataman, 2012, s. 92-93).

X-Işını Kırınım Difraktometrisi (XRD), amorf olmayan kristal yapıdaki malzemelerin analizinde kullanılmakta olup, numunenin yapısı hakkındaki bilgi, yüzeye gönderilen X-ışınlarının kristal katmanlarda kırınımına uğraması sonucu elde edilmektedir. Her kristalin yapısı ve boyutu kendine özgü olduğu için de alınan sonuç kristalin yani mineralin türünü belirlemektedir (Ataman, 2012, s. 93).

Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) bir kütle spektrometresi ve bir dedektörden oluşmakta olup, sıvı örnekler üzerinde uygun olup, katı numune çözelti haline getirilip örnek enjektörle plazmaya ulaşarak aerosol, Argon gazı ile cihaza aktarılarak madde atomlaşmaktadır. Son yörüngeden kopan elektronlar pozitif hale gelip kütle filtresinden geçtikten sonra dedektör tarafından sayılan iyonlar sinyal cinsinden sonuç vermektedir (Thomas, 2004, s. 1-13).

Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometrisi GC-MS, farklı organik maddelerden oluşan kompleks karışımların bileşenlerini ayırarak tanımlamaya ve miktarını belirlemeye yarayan, organik kökenli bağlayıcı maddelerinin türlerine göre ayrıştırılarak, niteliklerinin ve miktarlarının belirlenmesi için kullanılan bir analitik yöntemdir. Gaz kromatografisi tekniği, uçucu olan veya uçucu hale getirilebilen maddelerin belirli bir sıcaklıkta, bir taşıyıcı gazın akışı yardımıyla, sabit bir faz içinde ayrılmaları esasına dayanır (Tunçbilek, 2005, s. 12).

Yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi, sıvı kromatografi yönteminin özel bir uygulaması olup, yüksek ayırma gücüyle bir karışımın içerisinde bulunan az miktardaki farklı kimyasal bileşenlerin ayrıştırılarak miktarlarının da tayin edilmesi esasına dayanmaktadır. Duran fazdaki mikropartiküllü maddeler hareketli fazın akışına direnç gösterdiği için 1-5 cm³/dakika arasında yüksek basınç altında pompalanır (Torgan, 2008, s. 30).

FT-IR spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın, analizi yapılan madde tarafından soğrulması sonucuna dayanmaktadır. Soğrulma moleküllerdeki bağların titreşimleri ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumunun kızılötesi bölgesinden gönderilmesi ile gerçekleşmektedir. FT-IR spektroskopisi organik ve inorganik bileşiklerin karakterize edilmesi için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemle maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimlerinin meydana getirdiği frekanslara karşılık gelen soğurma pikleri ile karakteri (parmak izi) belirlenmektedir (Büyüksırt ve Küleşan, 2014, s. 236).

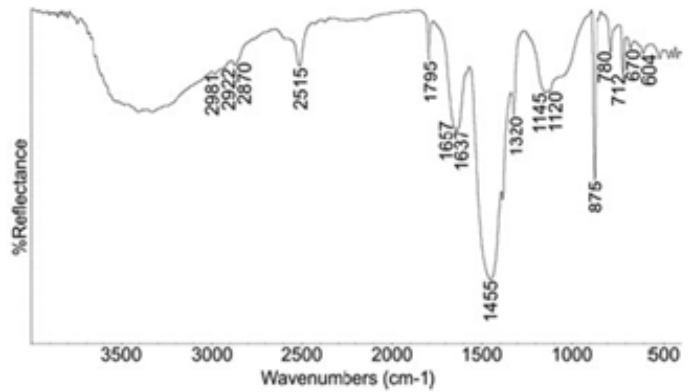
Polarizasyon mikroskobu incelenen cisimlerin optik çift kırılma özelliğinden yararlanarak görüntülenmesi için kullanılmaktadır. Kutuplaştırıcı filtreden bir yönde titreyerek normal ışık geçip çıkar. Ana eksenini dik olacak biçimde kesip karanlık alan etkisi oluşturan ikinci bir filtre, aralarında polarize edici molekül içeren doku yapıları çıkan ışığın eksenini saptırmakta ve koyu zemin üzerinde parlak görünmektedir (Karakoç vd., 2016, s. 4). Işık mikroskobundan farklı olarak Stereo mikroskoplar sabit dürbün mantığı ile çalışan, tek objektif kullanarak 3 boyutlu görüntü

elde etmeyi ve büyütmeyi sağlayan bir mikroskop türüdür (Şen, 2019, s. 99).

2. Duvar Resimlerinde Kullanılan Pigmentler ve Analiz Örnekleri

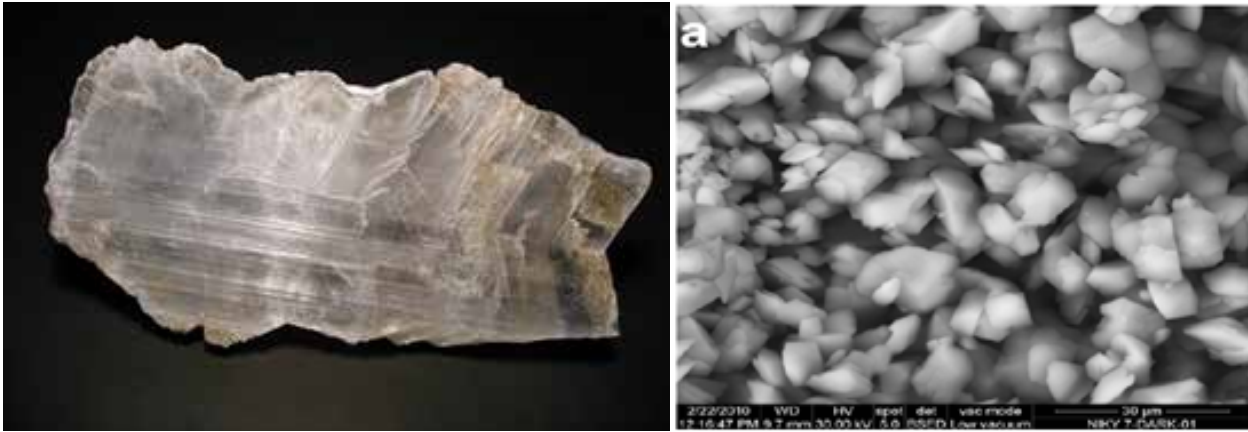
Beyaz

Kalsiyum karbonat (CaCO_3), doğal kristal şekli kalsit olan bir mineraldir (Resim 3.a). Paleolitik dönemden beri duvar resimlerinde kullanılan kalsiyum karbonat pigmentleri, tebeşir ve kireçtaşı gibi tortul kayalarda, mermer gibi metamorfik kayalarda ve ana bileşeni aragonit olan kabuklu hayvan fosillerinde görülmektedir. Kalsit duvar resimlerinde pigment olarak doğal haliyle öğütülüp kullanıldığı gibi, İtalyan ressam Cennini tarafından el kitabında tarif edildiği yöntemlerle üretilen pigmentler de kullanılabilir. Bu yöntemde kireç taşı kalsine edilip (fırınlanarak), havuzlarda söndürülerek yapay olarak hazırlanmaktadır. Duvar resimlerinde astar olarak su bazlı boyalarda ve tempera tekniğinde kullanılmaktadır (Cennini, 1922, s. 215; Roy, 1993, s. 203; Eastaugh vd., 2005, s. 80). Ürgüp Kırk Şehitler Kilisesi duvar resimlerinde yapılan arkeometrik araştırmalarda FT-IR spektrumunda 2515, 1795, 1445, 875 ve 712 cm^{-1} 'de tespit edilen bantların kalsit (CaCO_3) mineralinin karakteristik pikleri olduğu tespit edilmiştir (Resim 3.b) (Pelosi vd., 2013, s. 104). FT-IR analizi etkin olarak organik bağlayıcı analizlerinde kullanılsa da inorganik bazı minerallerin tespitinde de sonuç vermektedir.



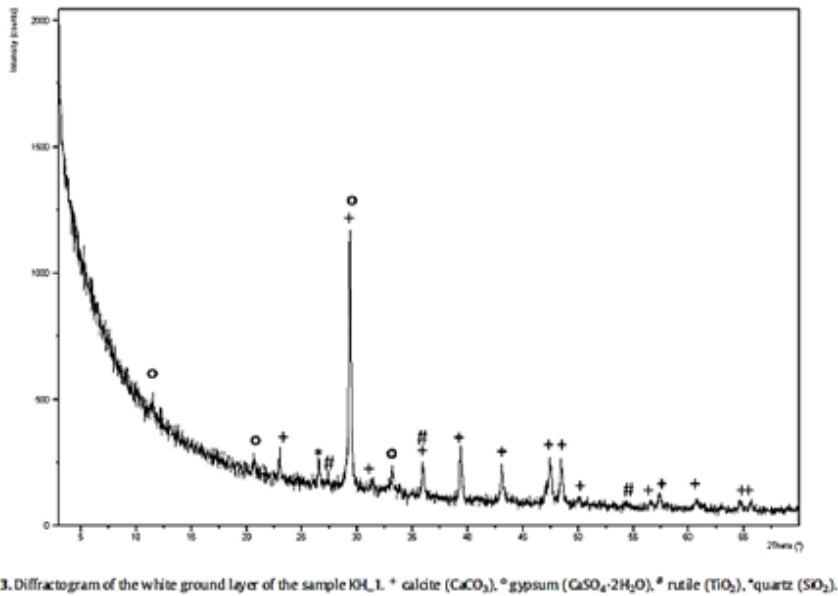
Resim 3.a. Kalsit Mineralinin Kristal Görüntüsü (MTA, 2018) b) FT-IR Analizi Sonuçlarında Kırk Şehitler Kilisesi Duvar Resimlerinde Tespit Edilen Kalsit Minerali Pikleri (Pelosi vd., 2013, s. 104)

Alçı beyazı (Bologna alçısı; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Antik Dönem'den beri alçı taşının genellikle 150-165°C sıcaklıkta kalsine edilmesi ile üretilmektedir (Resim 4.a). Alçıtaşı en az 90°C sıcaklıkta kalsine edilerek kalsiyum sülfat substratları, 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılmasıyla ise kararlı bir faz olan anhidrit (susuz alçı) üretilmektedir. Orta Çağ'da alçı bağlayıcı olarak sıva ve astar boya olarak kullanıldığı gibi, Rönesans resminde gesso beyaz bir zemin olarak kullanılmıştır (Eastaugh vd., 2005, s. 85). Yunanistan Kastoria'da bulunan Ayos Nikolaos Kilisesi duvar resimlerinin jips tabakasının SEM'de 30 μm boyutunda kristal görüntüsü çekilmiştir. Elemental kompozisyonunda ise %54,18 oranında SO_3 , EDX analiziyle tespit edilmiştir (Resim 4.b) (Iordanidis, 2011, s. 885).



Resim 4.a. Jips Mineralinin Kristal Görüntüsü (İTÜ Maden, 2019) b) Ayos Nikolaos Kilisesi Jips Kristalinin SEM Görüntüsü (Iordanidis, 2011, s. 885)

Titanyum dioksitin (TiO_2) doğal kristal formları anataz (oktahedrit), rutil ve brookittir. Titanyum dioksit beyaz pigmenti 20. yüzyılda üretilen endüstriyel bir üründür. Titanyum dioksit istenilen matlığa ulaşmak için renk karışımlarında tercih edilen bir pigmenttir. Beyazların içinde en yüksek renklendirme ve kırılma gücüne sahip, zehirli olmayan bir pigmenttir (Seymour, 2003, s. 36; FitzHugh, 1997, s. 295; Eastaugh vd., 2008, s. 370). Paris'te bulunan Necker Hastanesi'nin modern duvar resminin beyaz boyasında yapılan XRD analizinde rutil minerali yani, titanyum beyazı tespit edilmiştir (Resim 5). Grafiğin altında # simgesi rutile mineraline karşılık geldiği açıklanmıştır (Magrini vd., 2017, s. 42).



Resim 5. Necker Hastanesi Duvar Resminde XRD Analiziyle Tespit Edilen TiO_2 Beyazı (Magrini vd., 2017, s. 42)

Eski Yunanlılar 19. yüzyıla kadar sanatçıların en çok kullandığı beyaz bir pigment olan beyaz kurşunu üreterek boyama tarihine katkı sunmuşlardır. Üstübeç beyaz pigmentlerin en beyazı olarak kabul edilmektedir. Üstübeç, toksik olan bazik kurşun karbonattan $[2Pb(CO_3)_2Pb(OH)_2]$ oluşmakta ve sirkeyle hazırlanmaktadır (Resim 6.a). Kükürt dioksit (SO_2) oluşumu üstübecin renginin

kahverengi-siyaha dönüşmesine sebep olduğu için, üstübecin kullanımı ultramarin, kadmiyum pigmentleri, zincifre, litopon renkleriyle tercih edilmemektedir. Kurşun, toksik bir madde olduğu için zamanla pigment olarak kullanımı durdurulmuş, yerini çinko üstübeci kullanımına bırakmıştır (Barnett vd., 2006, s. 447; Roy, 1993, s. 68; Dikilitaş, 2005, s. 24). Slovakya Tribecom şehrinde bulunan Aziz George Kilisesi duvar resimlerinde bulunan üstübec (cerussite) μ XRD analiziyle tespit edilmiştir (Resim 6.b) (Kotulanová vd., 2019, s. 30).

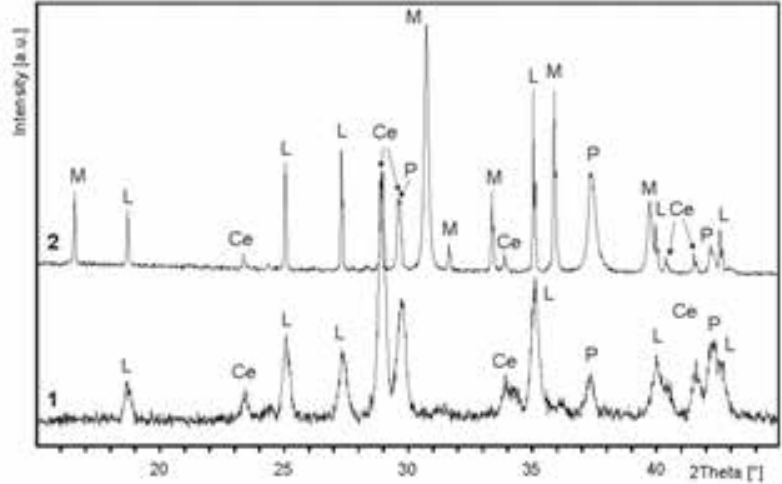
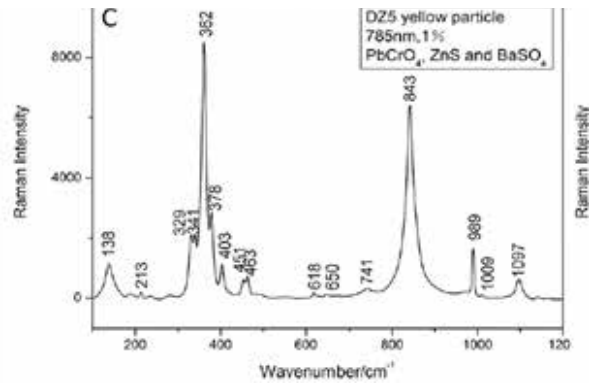


Fig. 1 Comparison of diffractograms. 1 - a fragment from Kostoľany wall painting, 2 - a reaction product of red lead with solution of Mg^{2+} and CO_3^{2-} ions after 6 months of reacting. Phase abbreviations: M - minium (Pb_3O_4), Ce - cerussite ($PbCO_3$), L - $PbMg(CO_3)_2$, P - plattnerite (PbO).

Resim 6.a. Kurşun Karbonat Minerali olan Üstübec Kristali (Celestial Earth Minerals, 2015) b) μ XRD Analiziyle Tespit Edilen Aziz George Kilisesi Duvar Resimlerinde Bulunan Üstübec Minerali (Kotulanová vd., 2019, s. 30)

Litopon çok ince beyaz toz bir pigment olup, çeşitli oranlarda çinko sülfür (ZnS) ve baryum sülfat ($BaSO_4$) karışımından oluşmaktadır (Resim 7.a). İçeriğine yağ katılarak homojen ve örtme gücü yüksek bir karışım elde edilmektedir. Baryum sülfat oranı yüksek olduğunda pigmentin rengi kurşuni bir renk aldığı için en iyi litoponların daha fazla çinko sülfür içerenler olduğu söylenebilmektedir (Feller, 1986, s. 47; Gettens, 1942, s. 125; Eastaugh vd., 2008, s. 248). Çin Tibet'te Jokhang Manastırı duvar resimlerinde yapılan Raman analizinde 341, 451, 463, 618, 650 ve 989 cm^{-1} kayma bantları ZnS ve $BaSO_4$ (Resim 7.b) (Li vd., 2014, s. 3; Burgio ve Clark, 2001, s. 1494).

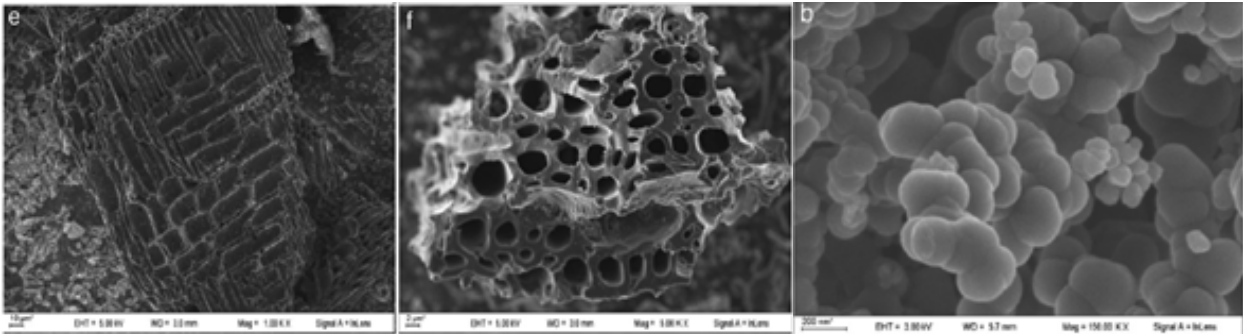


RESİM 7.a. Litopon Pigmentinin Toz Hali (Kremer Pigment, 2019) b) Tibet'te Jokhang Manastırı Duvar Resimlerinde Raman Analizinde Tespit Edilen Litopon Pikleri (Li vd., 2014, s. 3)

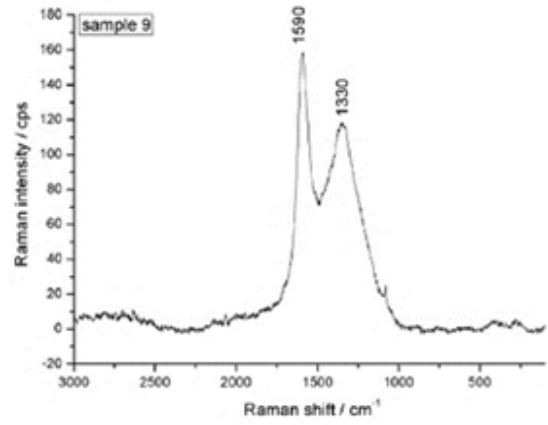
Bianco di Sangiovanni (Bianco san Giovanni), kireçten sentetik olarak elde edilmiş bir kalsiyum karbonat türevidir. İtalyan yazarların çoğu hazırlık yöntemini vermesine rağmen, genellikle Cennino Cennini tarafından verilen talimatlar ile yönlendirilen üretim teknikleri kullanılmaktadır (Eastaugh vd., 2008, s. 50, Cennini, 1922, s. 33; Seymour, 2003, s. 451).

Siyah

Karbon siyahı mangal kömürü olarak bilinen bitkisel kökenli bir pigment olup çok erken dönemlerden beri pigment olarak kullanılmaktadır. Karbon siyahı elde edilebilmesi için odun atıkları oksijensiz kalsine edilerek kömürleştirilmektedir. Rengi gri-siyah tonunda olup boyama gücü düşüktür. Paleolitik dönemden beri mağara duvarında beyazla birlikte kullanımı tercih edilmektedir. Lascaux, Altamira, El Castillo ve Chauvet mağara duvarlarında karbon isi tespit edilmiştir (Resim 9.a). Vitruvius Antik Dönem’de çam yongaları ve şarap tortularının ısı ile işlemden geçirildikten sonra öğütülerek elde edilen siyahın duvar resimlerinde kullanıldığını belirtmiştir (Mora vd., 1984, s. 58; Vitruvius, 2005, s. 161; Dikilitaş, 2005, s. 28; Kılıç, 2018, s. 15; Eastaugh vd., 2005, s. 88). Özellikle ışık kaynağı olarak kullanılan lambaların içinde yağların yakılmasıyla elde edilen lamba (kandil) siyahı, SEM görüntüsünde de gözlendiği gibi sürüldüğü yüzeyde siyah iz bırakması sebebiyle karbon isi olarak da bilinen, mavimsi bir renktir (Resim 8.c) (Seymour, 2003, s. 166). Sırbistan’daki Peć Manastır Patrikhanesi’nin duvar resimlerinden alınan siyah renkli örneğe Raman analizi yapılmıştır. Raman analizinde 1590 ve 1330 cm^{-1} Raman kayması bantlarının varlığı ve 960 cm^{-1} ’de ilave bir fosfat bandının olmaması SEM görüntüsünde de belli olduğu gibi bitkisel kökenli kömür esaslı olduğunu yani karbon isi olduğunu göstermektedir (Resim 9.b, 8.a ve 8.b) (Marić-Stojanović vd., 2018, s. 474; Tomasini vd., 2012, s. 30).

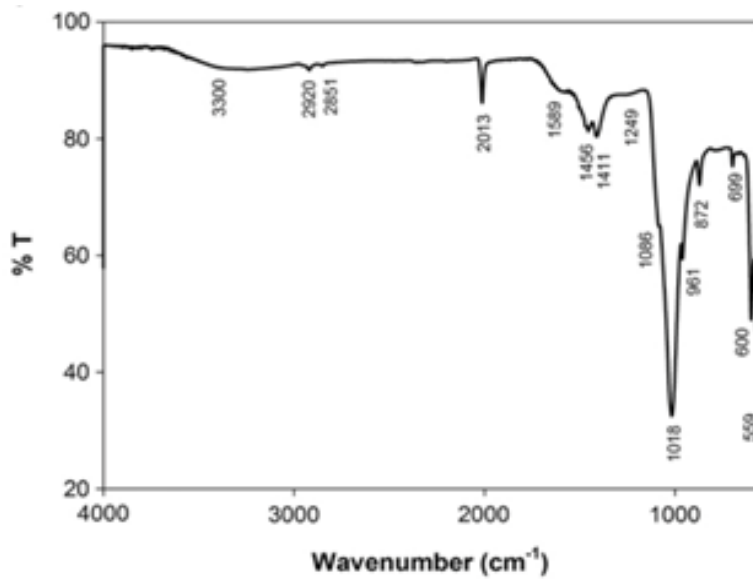


Resim 8. SEM Görüntüleri Verilen a) ve b) Kömür Esaslı Karbon İsi c) Kandil İsi (Tomasini vd., 2012, s. 30)



Resim 9. a. Altamira Mağara Resimlerinde Kullanılan Siyah ve Kırmızı Pigmentler (Ancient History Encyclopedia 2015) **b)** Sırbistan'daki Peć Manastır Patrikhanesi Duvar Resimlerindeki Siyah Pigmentin Raman Analizi (Marić-Stojanović vd., 2018, s. 474)

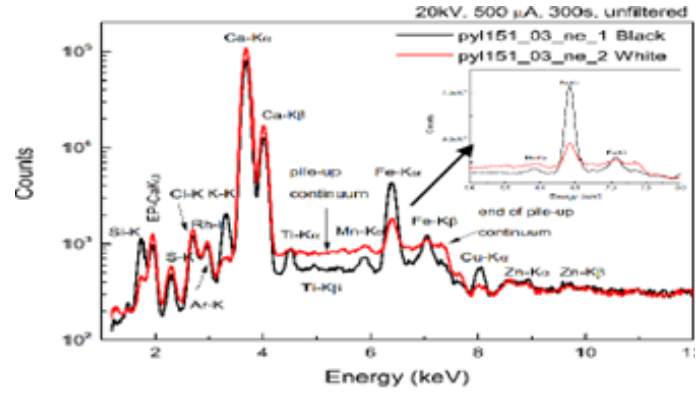
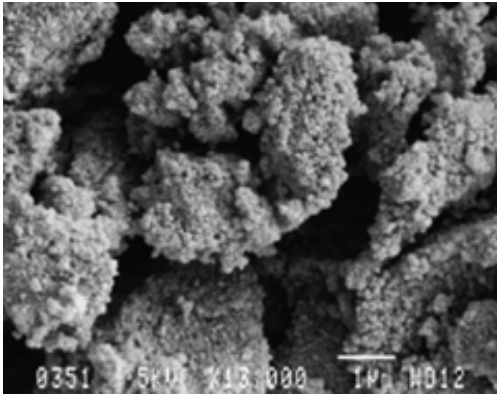
Kemik siyahı [$C, Ca_3(PO_4)_2$] aslen kalsine edilmiş fildişinden, çoğunlukla kömürleşmiş kemiklerden elde edilen hayvansal kaynaklı doğal bir pigmenttir. Orijinal fildişi siyahı, modern üründen daha fazla karbon içermekte ve bu sayede yüksek renk yoğunluğu elde edilmektedir. Fildişi inorganik ve organik maddelerin karışımından oluşmakta olup inorganik faz (yaklaşık %60'ı), az miktarda karbonat fosfor, kalsiyum ve magnezyumdan içerirken, organik matris kolajen ve lipidden oluşmaktadır (Seymour, 2003, s. 167; Gettens, 1942, s. 103; Eastaugh vd., 2008, s. 210; Kılıç, 2018, s. 16). Tomassini ve ekibinin siyah pigmentler üzerine yaptığı arkeometrik analizler çalışmasında kemik siyahına yapılan Raman analizinde 2013, 1589, 1456, 1411, 1086, 1018, 960, 872, 600 ve 559 cm^{-1} bantlarının fosfat ve fosfat gruplarına karşılık geldiği belirtilmektedir (Resim 10) (Tomasini vd., 2012, s. 30).



Resim 10. Kemik Siyahının Raman Analizinde Tespit Edilen Fosfat Bantları (Tomasini vd., 2012, s. 30)

Gri, kahverengi, gibi tonlara sahip mangan siyahı (MnO_2) mangan dioksitten oluşan doğal bir mineral pigmenttir (Seymour, 2003, s. 169; Eastaugh vd., 2008, s. 255).

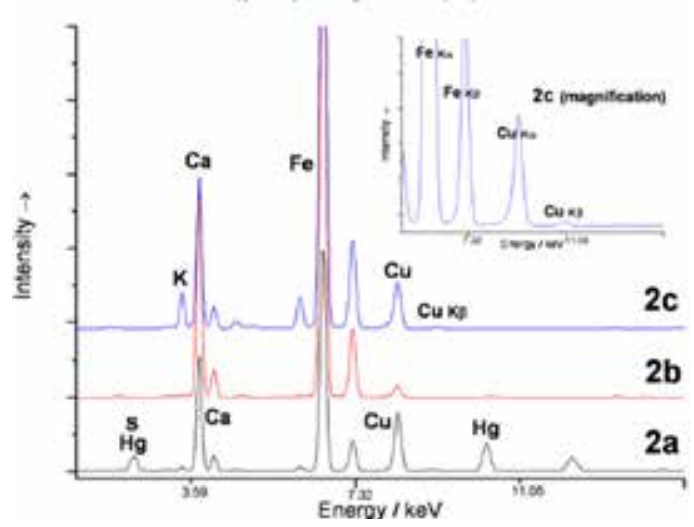
Magnetit, içeriğinde düşük miktarda Mg, Al, Ti, Mn, Ca ve Ni elementleri bulunmasına rağmen, Fe^{+2} , Fe^{+3} elementlerinin ideal bileşimine sahip bir demir oksit (Fe_3O_4) mineralidir. Demir için en değerli cevher kaynaklarından biri olup güçlü bir manyetik mineraldir. Magnetit magmatik ve metamorfik kayaçlar içinde en yaygın olan ve bol oksit içeren minerallerinden biridir (Artioli, 2010, s. 269; Eastaugh vd., 2008, s. 254). Legodi ve Waal demir elementi grubu pigmentlerden olan magnetit pigmentinin SEM görüntüsü (Resim 11.a) ve Kokiasmenou'nun tezinde Mora Yarımadası'nda yer alan Nestor Sarayı'nın duvar resimlerinde XRF analizinde (Resim 11.b) Fe elementi manyetitinin ana elementi olup, Mn, Si ve K iz elementler olarak bulunmaktadır (Legodi ve Waal, 2007, s. 164; Kokiasmenou, 2018, s. 57).



Resim 11. a. Magnetit Pigmentinin SEM Görüntüsü (Legodi ve Waal, 2007, s. 164) **b)** Nestor Sarayı'na ait Duvar Resimlerinin XRF Analizi Sonuçları (Kokiasmenou, 2018, s. 57)

Kırmızı

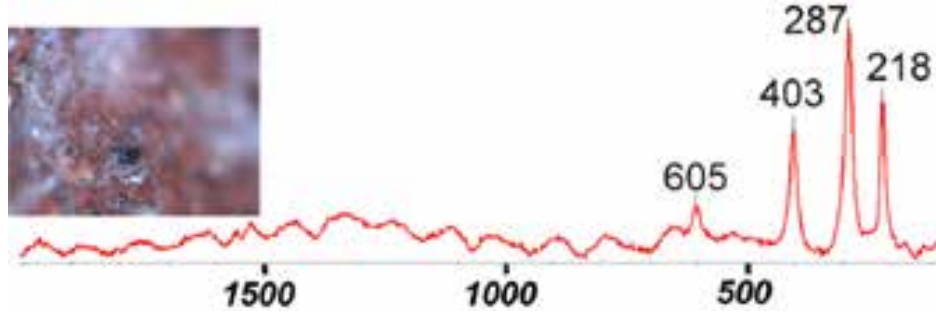
Hematit (Fe_2O_3) kırmızı renkli toprak boya kökenli olup demir oksit içerikli bir mineralidir. Hematit, limonit ve siderit cevherleri kırmızı pigmente dönüşen belli başlı cevherlerdir. Demir içeren ana kayanın yağmur sularıyla değişime uğramasıyla *terra rossa* kızıllaşmış topraklar oluşur (Resim 12. a). Hematitin en yaygın görülen renkleri kırmızı ve kahverenginin tonları *okre* rengidir (Mora vd., 1984, s. 61). Paleolitik dönemden beri her kıtanın toprağında bulunmuş ve ressamların paletlerinde kullanılmıştır (Gettens, 1942, s.122; Çömen, 2010, s. 69). Mağara duvarlarında sıvasız olarak kullanılan kırmızı aşıboyası demir oksit içerikli bir boyadır (Barnett vd., 2006, s. 447). İspanya Sevilla Alkazar Sarayı'nın Patio De Banderas Roma ve Arap Dönemi duvar resimlerinin analitik incelenmesinde XRF analizi sonuçlarında hematitin kimyasal kompozisyonuna sahip olduğu tespit edilmiştir (Resim 12. b) (Duran, 2011, s. 2370).



Resim 12. a. Güney Fransa, Roussillon Bölgesi Hematit ve Götüt İçeren Okre Ocağı (Alamy Ltd. 2019) **b)** Sevilla Alkazar Sarayı'nın Patio De Banderas 2a Olarak Belirtilen Roma Dönemi 2b Olarak Belirtilen ise Arap Dönemi Duvar Resimlerinde Kullanılan Hematit Pigmentinin XRF Analizi (Duran, 2011, s. 2370)

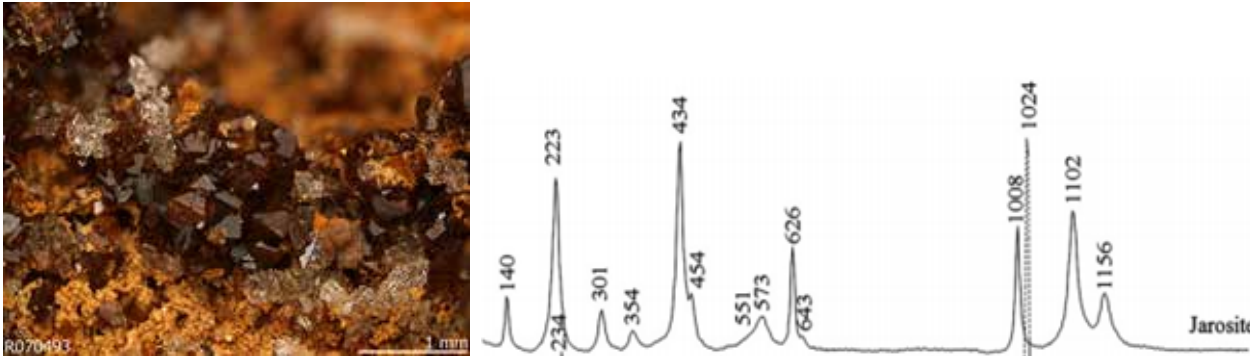
Roma duvar resimlerinde yaygın olarak *hematitin* üç formu olan kırmızı pigmentler kullanılmaktadır; iyi kristalleşmiş, zayıf kristalleşmiş ve düzensiz *hematit*. İyi kristalleşmiş *hematitin* elde edilebilmesi için önce sulu demir oksit suyu buharlaştırılıp, sarı *okre* ısıtılarak susuz ferrik oksit elde edilmesi gerekmektedir. Isıyı kontrol ederek, parlak kırmızıya kadar çeşitli kırmızı tonları üretmek mümkün olmaktadır. Kırmızı okre, volkanik bölgelerde termal aktivite *dehidrasyona* sebep olduğu için doğal olarak görülür (Gettens, 1942, s.118; Barnett vd., 2006, s. 446). İyi kristalleşmiş hematit neredeyse saf pigmenttir ancak farklı tonları da vardır; kan kırmızısı, koyu sarı, koyu kahverengi ve menekşe. Plinius ve Vitruvius Antik Roma metinlerinde en yaygın olarak Sinop kaynaklı sinopis kırmızısını tanımlamaktadır. Zayıf kristalleşmiş *hematit*, tipik bir kırmızı *okre* bileşimi olan kuvars, *plajiyoklaz*, potasyum feldispat, illit ve kaolinitle ilişkilidir. Bu hematit türü, büyük olasılıkla Plinius tarafından açıklanan Rubrica'ya karşılık gelen daha düşük kaliteli bir pigmenttir (Plinius, 1855, s. 152; Mora vd., 1984, s. 61; Akyol, 2009, s. 32; Artioli, 2010, s. 268; Şen ve Akyol, 2019, s. 121).

İyi kristalleşmemiş bozuk *hematit*, goethitin (koyu sarı) dehidrasyonu ile 850-900°C'nin altındaki sıcaklıklarda ısıtılarak elde edilebilmektedir, bu sıcaklığın üstünde iyi kristalleşmiş hematit üretilmektedir. Renk tonu ısıtma sıcaklığına bağlı olarak turuncu ve koyu kahverengi arasında değişmektedir (Eastaugh vd., 2008, s.189; Akyol, 2009, s. 32). Yunanistan Kastoria'da bulunan Ayos Nikolaos Kilisesi duvar resimlerindeki kırmızı pigmente yapılan Raman analizinde 218, 287, 403 ve 605 cm^{-1} pikleri *hematit* olduğunu doğrulamıştır (Resim 13) (Iordanidis, 2011, s. 885).



Resim 13. Ayo Nikolaos Kilisesi Duvar Resimleri Hematit Pigmenti Görüntüsü ve Spektrumu (Iordanidis, 2011, s. 885)

Jarosit, duvar resimlerinde soluk sarı oluşturmak için kullanılmakta olup kimyasal içeriği potasyum ferrik sülfat hidroksit [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$], olan bir mineraldir (Resim 14.a). Duvar resimlerinden alınan jarosit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen arkeometrik incelemelerde, jarositin volkanik kökenli olduğu tespit edilmiştir (Eastaugh vd., 2004, s. 206; Barnett vd., 2006, s. 447). Maubec ve ekibinin mineral grubu üzerine yaptıkları araştırmalarda jarosit mineralini Raman analizinde 223, 301, 354, 434, 454, 573 ve 626 cm^{-1} pikleriyle tespit edilmiştir (Resim 14.b) (Maubec, 2012, s. 931).

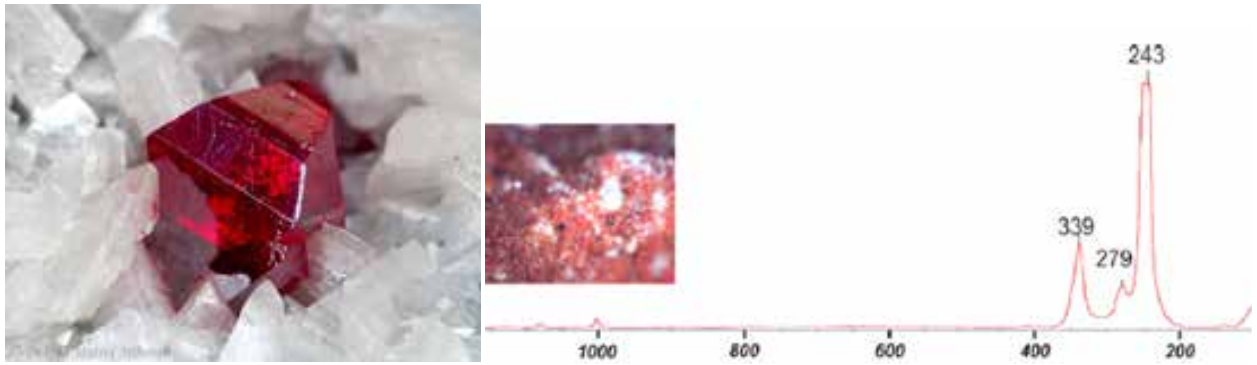
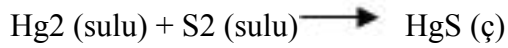
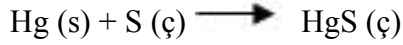


Resim 14.a. Jarosit Kristali (Ruff Database, 2019) b) Raman Analizinde Tespit Edilen Jarosit Minerali (Maubec, 2012, s. 931)

Zincifre, kırmızı renkli kimyasal bileşeni cıva sülfürden (HgS) oluşan, yapay yollarla elde edilen bir pigmenttir (Resim 15.a). Zincifre Çinliler tarafından duvar resimlerinin yanı sıra kâğıt, seramik gibi birçok yüzeyde dekorasyon amacıyla kullanılmaktadır. Örtme gücü, yapışma mukavemeti, oksidasyona ve asitliğe karşı direnci yüksek olan zincifre, kahverengiye dönüşebilmesi sebebiyle farklı tonlar elde etmek için tercih edilmektedir. Vitruvius ve Plinius, canlı ve parlak bir kırmızı olan zincifrenin ilk kez Efesliler tarafından kullanıldığını iddia etmektedir. Romalıların topraklarında yer alan cıva madenleri sayesinde uzun yıllar zincifre ticareti yaptıkları bilinmektedir (Vitruvius, 2005, s. 159; Plinius, 1855, s. 146; Çömen, 2010, s. 69; Kılıç, 2018, s. 25; Cennini, 1922, s. 247; Nöller, 2013, s. 2). Yunanistan Kastoria'da bulunan Ayo Nikolaos Kilisesi duvar resimlerindeki kırmızı pigmente yapılan Raman analizinde 243, 279 ve 339 cm^{-1} pikleri zincifre olduğunu doğrulamıştır (Resim 15.b) (Iordanidis, 2011, s. 883). İtalya'nın Kuzey-Doğu şehirlerinden, Pompeii ve Almaden (İspanya), Monte Amiata'dan Roma duvar resimlerinden gelen HgS örneklerine yapılan ICP-MS

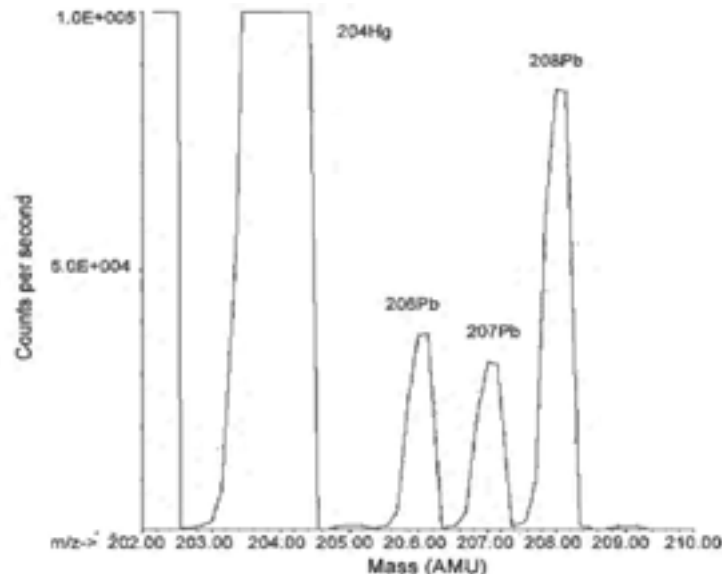
analizinde kurşun izinin izotopik birleşimi zincifre varlığını kanıtlamıştır (Resim 16) (Mazzocchin vd., 2008, s. 691).

Zincifre Hg ve S'nin süblimleştirilmesiyle oluşan doğal bir mineral pigmenttir. Yapay pigmentler kuru veya kimyasal çözeltilerin çökeltilmesi gibi ıslak yöntemlerle elde edilen kimyasal ürünlerdir. Vermilyon pigmenti ise sanatçılar tarafından yapay yollarla elde edilmiş olup, zincifrenin sentetik haline verilen isimdir (Feller, 1986, s. 159; Akyol, 2009, s. 31; Nöller, 2013, s. 2).



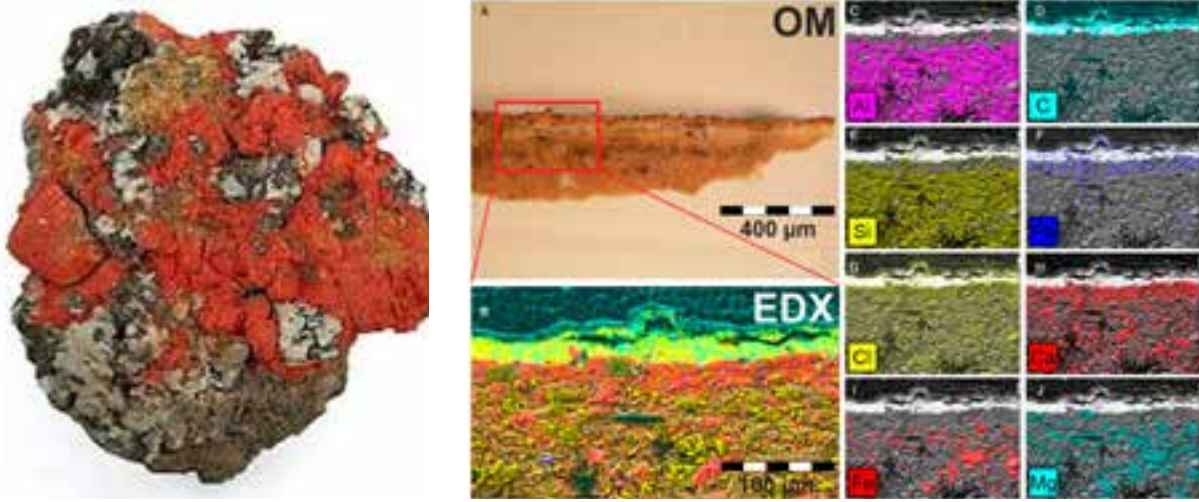
Resim 15. a. Karbonatlarla birlikte zincifre kristalleri (Dakota Matrix Minerals, 2019) **b)** Ayos Nikolaos Kilisesi Duvar Resimleri Zincifre Pigmenti Görüntüsü ve Spektrumu (Iordanidis, 2011, s. 883)

Vitruvius, civanın madenden çıkarıldıktan sonra fırınlanarak kurutulduktan sonra demir havanlarda öğütülerek ve defalarca ısıtılıp yıkanarak saflaştırılıp renginin belirginleştirilerek zincifre pigmentinin hazırlandığını belirtmektedir (Vitruvius, 2005, s. 159- 160).



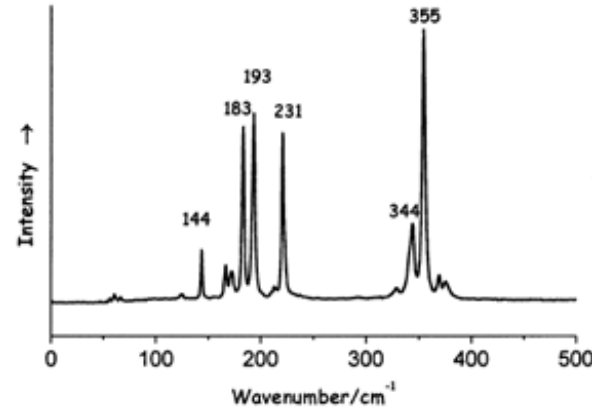
Resim 16. ICP-MS Analizinde 206Pb, 207Pb ve 208Pb İzotop Atom Analizi Sonucu Tespit Edilen Zincifre Minerali (Mazzocchin vd., 2008, s. 691)

Minium turuncuya yakın bir rengi olan kurşun (Pb_3O_4) içerikli kırmızı bir pigmenttir. Klasik dönemden (M.Ö. 480-330) itibaren suni kurşun içerikli pigmentler için minium terimi kullanılmıştır. Roma yazarlarından Vitruvius, beyaz kurşunun fırınlanması anında rastlantısal olarak rengi değişerek elde edilen kırmızı kurşunu sandarak olarak adlandırmaktadır (Vitruvius, 2005, s. 162; Feller, 1986, s.110). Antik Dönem’de arsenikli bileşik zırnıkla minium isim olarak karıştırılmış olup Osmanlı Dönemi’nde ise pas önleyici astar olarak kullanılan kırmızı kurşun sülügen ismiyle kullanılmıştır. Berlin Müzesinin Turfan Koleksiyonu’ndaki Orta Asya 40 Nolu Budist Kilisesi’nin duvar resimlerinin çapraz kesitine yapılan EDX analizi haritalandırması Pb varlığıyla minium tespit edilmiştir (Schmidt, 2016, s. 118).



Resim 17.a. Minium Minerali (Wikipedia, 2019) b) Berlin Müzesi Budist Kilisesi Duvar Resimleri Çapraz Kesitinin EDX Haritasında Minium Tespiti (Schmidt, 2016, s. 118)

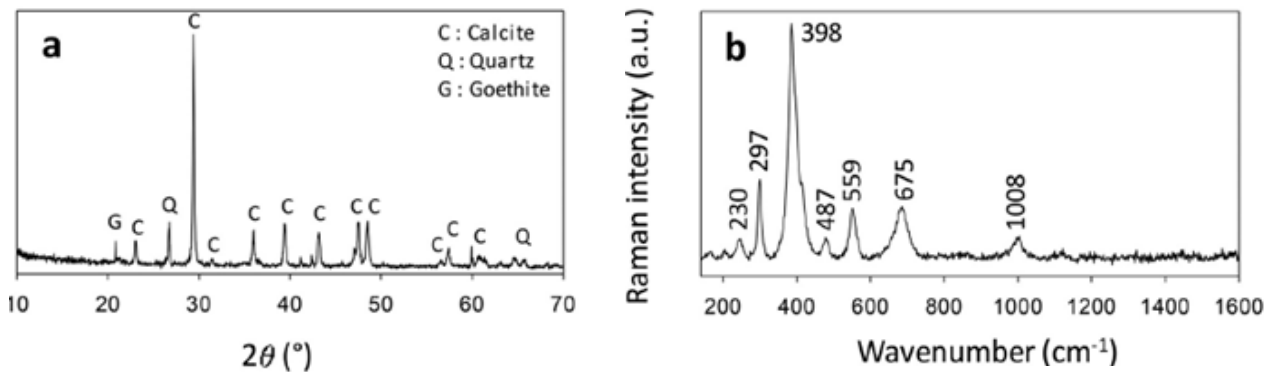
Realgar, kırmızı zırnık, mürdesenk, isimleriyle bilinen arsenik (II) sülfür (As_4S_4), Geç Kalkolitik dönemden itibaren duvar resimlerinde kullanılan bir pigmenttir. Arsenik doğada tek başına bulunmayan ve sülfürle bileşik oluşturan, volkanik ve jeotermal bölgelerde kalker ve dolomit ile birlikte bulunan bir elementtir. Vitruvius arsenik madeninin Pontus’ta ve Kapadokya’nın volkanik bölgesinde bulunduğunu dile getirmektedir. Realgar ve orpiment minerallerinin Türkiye topraklarında var olduğu dünyada bilinmektedir. Ancak arseniğin insan sağlığı açısından tehlikeli olduğu da antik dönemden beri bilinmektedir. Strabon Anadolu’da Sandaracurgium Dağı’nda arsenik madeninin işletildiğini, ancak çıkartılması için mahkûm ve esirlerin madenlerde çalıştırıldığını belirtmektedir (Barnett vd., 2006, s. 447; Eastaugh vd., 2008, s. 324; Çömen, 2010, s. 61; FitzHugh, 1997, s. 47; Gettens, 1942, s. 135; Özbal vd., 2001, s. 34; Fidan, 2016, s. 54). Burgio ve Clark’ın pigmentlerin Raman analizi için yaptıkları kütüphane çalışmasında realgarın 144, 183, 193, 231, 344 ve 355 cm^{-1} bantlarında tespit etmiştir (Burgio ve Clark, 2001, s. 1506).



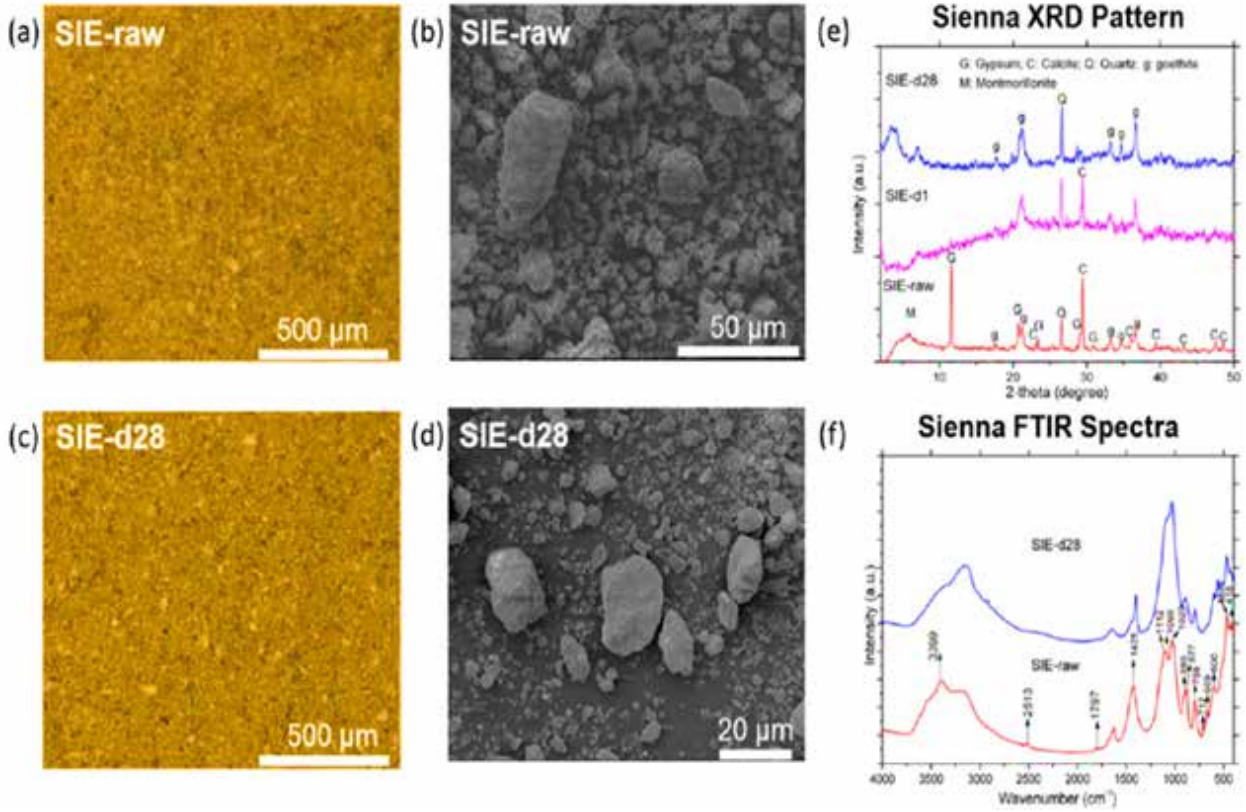
Resim 18.a. Realgar Minerali (Dakota Matrix Minerals, 2019) b) Realgar pigmentinin Raman Spektrumu (Burgio ve Clark, 2001, s. 1506)

Sarı

Götit veya goethit (αFeOOH), demir içerikli bir hidroksit mineralidir. Paleolitik Çağ'dan beri mağara duvar resimlerinde, çevredeki ocaklardan elde edilen, aşı boyası olarak da bilinen toprak kökenli okre boyaların sarı-kahverengi tonlarından (Resim 12. a). Bunun yanı sıra hematit minerali 300°C'de kalsine edildiğinde götit mineraline dönüşüm gözlenmektedir. İspanya Puente Genil'deki Fuente Alamo Roma Villası'nın duvar resimlerine XRD analizinde ve Raman analizinde 230, 297, 398, 487, 559 ve 675 cm^{-1} piklerinde götit tespit edilmiştir (Resim 19. a ve b) (Mateos vd., 2018, s. 18). İçeriğinde mangan bulunan doğal demir oksitlere yanık siyena, amber, ombra, limonit gibi sonradan isimler verilmiştir (Vitruvius, 2005, s. 162; Seymour, 2003, s. 107; Kılıç, 2018, s. 17). Ma ve ekibinin pigmentler üzerine yaptıkları arkeometrik araştırmalarda optik ve SEM mikroskop görüntüsü XRD ve FT-IR analizi 3141, 899, 798 cm^{-1} bantlarında siyena pigmenti tespit edilmiştir (Resim 20) (Ma, 2019, s. 10).

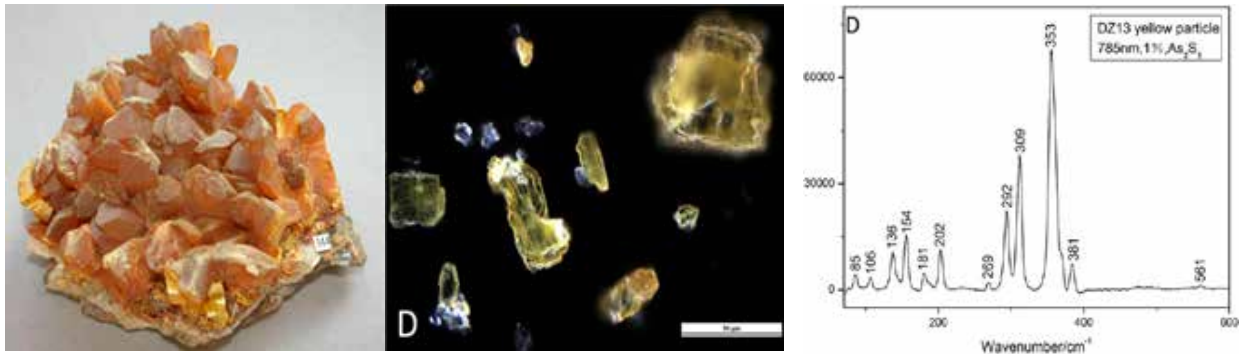


Resim 19. İspanya Puente Genil'deki Fuente Alamo Roma Villası duvar resimlerinin götit pigmenti a) XRD b) Raman Analizi (Mateos vd., 2018, s. 18)



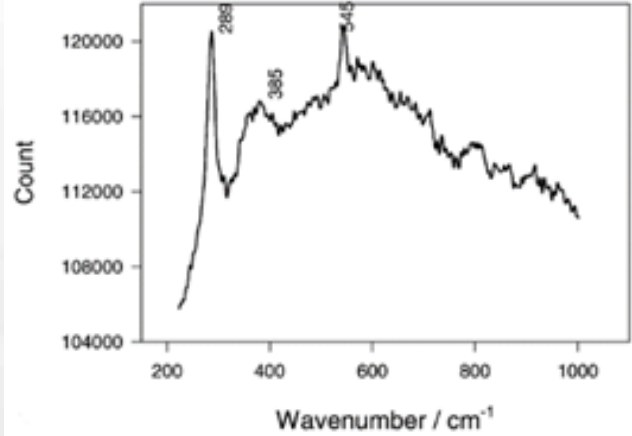
Resim 20. Siyena Pigmentinin Optik, SEM Mikroskop Görüntüsü XRD VE FT-IR Analizi Spektrumları (Ma, 2019, s. 10)

Orpiment, sarı zırnık ve parlak renginden dolayı altını temsil ettiği için kral sarı ismiyle bilinmekte olan arsenik sülfür (As_2S_3), Latince auri ve pigmentum kelimelerinden gelmektedir. Realgarla aynı kullanım tarihine sahiptir. Antik dönemde orpiment mineralinin en kalitelisinin Pontus'ta, Hypanis Nehri yakınlarında bulunduğu bilinmektedir (Vitruvius, 2005, s. 159; Barnett vd., 2006, s. 447; Seymour, 2003, s. 52; Cennini, 1922, s. 255). Çin Tibet'te Jokhang Manastırı duvar resimlerinde Polarize ışık mikroskop görüntüsü (PLM) ve Raman analizi 381, 353, 309, 292, 202, 181, 154, 136 ve 105 cm^{-1} bandında orpiment pigmenti tespit edilmiştir (Resim 21.b ve c) (Li vd., 2014, s. 3).



Resim 21. a. Orpiment Minerali (Mindat, 2019) Çin Tibet'te Jokhang Manastırı Duvar Resimleri Orpiment Pigmentinin b) Polarize Işık Mikroskop Görüntüsü (PLM) ve c) Raman Analizi (Li vd., 2014, s. 3)

Litharj, massikot ve mürdesenk ismiyle de bilinen kimyasal içeriği tetragonal kurşun (II) oksit olan doğada üstübeçle birlikte bulunan sarı renkli bir mineraldir (Resim 22.a) (Cennini, 1922, s. 221; Eastaugh vd., 2008, s. 247). (Perardi, 2003, s. 323). İtalya Aosta'da St. Orso Priory Sarayı duvar resimlerinde Raman analizinde 289, 385 ve 545 cm^{-1} bandında litharj pigmenti tespit edilmiştir (Resim 22.b) (Perardi, 2003 s. 323).



Resim 22. a. Litharj Minerali (e-Rocks (200) b) İtalya Aosta'da St. Orso Priory Sarayı Duvar Resimleri Litharj Pigmentinin Raman Spektrumu (Perardi, 2003 s. 323)

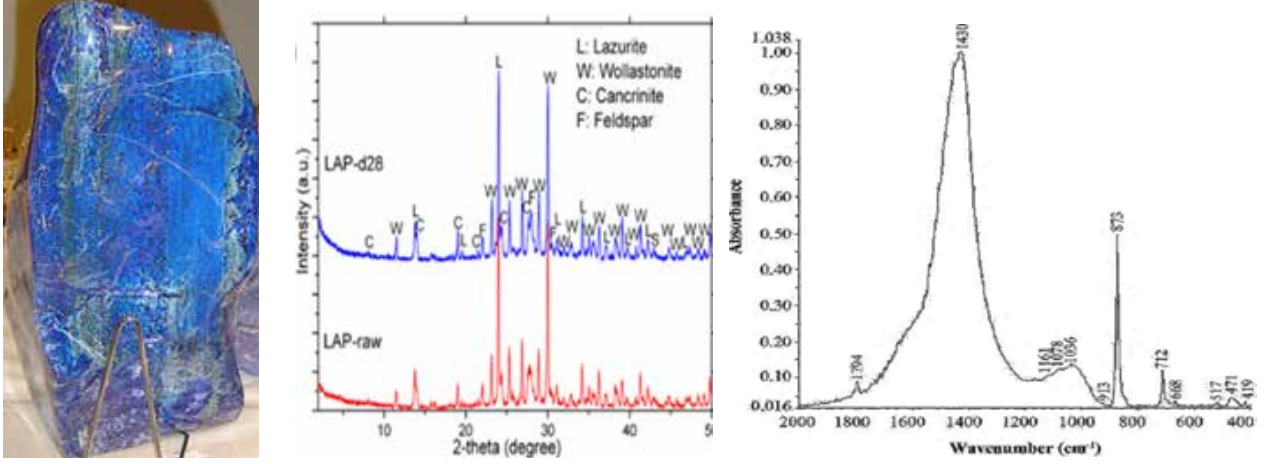
Stromeyer tarafından 1818'de keşfedilen kadmiyum sülfid bileşiği (CdS) olan kadmiyum sarısının yaygın kullanımı 1840'ların ortalarında ticarileşmeyle mümkün olmuştur. Kadmiyum sarısı açık limon sarısından portakal rengine kadar tonlarının üretilebilmesi için çeşitli kimyasal ve fiziksel değişimlere uğratılmıştır. Saf bileşik kadmiyum sülfid ve baryum sülfat karışımından elde edilen litopon çeşidi olmak üzere iki ana sarı türü vardır (Feller, 1986, s. 65; Gettens, 1942, s.101; Eastaugh vd., 2008, s. 78).

Mavi

Lapis lazuli, kalsit, pirit ve lazurit mineral karışımından oluşan, mavi renkli bir kayaç türüdür (Resim 23.a). Yapısında kalsit nedeniyle beyaz çizgiler, pirit nedeniyle pirinç rengi sarı kristaller gözlenir. Haüyne, sodalit, diopsid, forsterit, muskovit ve wollastonit gibi diğer silikat mineraller halleri de mevcuttur. Ancak bileşenlerinden olan lazurit ismiyle anılır (Eastaugh vd., 2008, s. 223).

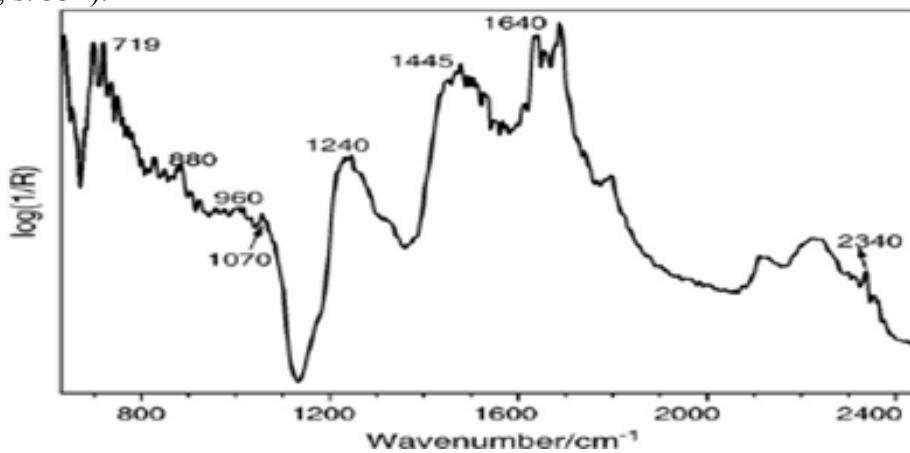
Lazurit $(\text{Na,Ca})_8[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{S,SO}_4)$ kimyasal yapısına sahip, kübik sodik-kalsit alüminosilikat sülfat mineralidir. Pigment üretimi için, su verme, ısıtma, ezme, sirkeyle yıkama gibi ekstraksiyon ve kalsinasyon yöntemleri art arda tekrarlanarak öğütülmesi mümkün olmaktadır. Plinius tarafından tanımlanan bu işlem basamaklarını Cennini tarifler halinde belgelemiştir. Duvar resminde yumurta bağlayıcıyla tempera kullanımı lazurit renginin daha kalıcı ve canlı olmasını sağlamaktadır. Ma ve ekibinin pigmentler üzerine yaptıkları arkeometrik araştırmalarda XRD analizinde (Resim 23.b), Demir ve ekibinin Anaia Antik Kenti duvar resimlerinin FT-IR analizinde 1161, 1078, 1036, 668

ve 471 cm^{-1} bantlarında lazurit pigmenti tespit edilmiştir (Resim 23.c) (Ma, 2019, s. 10; Demir vd., 2018, s. 45).



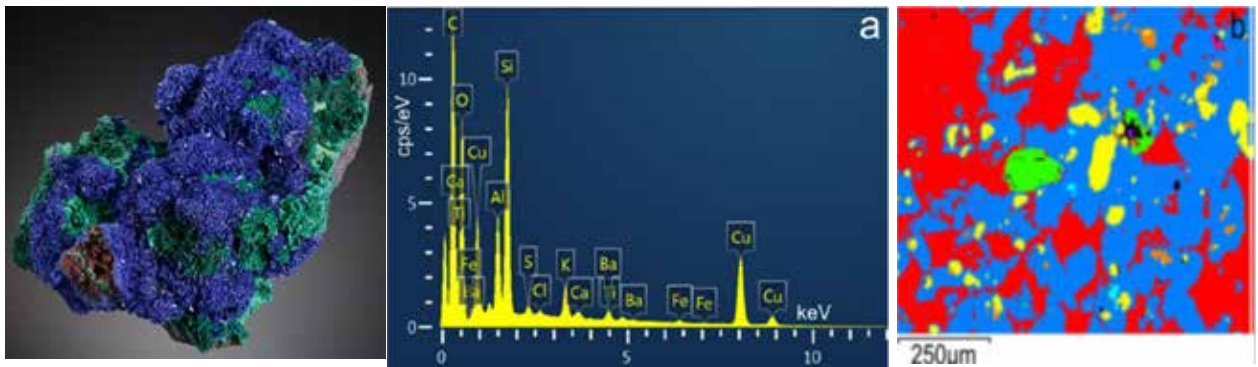
Resim 23. a. Lapis Lazuli Taşı (Wikipedia, 2019) b) XRD Analizinde Tespit Edilen Lazurit Minerali (Ma, 2019, s. 10). c) Anaia Antik Kenti Duvar Resmi Lazurit Pigmenti Raman Spektrumu (Demir vd., 2018, s. 45)

Lazurit duvar resminde kullanıldığı dönemlerden beri pahalı bir pigmenttir, Rönesans döneminde altından daha pahalı olduğu bilinmektedir. Çok pahalı olduğu için de önemli eserlerde kullanıldığı, çoğunlukla yerine azurit ve organik pigment indigonun tercih edildiği bilinmektedir. Lapis lazuli, kullanımının etkin olduğu dönemlerde günümüzde de aktif olan Afganistan'daki Kokcha Dağ Vadisi'nde bir ocaktan mayınlar vasıtasıyla çıkarılmıştır. Ocaktan kayaç olarak çıkarıldıktan sonra ticareti ilk kez 6.000 yıl önce, Mısır'a ve daha sonra Avrupa'ya yapıldığı bilinmektedir. Avrupalılar, deniz anlamına gelen pahalı toz pigmenti ultramarin olarak isimlendirmiştir. Lapis lazulinin renk olarak kullanımına bu sebeple ultramarin mavi ismi verilmektedir. Ultramarin 19. yüzyıldan itibaren yapay olarak üretilmiştir. Venedik'in kayaç halinden pigmente dönüştüğü ana üretim merkezi ve dağıtım noktası olduğuna dair bazı teyitler bulunmaktadır (Cennini, 1922, s. 255; Eastaugh vd., 2008, s. 225; Roy, 1993, s. 40). Çin'de bulunan Kaiping Diaolou duvar resimlerine yapılan FT-IR analizinde 2340 cm^{-1} Afgan doğal ultramarin pigmentini doğrulamaktadır (Zeng vd., 2010, s. 334).



Resim 23. Çin'de bulunan Kaiping Diaolou Ultramarin Pigmenti FT-IR Spektrumu (Zeng vd., 2010, s. 334)

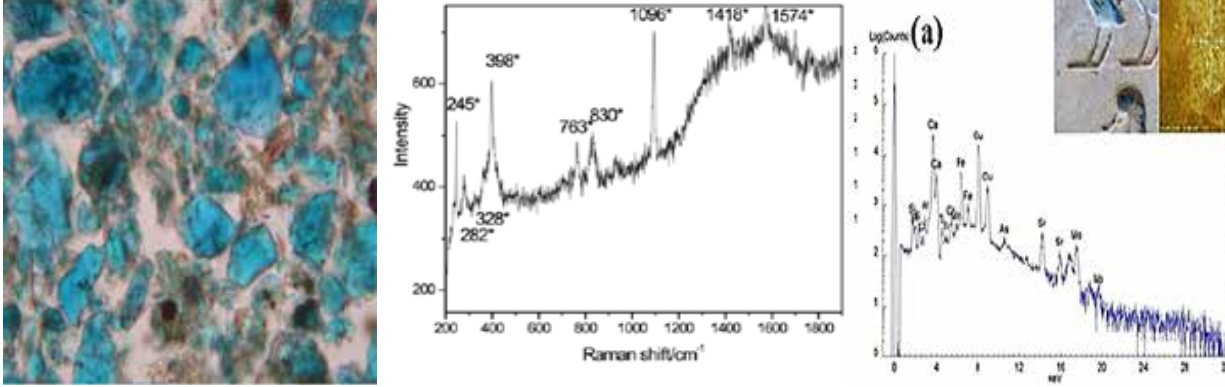
Bakır cevheri yataklarının üst oksitli kısımlarından elde edilen azurit minerali, toz olarak öğütülerek pigment haline getirilmektedir. Parlak mavi renkli $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ kimyasal içerikli azurit pigmenti hidratlı bir bakır karbonat mineralinden elde edilmektedir. Azurit ocakta daima malahit ile birlikte ve sıklıkla kuprit, tenorit gibi diğer bakırca zengin minerallerle birlikte yer almaktadır (Resim 24.a). Mavi ve yeşil tonlardaki azurit yumuşak olup kolay işlenip ergitilebilen ışığa ve atmosfere dayanıklı bir cevherdir. 300°C ve üzeri sıcaklıklarda su ve karbondioksit açığa çıkarmakta ve kuprik oksit oluşumu ile kararmaktadır. Azurit ısıtıldığında kararmakta ancak soğuk alkalilerden etkilenmemektedir. Duvar resimlerinde boya olarak sulu ortamlarda tercih edilmekte yağ bağlayıcılı tempera boyama yerine bal, balık tutkalı veya zambak gibi geleneksel uygulamalarda kullanılmaktadır (Mayer, 1970, s. 41; Eastaugh vd., 2008, s. 39; Roy, 1993, s. 23,26; Kılıç, 2018, s. 26). Cardell ve ekibi tarafından tempera boyamada azurit mineralinin EDX spektrumu ve haritalandırması yapılmıştır (Cardell vd., 2017, s. 59).



Resim 24. a. Azurit ve Malahit Minerali (McDougall Minerals, 2019) b) Azurit Pigmentinin EDX Spektrumu ve Mineral Haritalandırması (Cardell vd., 2017, s. 59)

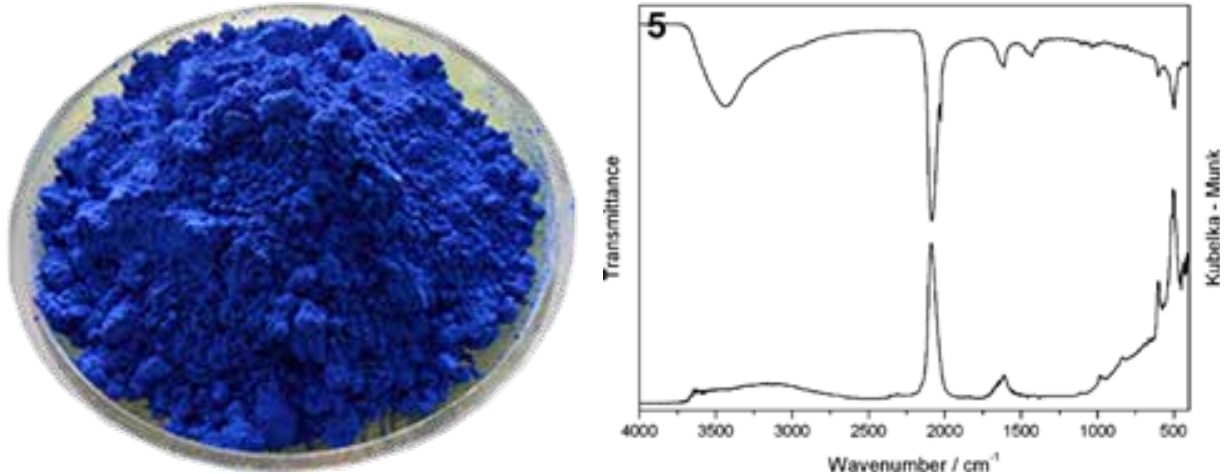
Plinius azuriti florid renkleri arasında listelerken duvar resimlerinde pigment olarak bilinen en eski örneği Çatalhöyük'te tespit edilmiştir. (Mellaart, 1967, s. 131; Çamurcuoğlu, 2015, s. 25). Orta Çağ, Rönesans ve daha sonraki dönemlerde, Avrupa resminde önemli bir yere sahip olan mavi bir pigmenttir. Cennini azuritin Türklerden temin edildiğini ve mavi renkli azzurro della magna diye isimlendirdiği bakır karbonat pigmentinin tempera boyamada yeşil olma eğiliminden bu sebeple su veya çeşitli sıvılarla seyreltilerek kullanıldığından bahsetmektedir (Cennini, 1922, s. 257). Mısır'da erken dönemden itibaren Dördüncü Hanedan'a kadar pigment olarak duvar resimlerinde kullanılmış olabilmektedir. Azuritin yanı sıra, Mısır mavisi olarak bilinen bakır kalsiyum silikat ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) kimyasal içerikli frit sentetik pigmentinin Mısır'da veya klasik dünyada yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Frit veya cuprorivait olarak adlandırılan pigmenti karbonat, sülfat veya hidroksit gibi bir kalsiyum tuzu, oksit veya malahit gibi bir bakır bileşiği ve kum (silika) karıştırılarak elde edilen kalsiyum bakır silikattır (Barnett vd., 2006, s. 447; Eastaugh vd., 2008, s. 39; Roy, 1993, s. 25). Çatalhöyük'teki mavi pigmentin polarize mikroskop görüntüsünde ve Raman analizinde azurit pigmenti tespit edilmiştir (Resim 25.a ve 25.b) (Çamurcuoğlu, 2015,

s. 146, 147). Saqqara, Memphis'in büyük nekropolünün, 19. Hanedan mezarlarında bulunan duvar resimleri Mısır mavisi pigmentinin XRF spektrumunda Cu ve C elementi elementleriyle doğrulanmaktadır (Resim 25.c) (Marey Mahmoud vd. 2011, s. 150).



Resim 25. Çatalhöyük Azurit Pigmentinin a) Polarizan Mikroskop Görüntüsü b) Raman Spektrumu (Çamurcuoğlu, 2015, s. 146, 147) c) Mısır Mavisinin XRF Spektrumu (Marey Mahmoud vd. 2011, s. 150)

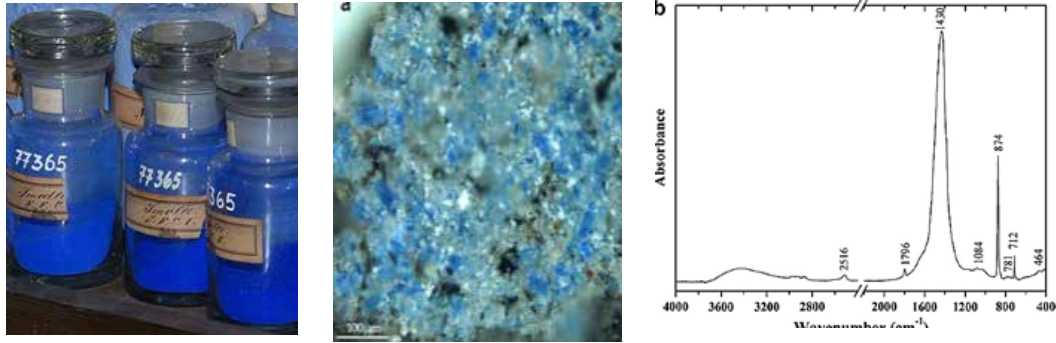
Prusya Mavisini ([Fe(II)(CN)₆]₄) formüllü hekzasiyanoferrat (II) kimyasal içerikli yapay bir pigment olup, ilk olarak 1704'te bulunmuş, ticari olarak 1725'te üretimine başlanmıştır (Resim 26. a). Alkalilere karşı hassas olması, kireç esaslı boyalarda dayanıksız olması sebebiyle yağlıboya, tutkal ve kazein ile kullanımı tercih edilmektedir (Eastaugh vd., 2008, s. 315). Silva ve ekibinin 24 pigment üzerine yaptıkları arkeometrik araştırmalarda FT-IR analizinde 2085, 971; 816; 591 ve 501 cm⁻¹ bantlarında Prusya mavisi pigmenti tespit edilmiştir (Resim 26. b) (Silva vd., 2006, s. 2185).



Resim 26. a. Prusya Mavisini Pigmenti (Prussian Blue, 2019) b) Prusya Mavisini Pigmentinin FT-IR Spektrumu (Silva vd., 2006, s. 2185)

Kobalt Mavisini kobalt alüminat (Co₂O₃.Al₂O₃) kimyasal içeriğine sahip olup smalt veya kobalt camı olarak isimlendirilen, şeffaf renkli sentetik bir pigmenttir. 1795'ten beri ticari olarak üretilen smalt, ışığa, sıcaklığa, havadaki gazlara ve kimyasal reaktiflere karşı dayanımı yüksek bir pigmenttir (Dikilitaş, 2005, s. 26; Roy, 1993, s. 113). Yunanistan Meteora Saint Stephen Manastırı duvar

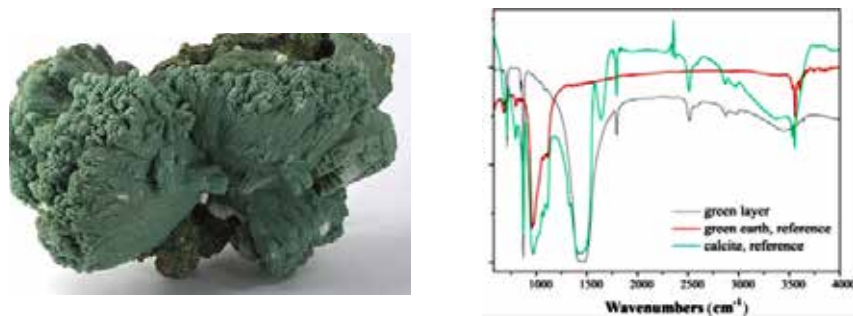
resimlerinden alınan örneklerin stereo mikroskop görüntüsü ve FT-IR analizinde 2516, 1796, 1430, 1084, 874, 781, 712 ve 464 cm^{-1} bantlarında smalt pigmenti tespit edilmiştir (Daniilia vd., 2008, s. 2478).



Resim 27. a. Kobalt Mavisi Pigmenti (Wikipedia, 2019) **b)** Yunanistan Meteora Saint Stephen Manastırı Duvar Resimleri Smalt Pigmenti Stereo Mikroskop Görüntüsü ve FT-IR Spektrumu (Daniilia vd., 2008, s. 2478)

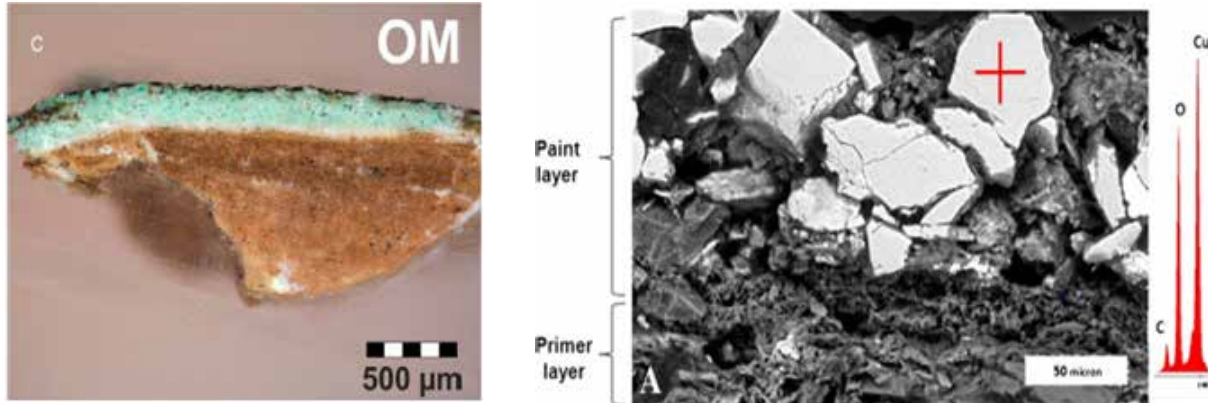
Yeşil

Yeşil toprak olarak isimlendirilen donuk grimsi yeşil renkli silis içerikli terre verde pigmenti yeryüzü genelinde yaygın olarak bulunur ve duvar resmi tarihinin neredeyse tamamında sanatçıların paletinde yer almaktadır. Pigment Amerikan yerlileri tarafından, Hindistan'da Ajanta Mağaraları'nda, Pompeii ve Kapadokya kiliselerinin sanatçıları tarafından önemli yapılarda duvar resimlerinde kullanılmıştır. Terre verdenin içeriğinde bulunan toprak mineralleri; özellikle seladonit, ve glokoni $\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}), (\text{Fe}^{+2}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ayrıca kroşedil ve klorittir. Seladonit, bazalt türündeki magmatik kayaçların bir ürünü olarak ortaya çıkmakta olup ve kaynağı kara ve deniz volkanik aktivitesi olan bölgelerde küçük oyuklara ve kırıklara birikim yapan sınırlı tortularda oluştuğu bilinmektedir (Resim 28.a). Daha az saf olan mineral tortul kökenli glokoni, yaygın olarak dağıtılmış küçük yeşilimsi topraklar ve yeşil kum şeklinde doğada bulunur. Duvar resminde yeşil boyanın kireç sıvaya yapışmasını arttırmak için bazen yeşil toprak pigmentleri sarı hardal astar üzerine uygulanmaktadır (Cennini, 1922, s. 255; Feller, 1986, s. 141-160; Eastaugh vd., 2008, s. 181). Sırbistan Mileseva Manastırı resimlerinin FT-IR analizinde 3530, 3554, 1100, 1070, 971 cm^{-1} bantlarında terre verde pigmenti tespit edilmiştir, spektrum kütüphane referansı ile birlikte verilmektedir (Resim 28.b) (Zorba, 2006, s. 724).



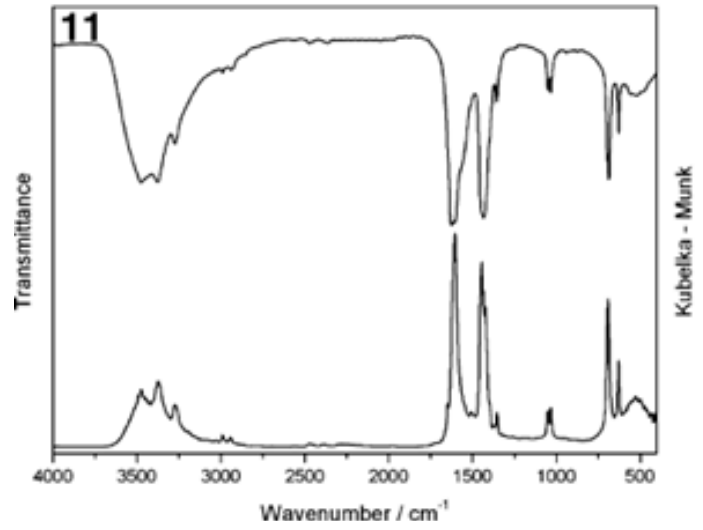
Resim 28. a. Seladonit Minerali (Colourlex Paintings, Pigments, Methods, 2019) **b)** Mileseva Manastırı Resimleri Terre Verde FT-IR Spektrumu (Zorba, 2006, s. 724)

Malahit, doğal bakır karbonat; $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ bakır madeninde genellikle azurit ile birlikte bulunan parlak yeşil renkli bakır cevheridir (Resim 24.a). Malahit de azurit gibi yumuşak, kolay işlenip ergitilebilen ışığa ve atmosfere dayanıklı bir cevherdir. Mikrometre boyutlu öğütülmüş malahit granülleri suyla seyreltildiğinde parlak yeşil, bitkisel yağlarla hazırlandığında turkuaz rengini vermektedir. Malahit Roma İmparatorluğu'nda pigment olarak en çok tercih edilen bakır cevheri olmuş, Mısırlılar tarafından ise ezme ve yıkama yoluyla pigmente dönüştürülüp Mısır mezarlarının duvar resimlerinde kullanmıştır. Çatalhöyük de azurit gibi malahit de Neolitik Dönem dini ritüel boyamalarında ve duvar resimlerinde kullanılmıştır. Malahit, yüksek alkalili ıslak kireçli fresko duvar resimlerinde kullanılması uygun olmadığı, organik bağlayıcılarla kuru (secco) sıvalara uygulandıkları bilinmektedir. Malahit atmosferde bulunan gazlarla reaksiyona girer ve hafif ve normal atmosferde bozulmaya uğramazken, sülfürik gazlara maruz kaldıklarında kararmaktadırlar (Seymour, 2003, s. 159; Roy, 1993, s. 183-185; Mellaart, 1967, s. 131; Çamurcuoğlu, 2015, s. 25; Eastaugh vd., 2008, s. 254). Berlin Müzesi'nin Turfan Koleksiyonu'ndaki Orta Asya 40 Nolu Budist Kilisesi'nin duvar resimlerinden alınan malahit örneği çapraz kesitinin stereo mikroskop görüntüsü çekilmiştir (Resim 29.a) (Schmidt, 2016, s. 120). İtalya Cremona Sarayı panellerinde SEM-EDX analizinde Cu elementini içeren malahit pigmenti tespit edilmiştir (Malagodi vd., 2014 s. 6).



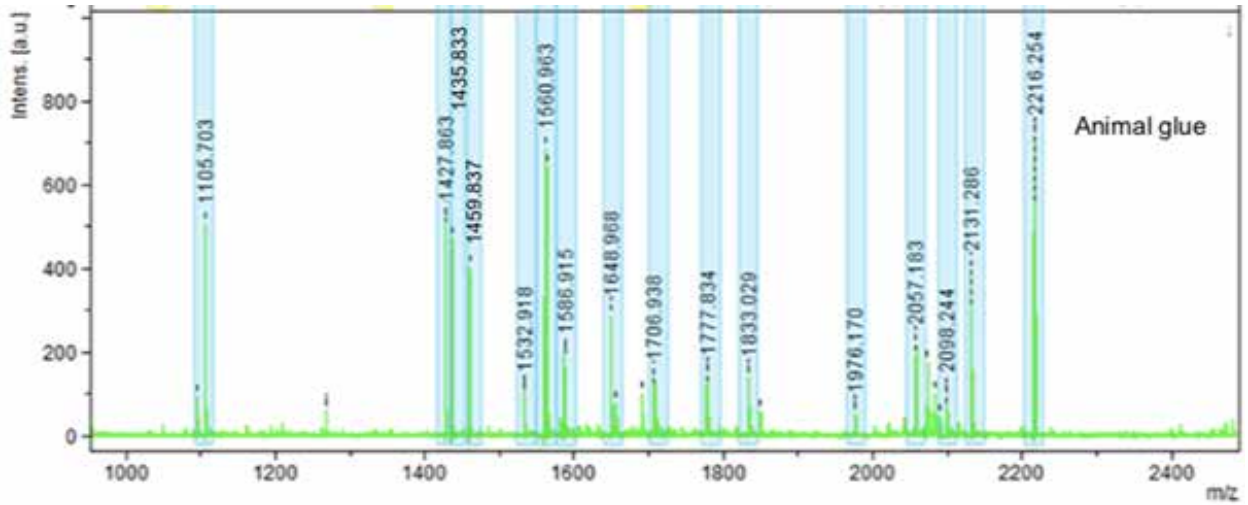
Resim 29. a. Berlin Müzesi Budist Kilisesi Duvar Resimleri Malahit Çapraz Kesiti (Schmidt, 2016, s. 118) b) İtalya Cremona Sarayı Panellerinde SEM-EDX Analizi Malahit Pigmenti Tespiti (Malagodi vd., 2014 s. 6)

Verdigris bakır pası olarak bilinen yeşil renkli bir pigment olup malahitle aynı kullanım tarihine sahiptir (Resim 30.a). Plinius, *Natura Historia*'da verdigris'in eski zamanlarda pigment olarak kullanıldığını belirtmektedir (Roy, 1993, s. 131). Silva ve ekibinin 24 pigment üzerine yaptıkları arkeometrik araştırmalarda FT-IR analizinde 3470, 3373, 3270, 1602, 1441, 1351, 1048, 1022, 694; 623 ve 530 cm^{-1} bantlarında verdigris pigmenti tespit edilmiştir (Resim 30.b) (Silva vd., 2006, s. 2187).



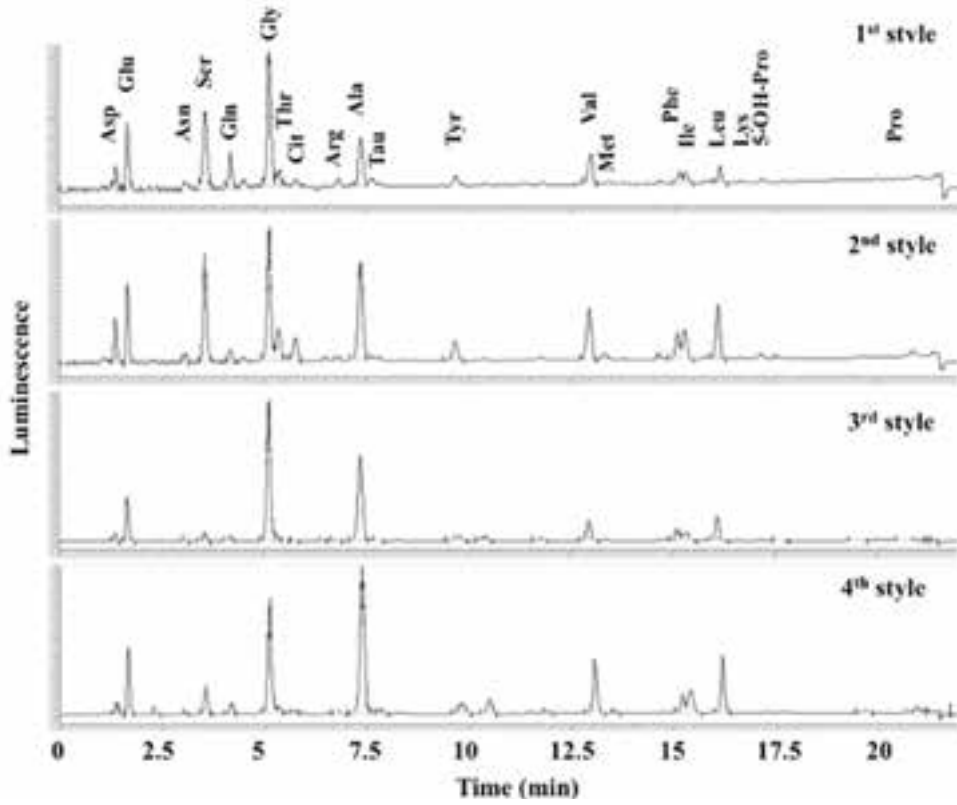
Resim 30.a. Verdigris Pigmenti (Natural Pigments, 2019) b) Verdigris Pigmentinin FT-IR Spektrumu (Silva vd., 2006, s. 2187)

Bolivya Andamarca'daki Copacabana Our Lady Kilisesi'nde bulunan duvar resimlerinin pigment bağlayıcısı olarak hayvan tutkalı kullanıldığı GC/MS analiziyle belirlenmiştir (Levy vd., 2018, s. 461). Bu sonuçtan da anlaşılacağı gibi duvar resmi üretim tekniği secco'dur. Kuru sıva yüzeyine pigmentlerin tutunabilmesi için organik bağlayıcı olarak hayvan tutkalı kullanılmıştır (Resim 31).



Resim 31. Bolivya Andamarca'daki Copacabana Our Lady Kilisesi'nde Bulunan Duvar Resimlerinin Pigment Bağlayıcısı olan Hayvan Tutkalının GC/MS Spektrumu (Levy vd., 2018, s. 461)

Marcus Fabius Rufus'un Evinde Pompei stili duvar resimlerine yapılan HPLC analizlerinde aminoasit varlığı proteinin varlığını bunun sonucu olarak da yumurta ve hayvan tutkalının pigment bağlayıcısı olarak tercih edildiğini göstermektedir (Resim 32) (Gelzo vd., 2014, s. 7).



Resim 32. Marcus Fabius Rufus'un Evinde Pompei Stili Duvar Resimlerinin Pigment Bağlayıcısı olan Yumurta veya Hayvan Tutkalının HPLC Spektrumu (Gelzo vd., 2014, s. 7)

SONUÇ

Duvar resimleri tarihsel süreçte, mağara resimlerinden itibaren insanın yaratıcılığının bir aktarımı olmuş, ilk örnekleri olan Paleolitik Dönem kaya resmi sanatçılarının paletlerini, toprak pigmentleri olan demir içerikli hematit ve götit minerali olan kırmızı ve sarı tonlarında okre, beyaz renkli kalsit minerali, karbon ve kemik siyahı pigmentleri oluşturmaktadır. Antik dönem boyunca, kurşun içerikli litharge, arsenik içerikli orpiment gibi minerallerden oluşan parlak sarılar, kurşun içerikli minium gibi mineralden oluşan portakallar ve arsenik içerikli realgar, cıva sülfür içerikli doğal zincifre, sentetiği vermilyondan oluşan kırmızılar, kurşun karbonat içerikli üstübeç, baryum sülfat ve çinko sülfür karışımı içerikli litopon, kalsiyum sülfat içerikli jips mineralinden oluşan beyazlar duvar resimlerinde pigment olarak kullanılmıştır. Bakır tuzları olan azurit ve malahit yaygın olarak mavi ve yeşil pigmentler olarak kullanılmış ve lapis lazuli türevli ultramarin, M.S. 6. yüzyıldan itibaren mavi pigment olarak önem kazanmaktadır. Toprak pigmenti olan terre verde Pompei, Kapadokya gibi önemli tarihi merkezlerin duvar resimlerini süslemektedir. Renk tonlarındaki farklılıklar ise temel renklerin karışımı ve tonlarıyla sağlanmaktadır.

Mineral mavileri ve yeşiller nadir bulunan pigmentler olduğu için pahalı ticari mallardır ve kristalin, sentetik inorganik pigment üretimlerinin önemi göz ardı edilememektedir. Mavi ve yeşil silikatlar Mısır'da M.Ö. 3. yüzyılda frit ismiyle üretilmiştir. Bu fazlar, doğal olarak oluşan minerallere yapısal olarak benzer oldukları için, sentetik olduklarını vurgulamak için, doğal inorganik pigmentlerin "mineraller" olarak vurgulanması önem arz etmektedir. Antik dönemin

yazarları, zincifrenin ilk kez Efesliler tarafından kullanıldığını, en iyi realgar ve orpimentin Pontus ve Kapadokya'da çıkarılıp ticaretinin yapıldığı, en iyi kırmızı pigment olan sinopisin Sinop'tan getirildiğinden bahsetmektedir.

Modern dönemlerde sanatçılar ve kimyacılar tarafından Bianco di Sangiovanni gibi beyazın Prusya mavisi, kobalt mavisi, kadmiyum bileşiklerinden elde edilen renk tonlarının sentetik olarak üretimi mümkün olmaktadır.

Duvar resimlerinde kullanılan inorganik pigmentlerin günümüzde teşhisleri için arkeometrik yöntemler kullanılmaktadır. Stereo, polarize ışık mikroskop (PLM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) mineralin görüntüsünü büyüterek kristal yapısının incelenmesini, Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) ve X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF) mineralin elemental kompozisyonunun ölçülmesini, Raman Spektrometresi, X-ışını Kırınım Difraktometrisi (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) pigmentlerin mineralojik tayinini mümkün kılmaktadır. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yönteminde pigment minerallerinin yaş tayini, provenans gibi bilgilere ulaşmayı sağlamaktadır. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometrisi (GC-MS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) secco tekniğinde kullanılan bağlayıcıların türlerini ve kaynaklarını vermektedir.

KAYNAKÇA

- Akyol, Ali Akın. (2009). Material Characterization of Ancient Mural Paintings and Related Base Materials: A Case Study of Zeugma Archaeological Area, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Unpublished Ph.D. Thesis, Ankara.
- Aliatis, I., Bersani, D., Campani, E., Casoli, A., Lottici, P., P. Mantovana, S. Marino, I.-G. and Ospitali F. (2009). Green Pigments of The Pompeian Artists' *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73, pp. 532–538.
- Artioli, G. (2010). *Scientific Methods and Cultural Heritage, An Introduction to The Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science*. Oxford University Press, New York.
- Ataman, O. Y. (2012). Arkeometride Spektroskopi Yöntemleri, A. A. Akyol ve K. Özdemir. (Editörler). *Türkiye'de Arkeometrinin Ulu Çınarları: Prof. Dr. Ay Melek Özer ve Prof. Dr. Şahinde Demirci'ye Armağan*, Ankara: Homer Kitabevi, s. 87-96.
- Barnett, J.R., Miller S. and Pearce E. (2006). *Colour and Art: A Brief History of Pigments*. *Optics & Laser Technology* 38, pp. 445–453.
- Burgio, L. and Clark R. J. H. (2001). *Library of FT-Raman Spectra of Pigments, Minerals, Pigment Media and Varnishes, and Supplement to Existing Library of Raman Spectra of Pigments with Visible Excitation*. *Spectrochimica Acta Part A* 57, pp. 1491–1521.
- Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H., (2014), *Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı*, *Gıda* 39 (4), 235-241.
- Cardell, C., Herrera A., Guerra, I., Navas, N., Simon L.R., Elert K. (2017). Pigment-Size Effect on The Physico-Chemical Behavior of Azurite Tempera Dosimeters Upon Natural and Accelerated Photo Aging. *Dyes and Pigments* 141 pp. 53-65.
- Cennini, C. (1922). (Trans. C. J. Herringham) *The Book Arts of Cennino Cennini, A Contemporary Practical Treatise On Quattrocento Painting*, George Allen & Unwin LTD, London.
- Çamurcuoğlu, Duygu Seçil. (September, 2015). *The Wall Paintings of Çatalhöyük (Turkey): Materials, Technologies and Artists*, Thesis Submitted to University College London for the Degree of Doctor of Philosophy Institute of Archaeology University College London.
- Çömen, Aysun. (2010). *Resim Sanatında Rönesans'tan Empresyonizm'e Renk Kullanımı ve Kırmızı Rengin İfade Biçimleri*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Daniilia, S., Minopoulou, E., Andrikopoulos, K. S., Tsakalof, A. and Bairachtari, K. (2008) *From Byzantine to Post-Byzantine Art: The Painting Technique of St Stephen's Wall Paintings at Meteora, Greece*. *Journal of Archaeological Science* 35, pp. 2474–2485.
- Değerli, Ahu Simla. (2010). *İzmir Türk Mimarisinde Duvar Resimlerinin Korunması ve Restorasyon Sorunları*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Türk Sanatı Anabilim Dalı, İzmir.
- Demir, S., Şerifaki, K. and Böke H., (2018). Execution Technique and Pigment Characteristics of Byzantine Wall Paintings of Anaia Church in Western Anatolia, *Journal of Archaeological Science: Reports* 17, pp. 39–46.
- Deniz, K. (2010) *Buzlukdağı (Kırşehir) Alkali Magmatik Kayaçların Jeolojisi, Petrolojisi ve Konfokal Raman Spektrometresi ile İncelenmesi*, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Yayınlanmamış Yüksek Lisans tezi, Ankara.
- Dikilitaş, G. (2005). *Duvar Resimlerinin Bozulmasına Neden Olan Etkenler ve Koruma Uygulamaları*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Duran, A., Perez-Rodriguez, J.L., Jimenez de Haro, M.C., Franquelo, M.L. and Robador, M.D. (2011). Analytical Study of Roman and Arabic Wall Paintings in The Patio De Banderas of Reales Alcazares' Palace Using Non-Destructive XRD/XRF and Complementary Techniques. *Journal of Archaeological Science* 38, pp. 2366-2377.

- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. and Siddall R., (2005). *The Pigment Compendium A Dictionary of Historical Pigments*. Elsevier Butterworth Heinemann Burlington.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. and Siddall R., (2008). *The Pigment Compendium A Dictionary of Historical Pigments*. Elsevier Butterworth Heinemann Burlington.
- Feller, R. L. (1986). *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics*. Volume 1. National Gallery of Art, London: Washington Archetype Publications.
- Fidan E. (2016). Tarih Öncesi Dönemlerde Anadolu'da Kullanılmış olan Maden Yatakları. *Yer Altı Kaynakları Dergisi*, Yıl:5, Sayı:9, s. 49-59.
- FitzHugh E. W. (1997). *Artists Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*. Volume 3. National Gallery of Art, London: Washington Archetype Publications.
- Gelzo, M., Grimaldi, M., Vergara, A. Severino, V., Chambery, A., Dello Russo, A., Piccioli, C., Corso, G., and Arcari, P. (2014). Comparison of Binder Compositions in Pompeian Wall Painting Styles from Insula Occidentalis, *Chemistry Central Journal*, 8:65, pp. 1-10.
- Gettens, R. J. and Stout, G. L. (1942). *Painting Materials, A Short Encyclopedia*. Dover Publications, New York.
- Gündüz, G. (2015). *Chemistry, Materials, and Properties of Surface Coatings*. DEStech Publications, Inc, Pennsylvania.
- Henshilwood, C. S., d'Errico, F., Niekerk, K. L. van, Coquinot, Y., Jacobs, Z., Lauritzen, S.-E., Menu, M. and García-Moreno, R. (2011). A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, *South Africa Science* 334, pp. 219-222.
- Holler, F. J., Skoog, A. D. ve Crouch, S.R. (2013). *Enstrümantel Analiz İlkeleri*, E. Kılıç ve H. Yılmaz (Çev.), 6. Baskı, Ankara: Bilim Yayınları.
- Iordanidis, A., Garcia-Guinea, J., Strati, A., Gkimourtzina, A. and Papoulidou A. (2011). Byzantine Wall Paintings from Kastoria, Northern Greece: Spectroscopic Study of Pigments and Efflorescing Salts. *Spectrochimica Acta Part A* 78, pp. 874–887.
- Karakoç Z., Ketani, M.A, Ketani, S. (2016). *Mikroskopların Çalışma Mekanizması ve Çeşitleri*, Dicle Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi 1, s. 1-6.
- Kılıç, Yiğit. (2018). *Antik Çağ'da Boya ve Boyama*, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Arkeoloji Anabilim Dalı, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Konya.
- Kokiasmenou E. (2018). *Portable XRF analysis and MA-XRF Imaging of Mycenaean Wall Painting Pigments from the Palace of Nestor at Pylos*. Aristotle University of Thessaloniki, MSc in Protection, Conservation and Restoration of Cultural Monuments, MSc Thesis.
- Kotulanová E., Schweigstillová J., Švarcová S., Hradil D., Bezdička P. and Grygar T. (2009). Wall Painting Damage By Salts: Causes and Mechanisms *Acta Research Reports*, No. 18, pp. 27–31.
- Legodi, M.A., de Waal D. (2007). The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality from Mill Scale Iron Waste. *Dyes and Pigments* 74, pp. 161-168.
- Levy, I.K., Tauilb, R.N., Valaccob, M.P., Morenob, S., Siracusanob, G. and Maier, M.S. (2018). Investigation of Proteins in Samples of A Mid-18th Century Colonial Mural T Painting by MALDI-TOF/MS and LC-ESI/MS (Orbitrap). *Microchemical Journal* 143, pp. 457–466.
- Li, Z., Wang, L., Ma, Q. And Mei J. (2014). A Scientific Study of The Pigments in The Wall Paintings at Jokhang Monastery in Lhasa, Tibet, China, *Heritage Science*, 2:21, pp. 2-6.
- Ma, X., Pasco, H., Balonis, M. and Kakoulli, I. (2019). Investigation of the Optical, Physical, and Chemical Interactions between Diammonium Hydrogen Phosphate (DAP) and Pigments. *Sustainability*, 11, 3803, pp. 1-20.
- Magrini D., Bracci S., Cantisani E., Conti C., Rava A., Sansonetti A., Shank W., Colombini M. (2017). A Multi-Analytical

- Approach for The Characterization of Wall Painting Materials on Contemporary Buildings *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 173, pp. 39–45.
- Malagodi, M., Rovetta, T. and Licchelli, M. (2014). Study of Materials and Techniques in Painted Ceiling Panels from A Palace in Cremona (Italy, 15th Century) *Heritage Science*, 2:9, pp. 1-9.
- Marey Mahmoud, H., Kantiranis, N., Ali, M., Stratis, J., (2011). Characterization of Ancient Egyptian Wall Paintings, The Excavations of Cairo University At Saqqara. *International Journal of Conservation Science* Volume 2, Issue 3, July-September pp. 145-154.
- Marić-Stojanović, M., Bajuk-Bogdanović, D., Uskoković- Marković, S. and Holclajtner-Antunović I. (2018). Spectroscopic Analysis of XIV Century Wall Paintings from Patriarchate of Peć Monastery, Serbia. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 191, pp. 469–477.
- Mateos, L. D., Esquivel, D., Cosano, D., Jiménez-Sanchidrián, C., Ruiz, J. R. (2018). Micro-Raman Analysis of Mortars and Wallpaintings in The Romanvilla of Fuente Alamo (Puente Genil, Spain) and Identification of Theapplication Technique. *Sensors and Actuators A* 281, pp. 15-23.
- Maubec, N. Lahfid, A., Lerouge, C., Wille G. And Michel K. (2012). Characterization of Alunite Supergroup Minerals by Raman Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, pp. 925–939.
- Mazzocchin, G.A., Baraldi, P. and Barbante, C. (2008). Isotopic Analysis of Lead Present in The Cinnabar of Roman Wall Paintings from The Xth Regio “(Venetia Et Histria)” By ICP-Mstalanta 74, pp. 690–693.
- Mellaart, J. (1997). *Çatalhöyük: A Neolithic Town in Anatolia*, McGraw Hill Book Company, New York.
- Mora, L., Mora, P. and Philippot, P. (1984). *Technology of The Principal Constituents of Renderings, Conservation of Wall Paintings*, ICCROM, Butterworths.
- Ohring, M., (1992). *The Materials Science Of Thin Films*. New Jersey: Academic.
- Onurkan, Somay. (1994). Antik Çağ Resminde Enkaustik ve Boyalar, *Anadolu Araştırmaları XIII*. s. 144-151.
- Özbal, H., Pehlivan, N. ve Earl, B. (2001). Durağan ve Bakırçay Arsenik Cevherleşmelerinin Jeolojik, Mineralojik ve Kimyasal İncelenmesi. 16. Arkeometri Sonuçları Toplantısı, 2. Cilt, TC. Kültür Bakanlığı Anıtlar ve Müzeler Genel Müdürlüğü Yayınları, s. 29-41.
- Pelosi, C., Agresti, G., Andaloro, M., Baraldi, P., Pogliani, P. and Santamaria U. (2013). The Rock Hewn Wall Paintings in Cappadocia (Turkey). Characterization of The Constituent Materials and A Chronological Overview. *E-Preservation Science*, 10, pp. 99-108.
- Perardi, A., Appolonia, L. and Mirti, P. (2003). Non-Destructive In Situ Determination of Pigments in 15th Century Wall Paintings by Raman Microscopy. *Analytica Chimica Acta* 480, pp. 317–325.
- Plinius (1855). *Naturalis Historia, The Natural History, III-VII (Çev.)*, H. Rackham, Harvard University, London.
- Roy, A. (1993). *Artists’ Pigments A Handbook of Their History and Characteristics. Volume 2*. National Gallery of Art, Washington Archetype Publications, London.
- Schmidt, B. A., Ziemann, M A., Pentzien, S., Gabsch, T., Koch W. and Krüger, J. (2016). Technical Analysis of A Central Asian Wall Painting Detached from A Buddhist Cave Temple on The Northern Silk Road *Studies in Conservation*, 61:2, pp. 113-122.
- Seymour, P. (2003). *The Artist’s Handbook. Complete Professional Guide to Materials and Techniques*, Arcturus Publishing Ltd., London.
- Silva, C. E., Silva, L. P., Edwards, H. G. M. and de Oliveira, L. F. C. (2006) Diffuse Reflection FTIR Spectral Database of Dyes and Pigments. *Anal Bioanal Chem* 386, pp. 2183–2191.

- Şen B. ve Akyol, A. A. (2019). Kapadokya Çavuşin (Nikeforas Fokas) Kilisesi Duvar Resimleri Pigment Analizleri, 34. Arkeometri Sonuçları Toplantısı, Ankara: Kültür Varlıkları ve Müzeler Genel Müdürlüğü Yayınları, s. 113-131.
- Şen, B. (2019). Nevşehir Kapadokya Bölgesi'ndeki Çavuşin Köyü ve Güllüdere Vadisi Kiliselerinin Duvar Resimlerinde Mevcut Korunma Durum Tespiti ve Arkeometrik İncelemeler, Gazi Üniversitesi Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi.
- Theophrastus (1965) De Lapidibus; Eichholz, D.E., Transl.; Oxford University Press: Oxford, UK.
- Thomas, R. (2004). Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, Inc., USA.
- Tomasini, E., Siracusano, G. and Maier, M. S. (2012). Spectroscopic, Morphological and Chemical Characterization of Historic Pigments Based on Carbon. Paths for The Identification of An Artistic Pigment. Microchemical Journal 102, pp. 28–37.
- Torgan, E. (2008). Kökboya (Rubia Tinctorum L.) Bitkisinden Pigment Eldesi, Analizi ve Uygulaması. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tunçbilek İ. (2005). Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi Tekniği Kullanılarak Doping Amacıyla Kullanılan Hidroksietil Nişastanın (Hes) İdrardan Analizi Üzerine Bir Çalışma. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Weyer, A., Roig Picazo, P., Pop, D., Cassar, J., Özköse, A., Marc, Vallet, J. and Srsa, I. (2015). EwaGlos - European Illustrated Glossary of Conservation Terms for Wall Paintings and Architectural Surfaces, Michael Imhof Verlag, Germany.
- Vitruvius, (2005). De Architectura- Mimarlık Üzerine On Kitap- The Ten Books on Architecture, (Çev.) S. Güven, Ankara: Şevki Vanlı Mimarlık Vakfı.
- Yılmaz, Fuat. (2008). Arkaik Dönem Batı Anadolu Resim Sanatı. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Klasik Arkeoloji Anabilim Dalı, İzmir.
- Zeng, Q.G., Zhang, G.X., Leung, C.W. and Zuo, J. (2010). Studies of Wall Painting Fragments from Kaiping Diaolou by SEM/EDX, Micro Raman and FT-IR Spectroscopy. Microchemical Journal 96, pp. 330–336.
- Zorba, T., Pavlidou, E., Stanojlovic, M., Bikiaris, D. Paraskevopoulos, K.M., Nikolic, V. and Nikolic, P.M. (2006). Technique and Palette of XIIIth Century Painting in The Monastery of Mileseva Article in Applied Physics A • January. pp. 719- 725.

İNTERNET KAYNAKLARI

- MTA. (2018). Kalsit, Erişim: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- İTÜ Maden Mühendisliği. (2019). Jips, Erişim: <http://www.maden.itu.edu.tr/muze/Endham2.htm> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Celestial Earth Minerals. (2015). Üstübeç, Erişim: <https://celestialearthminerals.com/product/crystals-minerals/reticulated-cerussite-mineral-specimen-2/> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Kremer Pigment. (2019). Litopon, Erişim: <https://shop.kremerpigments.com/en/5207/lithopone> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Ancient History Encyclopedia. (2015). Altamira, Erişim: <https://www.ancient.eu/Altamira/> (28.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Alamy Ltd. (2019). Ochre Ocağı, Erişim: <https://www.alamy.com/stock-photo-ochre-quarry-of-roussillon-languedoc-roussillon-provence-southern-35209140.html> (28.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Rruff Database. (2019) Jarosite R070493, Erişim: <http://rruff.info/Jarosite/R070493> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Dakota Matrix Minerals. (2019). Cinnabar, Erişim: <https://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/5325/cinnabar> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Wikipedia. (2019). Minium, Erişim: [https://en.wikipedia.org/wiki/Minium_\(mineral\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Minium_(mineral)) (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Dakota Matrix Minerals. (2019). Realgar, Erişim: <https://www.dakotamatrix.com/products/2331/realgar> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.

-
- Mindat. (2019). Orphiment, Erişim: <https://www.mindat.org/photo-25628.html> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- e-Rocks. (2006). Massicot, Erişim: <https://e-rocks.com/item/pjm82206/massicot> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Wikipedia. (2019). Lapis Lazuli, Erişim: https://tr.wikipedia.org/wiki/Lapis_lazuli (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- McDougall Minerals, (2019). Azurite, Erişim: <http://www.mcdougallminerals.com/Azurite-Malachite-5.html> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Prussian Blue. (2019). Prusya Mavisi, Erişim: <https://prussianblue.in/> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Wikipedia. (2019). Kobalt Camı, Erişim: https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_glass (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Colourlex Paintings, Pigments, Methods. (2019). Erişim: <https://colourlex.com/project/green-earth/> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.
- Natural Pigments. (2019). Verdigris, Erişim: <https://www.naturalpigments.com/green-bice-50g.html> (29.11.2019) tarihinde alınmıştır.