



KÜLTÜREL MİRAS YAPILARINDA TAŞ MALZEMENİN TAHRİBATSIZ XRF YÖNTEMİYLE ANALİZİ: ŞİRİNOĞLU HAMAMI ÖRNEĞİ

Gamze Fahriye PEHLİVAN ¹

¹ *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mimarlık, Güzel Sanatlar ve Tasarım Fakültesi, Sivas, Türkiye.*

ÖZET

Kültürel mirasın korunmasında, koruma uzmanlarına düşen sorumluluk, korumanın en doğru ve sürdürülebilir yöntemini araştırmak ve uygulamaya sunmaktır. Doğru koruma yönteminin belirlenebilmesi için öncelikle doğru analiz yöntemlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Çalışmada kullanılan yöntem X-ışını Floresan (XRF) Spektroskopisi olup bu yöntem, yapı malzemesinin karakterizasyonunu ortaya koymaktadır. Bu teknik sayesinde, yapı malzemesinin elementel ve kimyasal yapısına yönelik sorulara net ve bilimsel cevaplar üretilebilmektedir. Bu çalışmayla, kültürel miras yapılarında yer alan yapı malzemelerinin ne olduğu, bunların kökeni, farklı görünen taşların neden farklı görüldüğüne yönelik sorulara cevap üretmek için tahribatsız, yapıya zarar vermeyen p-XRF yönteminin kullanımını teşvik etmek amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında ele alınan Şirinoğlu Hamamı, Sivas'ın tarihi kent merkezinde yer alan taş bir yapı olup bu analizi uygulamaya uygun bir örnektir. Hamamda birbirinden farklı görünen iki taş üzerinde p-XRF analizi yapılmıştır. Buna göre, bu taşların aynı taş ocağından getirilen kireç taşı olduğu tespit edilmiştir. Taşların birbirinden farklı görünmesi, bünyesinde barındırdığı SO₃ miktarlarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Hamamın kent merkezinde yer alması sonucu hava ve kendi yakıtının kirliliğinden gelen sülfürden etkilendiği anlaşılmaktadır. Sülfürün taş üzerindeki etkisi, siyah kabuklanma olarak kendini göstermiştir. Yıllarca zemin seviyesinin altında kalan diğer taş ise kirliliğe maruz kalmamıştır. Siyah kabuklanmanın tespit edildiği taşların ivedilikle temizlenmesi gerekmektedir. Bunların yanı sıra, Sivas civarındaki kireç taşı ocaklarındaki numunelerin oksitli bileşikleriyle, incelenen hamama ait taşlarının oksitli bileşikleri karşılaştırılarak hangi taş ocağından getirilmiş olabileceğine yönelik tahminde bulunulmuştur. Böylelikle restorasyon öncesi, yenileme ya da bütünleme için kullanılması gereken taş ocaklarına yönelik öneri sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: NDT (Tahribatsız muayene yöntemi), XRF, Şirinoğlu Hamamı

ANALYSIS OF A CULTURAL HERITAGE BY NON-DESTRUCTIVE XRF METHOD: THE CASE OF SIRINOGLU BATHHOUSE

ABSTRACT

In the conservation of cultural heritage, the responsibility of conservation experts is to research and put into practice the most accurate and sustainable method of conservation. In order to determine the right conservation method, the right analysis methods must first be determined. The method used in the study is X-ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy, which reveals the characterization of the building material. Thanks to this technique, clear and scientific answers can be produced to questions regarding the elemental and chemical structure of the building material. With this study, it is aimed to encourage the use of the non-destructive, not damaging the building, p-XRF method to answer questions about what the building materials in cultural heritage buildings are, what are their origin, why the stones that seems different look different. The Şirinoğlu Bathhouse, which is considered within the scope of the study, is a stone building located in the historical city center of Sivas and is an example suitable for application of this analysis. P-XRF analysis was performed on two stones that looked different from each other in the bathhouse. Accordingly, it was determined that these stones were limestone brought from the same quarry. The reason why the stones look different from each other is the difference in the amount of SO₃ they contain. As a result of the fact that the bath is located in the city center, it is understood that it is affected by air pollution and sulfur from the pollution of its own fuel. The effect of sulfur on the stone manifested itself as black crusting. The other stone,

which remained below ground level for years, was not exposed to pollution. Stones where black crusting is detected need to be cleaned urgently. In addition to these, the oxidized compounds of the samples in the limestone quarries around Sivas were compared with the oxidized compounds of the stones belonging to the bath examined and an estimate was made as to which quarry they could have been brought. Thus, a proposal was presented for quarries that should be used for renovation or reintegration before restoration.

Keywords: NDT (Non-destructive testing method), XRF, Şirinoğlu Bathhouse

Sorumlu Yazar : Gamze Fahriye Pehlivan

Makale Geliş Tarihi : 16.10.2022

Makale Kabul Tarihi : 28.11.2022

Makale Künye Bilgisi : Pehlivan, G. F. (2022). Kültürel miras yapılarında taş malzemenin tahribatsız XRF yöntemiyle analizi: Şirinoğlu Hamamı örneği. *KAPU Trakya Journal of Architecture and Design*, 2(2), 57-68.

1. GİRİŞ

Bir kültürel mirasın doğru restorasyonunun yapılabilmesi için doğru müdahale kararlarının alınması gerekmektedir. Doğru kararların alınabilmesi, bilimsel bir araştırma sürecinin yönetilmesiyle gerçekleşebilir. Araştırma sürecini yöneten mimarlar, sanat tarihçileri, arkeologlar ve konservatörler, tarihi, arkeolojik ve sanat tarihi araştırmalarında, üslupsal karşılaştırma, stil kritiği, arşiv araştırması, literatür taraması yaparak incelenen eserin ne olduğu, ne zaman, kim tarafından yapıldığı, nasıl bir değişim geçirdiği ve neye maruz kaldığı, tasarımın taşıdığı sanatsal anlayışın ne olduğu sorularını yanıtlamaya çalışmaktadırlar (Ahunbay, 2009). Teknik araştırmalar aşamasında, incelenen kültürel mirasın ya da miras ögesinin strüktürel durumu, yapı malzemesinin kökeni, fiziksel özellikleri, kimyasal yapısı ve bozulmaları analiz edilmektedir (Mantler ve Schreiner 2000). Bu analizlerden bazıları için gözle muayene yeterli olurken, bazıları için ileri teknoloji analiz yöntemlerini kullanmak gerekmektedir.

Analizlerde tahribatlı, yarı tahribatlı ve tahribatsız birçok muayene yöntemi kullanılmaktadır. Mimari, sismik ve enerjiyle ilgili bazı araştırmalarda; numune alma, titreşim, hidrolik kriko ve termal şok uygulamaları yapılmaktadır. Bu uygulamalar, az ya da çok yapıya zarar verdiğinden, tahribatlı ve yarı tahribatlı muayene yöntemleri olarak kabul edilmektedir (Tejedor vd., 2022).

Tahribatsız muayene yöntemleri ise invaziv olmayan, delme, kazma içermeyen, orijinal yapının kompozisyonunu bozmayan ve şeklini değiştirmeyen, kısacası kültürel mirasa zarar vermeden teşhis ve tanımlama yapabilmeyi sağlayan, X-ışını floresan (XRF) spektrumu, kızılötesi termografi (IRT), radyografi, hava sızdırmazlık testi, ısı akısı ölçümleri, sonik ve ultrasonik ölçümler, fotogrametri, lazer tarama, holografi hatta yapay sinir ağları gibi tekniklerdir (Venkataraman vd., 2001; Sfarra vd., 2014; Ferreira vd., 2021, Tejedor vd., 2022).

Ele alınan yapının eskilik değeri, tarihi belge değeri, sanatsal değeri, özgünlüğü ve bütünlüğü (ICOMOS, 2013) düşünüldüğünde (1. ya da 2. grup yapılar), mümkün olduğunca tahribatsız muayene yöntemlerinin (NDT) tercih edilmesi daha doğru bir karar olacaktır. Ayrıca koruma uzmanları da NDT tekniklerinin kullanılmasını tavsiye etmektedir (Shrestha vd., 2022). Bu teknikte, yapıdan numune alınmasına gerek kalmadan herhangi bir hasar oluşturmadan analiz yapılabilmektedir.

Bu çalışmada, bir kültürel miras örneği üzerinde tahribatsız muayene yöntemlerinden biri olan X-ışını Floresan (XRF) Spektroskopisi yaparak, temassız ve zararsız bu tekniğin kullanımını teşvik etmek amaçlanmaktadır. Ayrıca bu çalışmayla ilgili yapı malzemesinin ne olduğunu tespit etmek ve bunun kökenine yönelik tahminlerin yapılmasını sağlamak hedeflenmektedir. Gelecekte yapılacak olan restorasyonun ön hazırlık aşamasındaki teknik araştırmalara yönelik aydınlatıcı olmak da çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır.

Çalışma kapsamında, Sivas'ın kent merkezinde yer alan, atmosfer kirliliğinden etkilenmiş ve yakın zamanda restorasyon geçirmemiş yığma taş bir hamam materyal olarak ele alınmıştır. Hamamda birbirinden farklı görünen iki taşın neden farklı olduğunu araştırmak, bu çalışmanın bir diğer problemini oluşturmaktadır. Taşınabilir XRF (p-XRF) cihazıyla yapılan analiz sonucunda, taşların elementel analizi ve oksitli bileşiklerin yüzdeleri tespit edilerek belirtilen problemin yanıtlanmasına yönelik bir yöntem sunmak çalışmanın bir diğer amacıdır.

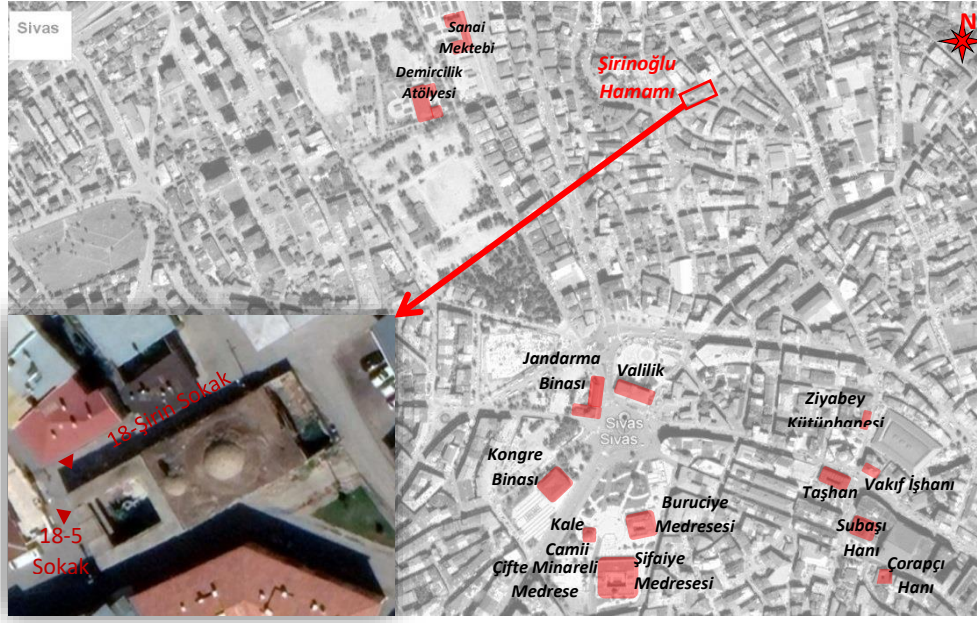
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Sivas'ın tarihi kent merkezi, mektep, medrese, kütüphane, cami, valilik, jandarma binası, han gibi birçok kültür mirasına ev sahipliği yapmaktadır (Şekil1). Sivas için hamam kültürünün önemi ve kadim bir gelenek olan bu kültürün aktif olarak hâlâ yaşatılıyor olması, ticaret ve konut fonksiyonlarının bir arada bulunduğu kent merkezinde, hamamların sayıca neden çok olduğunu açıklamaktadır. Bu hamamlardan biri de çalışmanın materyalini oluşturan Şirinoğlu Hamamı'dır.

Akdeğirmen Mahallesi, 161 pafta, 90 ada, 1 parselde yer alan Şirinoğlu Hamamı'nın, dört tarafı yolla çevrilidir (Şekil 1). Güneybatısındaki 18-5 Sokak'tan ve kuzeybatısındaki 18-Şirin Sokak'tan girişi bulunmaktadır. Hamam, Kültür Varlıkları Koruma Bölge Kurulu'nun 20.10.1990 tarihli ve 851 numaralı kararıyla tescillenmiştir (Pürlü vd., 2011). 1991 yılında çıkan yangında hamamın soyunmalık bölümü

ve kubbesi zarar görmüştür (Denizli, 1998). Hamam çok uzun yıllar kullanılmış olmasına rağmen, günümüzde kullanılamaz hale gelmiştir.



Şekil 1. Şirinoğlu Hamamı'nın konumu (Google Earth, 2022)

Hamam, soyunmalık, ılıklik, sıcaklık, su deposu ve külhan bölümlerinden oluşmaktadır. Soyunmalık bölümü iki katlı olup zemin katı yığma kesme taş; üst katı betonarme döşeme üzerine, tuğla duvarla muhdes yapılmıştır. Bu katın tavanını oluşturan betonarme döşeme sehim yapmış olup yıkılma tehlikesi altındadır (Şekil 2-3). Güneybatıya bakan duvarları yıkılmış olup kuzeybatısındaki duvarda 4 adet, güneydoğusundaki duvarda 3 adet pencere görülmektedir. Pencerelelerin bazılarının kasa ve kanatları bulunmamaktadır. Üst kattaki duvarların sıvaları döküldüğünden tuğla duvarlar açığa çıkmıştır. Hamamın ılıklik ve sıcaklık bölümleri ile soyunmalık bölümlerinin farklı zamanlarda yapıldığı, kesme taşın duvar örgü şeklinden anlaşılmaktadır. Bu bölümün cephesi boyunca taş saçak devam etmekte olup cephenin ortasında, kubbe hizasında üçgen alınlık, çörttenler ve bacalar bulunmaktadır. Toprak dolgu olan çatı üzerinde gelişmiş bitki oluşumu meydana gelmiştir. Cephelerde de bitki oluşumu, taş bozulması, grafiti vb. problemler mevcuttur.



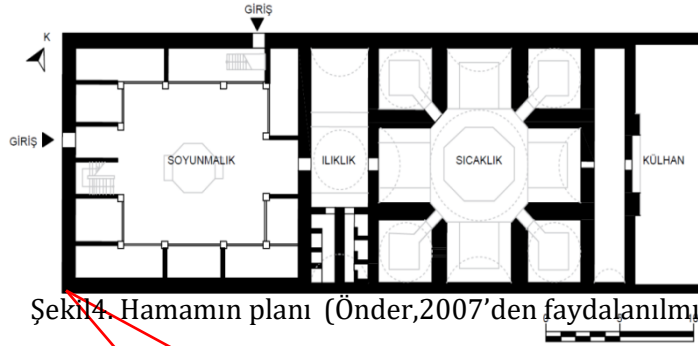
Şekil 2. Şirinoğlu Hamamı Güneybatı cephesi (Kişisel Arşiv, 2021)

Güneybatı cephesinin kapısı, Bursa kemerli ve profillidir. Bu kapının üzerinde üçgen alınlık, alınlığın içinde kitabe yer almaktadır. Kitabeye göre 1904 yılında inşa edilmiş olup 1960 yılında onarılmıştır (Şekil 2), (Acun, 1988; Denizli, 1998; Önder, 2007; Pürlü vd., 2011). Alınlığın üzerinde sonradan eklenmiş bir kemer bulunmaktadır. Kuzeybatı cephesinde de profilsiz söveli bir giriş kapısı bulunmaktadır. Bu cephede, yol açılması çalışmaları sırasında yol kotunun yükseltildiği gözlemlenmektedir (Önder, 2007).

Çalışmanın konusunu, hamamın taşlarının elementel analizi ve köken tahmini oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, yerinde yapılan incelemelerde, hamamın bazı taşlarının diğerlerinden farklı görüldüğü tespit edilmiştir. Bunun sebebini araştırmak amacıyla, fotoğrafta Taş-1 ve Taş-2 olarak gösterilen iki taşa da analiz yapılmıştır (Şekil 3-4-5).



Şekil 3. XRF analizinin yapıldığı Güneydoğu cephesi (Kişisel Arşiv, 2021)



Şekil 4. Hamamın planı (Önder,2007'den faydalanılmıştır.)



Şekil 5. XRF analizinin yapıldığı (Kişisel Arşiv, 2021)

2.2. Yöntem

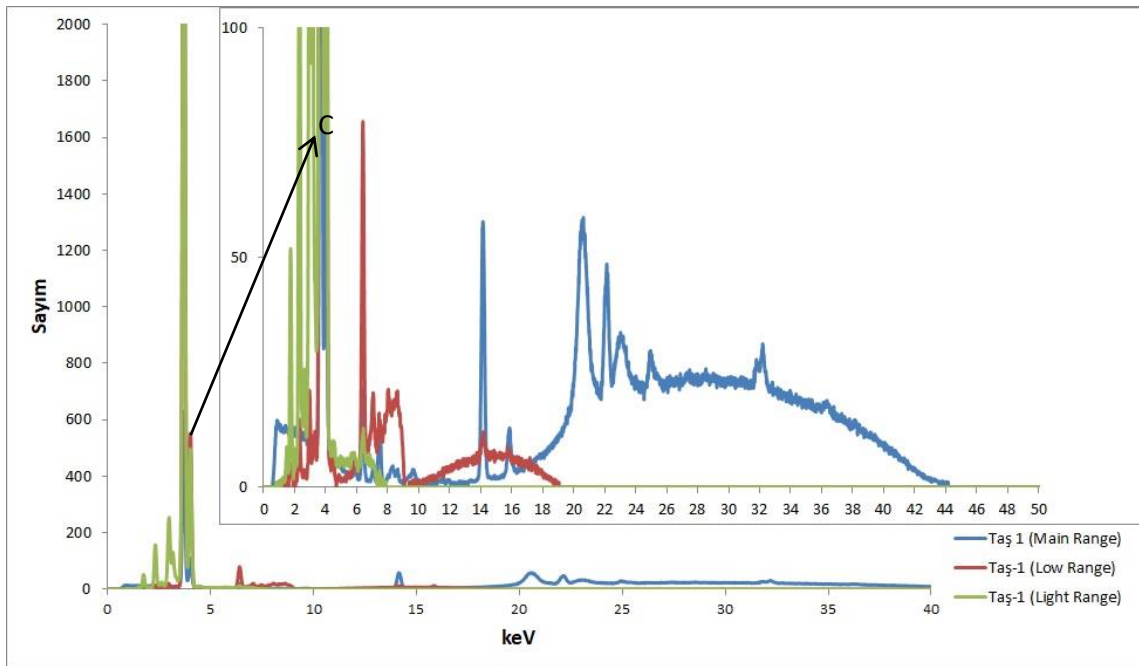
Bu çalışmada, NDT tekniklerinden X-ışını Floresan (XRF) spektrometresi kullanılmıştır. Bu analiz yönteminde, incelenen kültür varlığına, X ışını verilerek elektronların yer değiştirmesi sağlanır. Bu esnada oluşan enerji kaybı, floresan yayılımı olarak tezahür eder. Floresan, belirli elementlerde tepe noktaları oluşturarak spektrumda görünür. Elementlerin kendine özgü tepe noktaları, bu elementlerin ne olduğunun tespit edilmesinde kullanılmaktadır (Jenkins, 1999; Shackley, 2014).

Geleneksel XRF analizi için miras yapısından numune alınması, numunenin öğütülmesi ve elekten geçirilmesi gerekmektedir. Oysaki bu işlemler, yapıya zarar verme, iş yükünün artması, zaman kaybı, yasal izinlerin alınmasındaki güçlük gibi problemleri de beraberinde getirmektedir (Shackley, 2014). Bunun yerine taşınabilir XRF (p-XRF) cihazıyla, yerinde ve temassız analiz yapılabilmektedir (Pecchioni vd., 2021; Pehlivan 2022). P-XRF analizinin, zararsız, hızlı ve kolay uygulanabilir olması, daha az hazırlık gerektirmesi ve iyi uzamsal çözünürlüğe sahip olması gibi avantajları bulunmaktadır (Shackley, 2014; Saverwyns vd., 2018; Donais vd., 2020). Dezavantajları ise bazı elementlere, küçük tanecik boyutuna, yüzey pürüzlüğüne, hava durumuna ve su içeriğine karşı duyarlı olmasıdır (Shackley ve Dillian, 2002; Liritzis ve Zacharias, 2010; Shackley, 2011; Shackley, 2014). Güvenilirliği ve geçerliliği ispatlanmış p-XRF analizi, incelenen kültür varlığının ne olduğunu ve kökenini anlamaya yönelik bazı soruları yanıtlarak kültürel mirasın restorasyonu öncesindeki ön hazırlık çalışmalarında kullanıldığı söylenebilir (Sfarra vd., 2014; Donais vd., 2020; Saverwyns vd., 2018; Trojek ve Hložek, 2022).

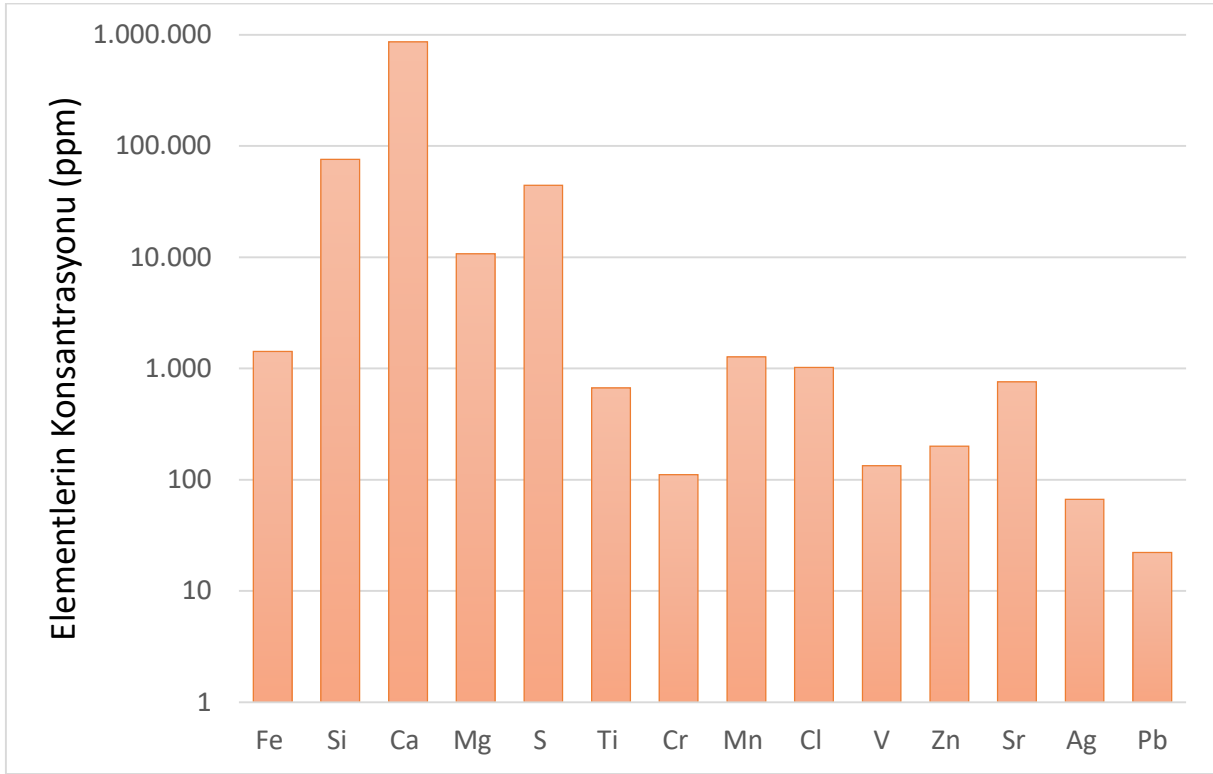
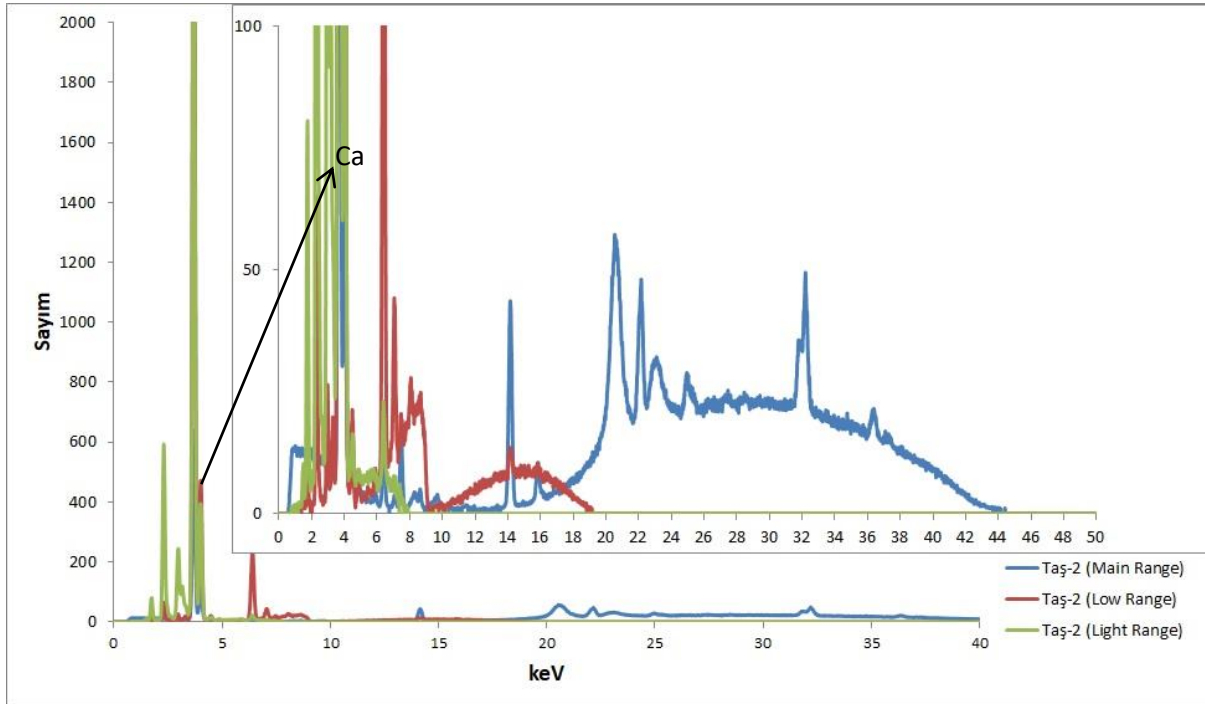
Çalışmada kullanılan cihaz, Thermo Scientific marka, Niton XL3 modeldir. Taşınabilir olması, yüzeyden 1 mm uzaklıktan temassız veri toplayabilme imkânı tanımıştır. İncelenen örnek, düzgün kesme taş olup yüzey pürüzlülüğü ya da küçük tanecik boyutu problemi bulunmamaktadır. Uygulama için yağışsız, güneşli bir gün tercih edilmiş olup anlık hava sıcaklığı 21°C ve rüzgâr güneydoğundan 2 km/s olduğundan, ölçümün nemden etkilenmesi söz konusu değildir (MGM, 2021).

3. BULGULAR

Taş-1 ve Taş-2'nin XRF spektrumları keV cinsinden grafik olarak sunulmuştur. XRF analizi sonucu elde edilen verilerden elementlerin konsantrasyonu hesaplanmış ve grafik haline dönüştürülmüştür. Analizde tespit edilemeyen, elementlere grafikte yer verilmemiş olup sonuçlar ppm'e göre hazırlanmıştır (Şekil 6, 7, 8 ve 9).

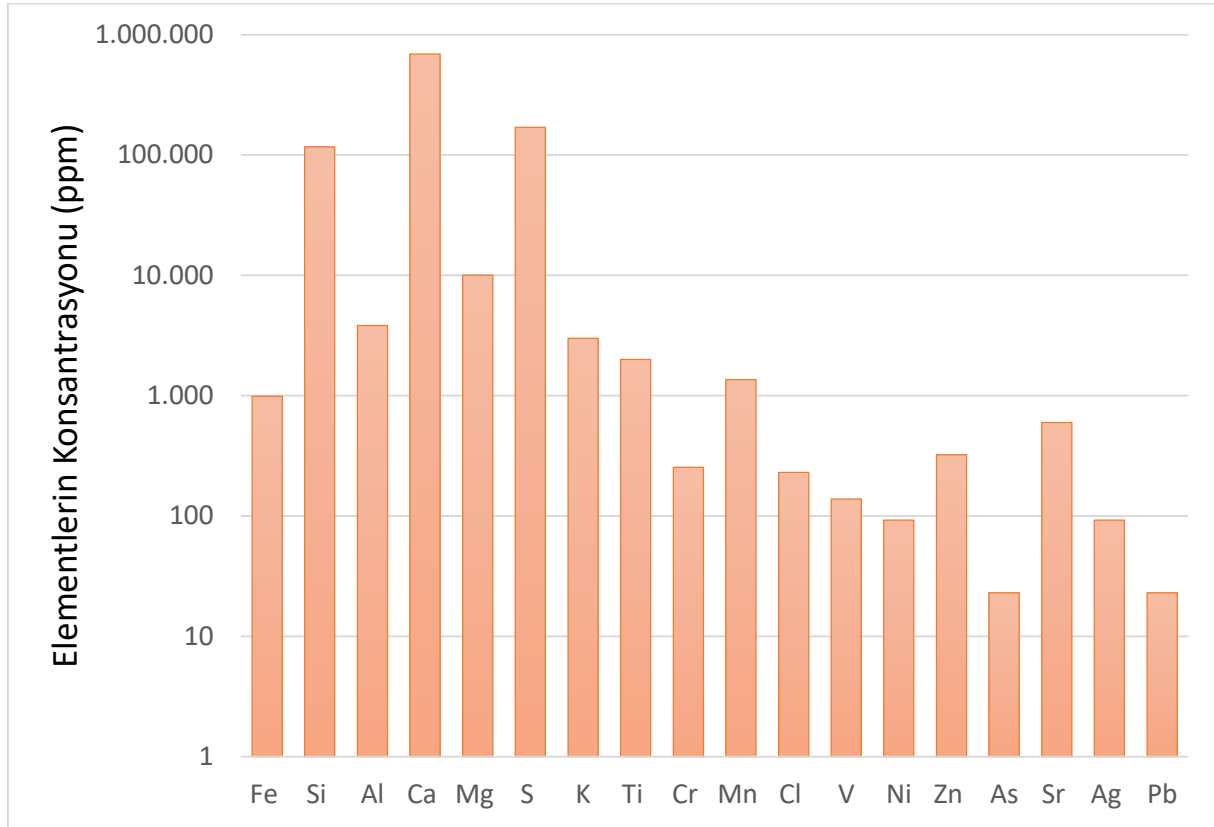


Şekil 6. Taş-1'in XRF spektrumu

Şekil 7. Taş-1'in Element konsantrasyonu¹

Şekil 8. Taş-2'nin XRF spektrumu

¹ Taşın element konsantrasyonları çok düşük olduğundan logaritmik grafik olarak ifade edilmiştir.

Şekil 9. Taş-2'nin Element konsantrasyonu²

XRF analizi sonucunda elde edilen logaritmik elementel konsantrasyon grafikleri ve XRF spektrumları değerlendirildiğinde, iki taşın elementlerinin derişim oranları birbirine çok yakındır. Bu durum, bu iki taşın aynı tür ve aynı ocaktan getirilen taşlar olduğunu ispatlamaktadır (Şekil 6, 7, 8 ve 9).

Elementlerin yüzdelik dağılımda Ca oranının yüksek olması ve Mg oranının %1 civarında olması taşların dolomit değil, kireç taşı olduğunu ifade etmektedir. Ca elementi Taş-1'de %92,2; Taş-2'de %71,1 olarak tespit edilmiştir. XRF cihazı, taşın sadece yüzeyindeki elementleri ölçebilen bir cihaz olduğundan, Ca'nın yüzeyde ya da derinde birikme durumu, bu yüzdelik değişimi etkilemektedir (Şekil 6, 7, 8 ve 9).

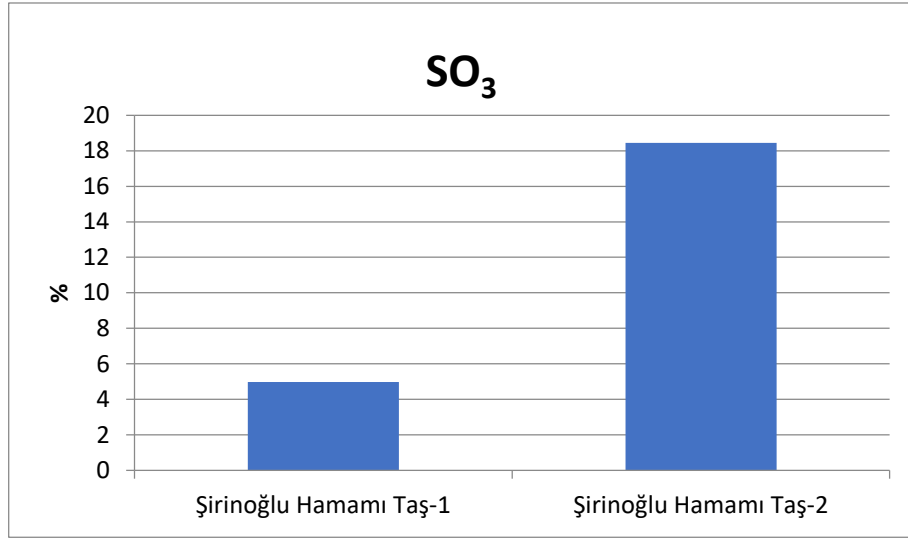
Taşta eser miktarda görülen Sr oranı, taşın yerel bir taş olduğu fikrini desteklemektedir. Çünkü Sivas civarındaki taş ocaklarında, hatta yapılarda kullanılan harçlarda bile, eser element olarak Sr'nin bulunduğu bilinmektedir (Giuseppe vd., 2021; Sinanoğlu ve Şaşmaz, 2019; Kurugöl ve Tekin, 2011; Palmer vd., 2004; Tekin, 2001).

Taşa rengini veren Fe, Mn gibi mineraller incelendiğinde, bunların oranlarının %0,10-0,14 aralığında değiştiği görülmektedir. Bu mineraller, eser miktarda olduğundan, gözle görünür düzeyde renk değişimi oluşturmazlar. Kireç taşlarının tipik rengi beyaz olmasına rağmen, bu taşların sarı görünmesinin sebebi, Si oranlarının % 8 ve % 12 olmasıdır (Şekil 7 ve 9). SiO₂ oranının %1'in üzerinde olması, bu taşların silisli kireç taşı olduğunu ifade etmektedir. Bu oranın artması, taşın mukavemetini de artırmaktadır (Çelik, 2021).

Asit yağmurlarının en önemli bileşiği olan SO₃, kükürlü yakıtların yanması sonucu oluşmaktadır (Hofmann ve Ragué Schleyer, 1994; Fleig vd., 2011). Yakıt tüketiminin fazla olduğu kent merkezlerindeki binalarda SO₃ yüksek miktarda bulunmaktadır. Analizlerde, SO₃ miktarı Taş-1'de %5; Taş-2'de %18,5'dir (Şekil 10). Taş-2'de SO₃ miktarının yüksek olması, hava kirliliğinin mevcut olduğunu ve kirlenmeyle birlikte taşta Ca(OH)₂ – CaCO₃ dönüşümünün, yani siyah kabuklanmanın meydana geldiğini ifade etmektedir. Taş-1'deki SO₃ miktarının düşük olmasının sebebi, bu taş sırasının geçmişte zemin seviyesinin altında kalması ve yol kotunun düşürülmesi sebebiyle bu temel taşlarının açığa

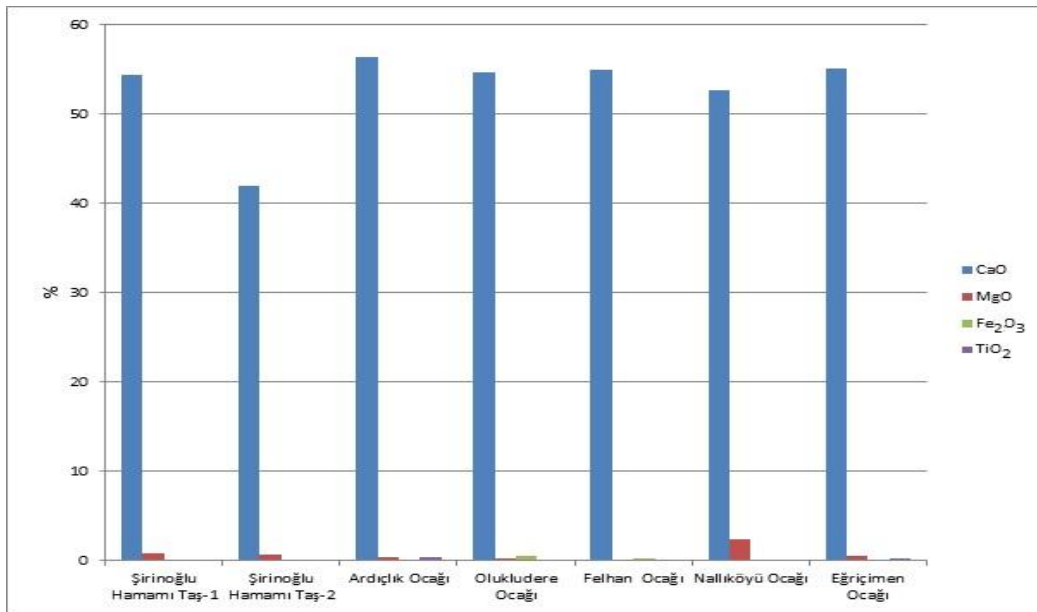
² Taşın element konsantrasyonları çok düşük olduğundan logaritmik grafik olarak ifade edilmiştir.

çıkmasıdır. XRF verisinin yanı sıra bu görüş, Şekil 3-5 ile de desteklenmektedir. Şekilde görüldüğü gibi alt sıra taşlar beyaz, hemen üstündeki taş sırası, hatta onun üzerindeki taş sırası da siyah devam etmektedir.



Şekil 10. İki taşın SO₃ miktarının karşılaştırılması

Hamamın kireç taşlarının kökenine yönelik bir tahminde bulunmak için literatürdeki Sivas kireç taşı ocakları araştırılmıştır. Hamamın taşları ile ocakların taşlarını karşılaştırmak üzere bazı oksitli bileşiklerin yüzdelerini gösteren bir grafik oluşturulmuştur. MgO oranı, kireç taşları için önemli bir bileşik olup taşın dolomitik olup olmadığıyla ilgili bilgi vermektedir. Nallı köyü ocağındaki MgO oranının yüksek; Felhan Dağı civarındaki ocakta bu oranın çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Taşa rengini veren Fe₂O₃ bileşiğinin oranları karşılaştırıldığında, Felhan ve Olukludere taş ocaklarında bu bileşiklerin oranlarının, hamamın taşlarının oranlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde, Eğriçimen ve Ardıçlık mevki kireç taşı ocakları, Şirinoğlu Hamamı'nın taşlarının getirildiği taş ocağı olabilir. TiO₂ verileri de göz önünde bulundurulduğunda, hamamın taşlarına en yakın oran, Eğriçimen taş ocağında yer almaktadır (Şekil 11).



Şekil 11. Taş-1 ve Taş-2'nin oksitli bileşiklerinin Sivas'taki kireç taşı ocaklarındaki verilerle karşılaştırılması (MTA, 2022)

Sivas Merkez'den Nallı, Felhan ve Olukludere taş ocaklarına olan mesafeler 70-90 km civarındadır. Ardıçlık mevki taş ocağı yaklaşık 150 km, Eğriçimen Yaylası kireç taşı ocağı yaklaşık 182 km uzaklıktadır (Şekil 12). Bu iki taş ocağı Sivas merkezden uzak olmalarına rağmen, kimyasal içeriklerinin, hamamın taşlarıyla örtüştüğü söylenebilir.



Şekil 12. Sivas'taki mevcut kireç taşı ocaklarının tarihi yapının konumuna olan uzaklığı (Google Earth, 2022; MTA, 2022)

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tahribatsız ve temassız analiz yöntemlerinden biri olan p-XRF analizi, bir kültürel miras yapısının taş türlerinin, bazı taş bozulmalarının ve kökenine yönelik tahminlerinin yapılmasında etkili ve başarılı sonuçlar veren bir yöntemdir. Ayrıca, alan çalışmasında tek bir kişiyle dahi uygulamanın yapılabilmesi, cihazın veriyi anında kaydetmesi, iş gücü verimliliği ve zaman tasarrufu sağlamaktadır.

Analiz sonuçlarına göre, Taş-1 ve Taş-2 olarak isimlendirilen iki grup taşın da kireç taşı olduğu ve hatta aynı ocaktan getirildiği sonucuna varılmıştır. Bu iki taşın birbirinden farklı görünmesinin sebebi, SO_3 miktarlarından anlaşılmaktadır. Hamamı ısıtmak için kükürt içerikli yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan kirliliğin kireç taşının karbonatlaşması reaksiyonuna katılarak siyah kabuklanmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Siyah kabuklanma, bir kimyasal dönüşüm olduğu için, bu kirliliğinin temizlenmesinde atomize su püskürtme yöntemi yetersiz kalacaktır. Bunun yerine uygun teknik ve kalifiye elemanla lazer temizliğin uygulanması en doğru sonucu verecektir.

Taş-1'deki SO_3 miktarının diğerlerinden az olmasının sebebi, bu taş sırasının bir zamanlar zemin seviyesinin altında kalması sonucu hava kirliliğinden etkilenmemesidir. Ancak topografyanın değişimine bağlı olarak temel seviyesinin açığa çıktığı görülmektedir. Kültür varlıklarının buldukları çevre, onların geçmişle bağlarını kuran önemli bir etken olduğundan hamamın özgün topografyasının korunması son derece önemlidir. Mümkünse, yol kotunda özgün topografyaya dönülmesi önerilmektedir.

Hamamın taşları ile Sivas'taki kireç taşı ocaklarının oksitli bileşikleri karşılaştırılarak taşların kökenine yönelik tahminde bulunulmuştur. Buna göre, Şirinoğlu Hamamı'nın taşları, Eğriçimen ve Ardıçlık mevki kireç taşı ocaklarından getirilmiş olabilir. Köken tahmini, restorasyonda yenileme ya da bütünleme yapılırken hangi taş ocağından faydalanılması gerektiği sorusuna yanıt oluşturması bakımından değerlidir.

Bir kültürel mirasın teknik araştırmalar aşamasında, p-XRF cihazıyla, yapı malzemelerinin elementel analizlerinin yapılması, malzemenin ne olduğunun anlaşılması, köken tahminlerinin yapılması, farklı görünen malzemelerde neyin farklılık oluşturduğunun tespit edilmesi sağlanabilmektedir. Numune alınmasına gerek duyulmadan, zararsız ve temassız bu analiz yönteminin kullanımının yaygınlaşması,

hatta rölöve raporlarının bu analizler doğrultusunda hazırlanmasının zorunlu hale getirilmesi, bilimin ışığında doğru kararların alınmasında etkili olacaktır.

Teşekkür: Bu çalışmaların yürütülmesinde desteğini esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisi Doç. Dr. Ali ÖZER'e ve Sivas Arkeoloji Müzesi Müdürü Y. Arkeolog Ali ALKAN'a teşekkürü borç bilirim.

EXTENDED ABSTRACT

Research Problem & Purpose

In order to conserve the cultural heritage and to transfer it to future generations, some technical research needs to be done by the experts. At this stage, one of the researches that needs to be done is material analysis. There are non-destructive testing methods (NDT) that are not invasive and do not require sampling from the building to investigate the origin, chemical structure and degradation of the material. Since it is important to preserve the historical value, evidence value, aesthetic value, authenticity and integrity of the cultural heritage examined, it would be a more correct decision to use NDT techniques.

The Şirinoğlu Bathhouse, which constitutes the sample of the study, is a cultural heritage that has been affected by air pollution and has not recently undergone restoration. In this study, it is aimed to determine the stone type of the bathhouse in the preliminary preparation stage before the restoration and to make predictions about which quarries these stones may be brought from. Investigating why two stones that look different from each other in the bathhouse is another problem of this study. Another goal is to emphasize that all these researches are carried out in a non-contact and harmless way with X-ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy and to encourage the use of this technique.

Methodology

In this study, X-ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy method, one of the NDT techniques, was used and the above-mentioned questions were answered by performing elemental analysis of the stones of the bathhouse and determining their oxidized compounds.

Findings

When the results of XRF analysis are evaluated, it is seen that the elemental concentrations of both stones are very close to each other. The Ca ratio of the stones is high and the Mg ratio is very low. Accordingly, it is concluded that these stones are non-dolomitic limestone. Elements that give color to stone, such as Mn and Fe, are found in trace amounts. The reason why this stone looks yellowish is the silicon in it.

The trace amount Sr ratio found in the stones proves that these stones are a local stone, that is, they were brought from a quarry in the vicinity of Sivas. Moreover, possible quarries were identified by comparing the oxidized compounds of the limestone quarries in Sivas with the oxidized compounds of the stones of the building under examination. Accordingly, the limestone quarries of Eğriçimen and Ardıçlık may be the stone quarries where the stones of the Şirinoğlu Bathhouse were brought.

It was determined that the amount of SO₃ was little in Stone-1 and much in Stone-2. Since Stone-1 has been under the ground for years, it has been less affected by air pollution. This also explains why Stone-2 looks darker than Stone-1. Stone-2 has an intense accumulation of SO₃ called "black crusting", which is caused by air pollution.

Conclusions and Recommendation

With the XRF analysis used in this study, it was understood that the difference between the two stones was related to the amount of SO₃ accumulated on the stone surfaces. Since Stone-1 was actually a stone that remains below ground level, it has not been affected by air pollution for years. As a result of changing the topography, Stone-1 was exposed and began to be polluted. Facade cleaning should be applied urgently before pollution increases. Since it is important to conserve cultural assets with their environment, it would be a better decision to return to the original topography if possible.

After it was determined that the stones of the bathhouse were limestone and a local stone, the limestone quarries in Sivas were investigated. The oxidized compounds of the building stones were compared with

the oxidized compounds of limestone quarries. Thus, in the restoration of the bathhouse, a scientific data has been created on which stone quarry will be used.

With this method, it is possible to determine the type of material and estimate its origin by performing an elemental analysis of an inorganic building material. In addition, it is possible to determine what makes a difference in materials that look different, as in this example. Since it provides harmless and contactless analysis without the need to take samples with the Portable XRF device, it is recommended to encourage the use of this method with a conservationist approach. Even before the restoration, it is important to make the use of this method mandatory and to add the results of the analysis to the survey reports in order to ensure that scientific decisions are taken.

KAYNAKLAR

- Acun, H. (1988). Sivas ve Çevresi Tarihi Eserlerinin Listesi ve Turistik Değerleri, *Vakıflar Dergisi*. XX, 183-212.
- Ahunbay, Z. (2009). *Tarihi Çevrede Koruma ve Restorasyon*. İstanbul: Yapı Endüstri Merkezi Yayını.
- Çelik, B. A., (2021). *Mardin İlindeki Medrese Yapılarının Cephelelerinde Oluşan Taş Bozunmalarının İncelenmesi Ve XRF Spektrometresi İle Analizi*, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 49.
- Denizli, H. (1998). *Sivas Tarihi ve Anıtları [The History and Monuments of Sivas]*. Sivas: Özbelsan A.Ş. (pp. 170-171). ISBN: 978-9759650902.
- Donais, M. K., Alrais, M., Konomi, K., George, D., Ramundt, W. H. & Smith, E. (2020). Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry characterization of wall mortars with principal component analysis: Phasing and ex situ versus in situ sampling, *Journal of Cultural Heritage*, 43, 90-97 <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.12.007>.
- Ferreira, T. M., Ortega J. & Rodrigues H. (2021). *Geometrical, constructive, and mechanical characterization of the traditional masonry buildings in the historic city center of Leiria*, Portugal, R. Rupakhety and D. Gautam (Ed.), *Masonry construction in active seismic regions*, 147-174, Swastan: Woodhead Publishing.
- Fleig D., Andersson K., Normann F. & Johnsson F. (2011). SO₃ Formation under Oxyfuel Combustion Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res*, 50, 8505–8514.
- Giuseppe P., Agostini S., Vincenzo G., Manetti P. & Savaşçın M. Y. (2021). Conticelli S. "From subduction to strike slip-related volcanism: insights from Sr, Nd, and Pb isotopes and geochronology of lavas from Sivas–Malatya region, Central Eastern Anatolia, *International Journal of Earth Sciences*, 110, 849–874.
- Google Earth Pro, (2022). (Last Accessed: 21.10.2021)
- Hofmann M. & Ragué Schleyer P. (1994). Acid Rain: Ab Initio Investigation of the H₂OSO₃ Complex and Its Conversion into H₂SO₄, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 4947-4952.
- ICOMOS, (2013). *Türkiye Mimari Mirası Koruma Bildirgesi*, Uluslararası Anıtlar ve Sitler Konseyi Türkiye Milli Komitesi Ulusal Bildiriler, http://www.icomos.org.tr/Dosyalar/ICOMOSTR_tr0784192001542192602.pdf
- Jenkins, R. (1999). *X-ray fluorescence spectrometry* (2nd edition). New York: Wiley Interscience.
- Kurugöl S. ve Tekin Ç. (2011). Evaluation of Sivas Traditional "Sweet Plasters", *Gazi University Journal of Science, GÜJ Sci* 24(1):161-173.
- Liritzis I. & Zacharias N. (2010). *Portable XRF of archaeological artefacts: current research potentials and limitations*, S. Shackley (Ed.), *X Ray Fluorescence Spectrometry in GeoArchaeology*, Natural Sciences in Archaeology Series, Springer North America, pp. 109-142
- Mantler M. & Schreiner M. (2000). X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology, *X-Ray Spectrometry*, 29, 3–17.
- MGM. (2021). *T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı*, Meteoroloji Genel Müdürlüğü,. [30 Haziran 2021].
- MTA, (2022). *Sivas İli Maden Envanteri*, Sivas: MTA Orta Anadolu I. Bölge Müdürlüğü, 416 (unpublished).
- Önder O. (2007). *Sivas İl Merkezindeki Türk Devri Yapıları*, Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sanat Tarihi Ana Bilim Dalı, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Palmer R. M., Helvacı C. & Fallick E. A. (2004). Sulphur, sulphate oxygen and strontium isotope composition of Cenozoic Turkish evaporites, *Chemical Geology*, 209, 341 – 356.
- Pecchioni, E. , Magrini, D., Cantisani, E., Fratini, F., Garzonio, C.A. , Nosengo, C. Santo, A.P. & Vettori, S. (2021). A Non-Invasive Approach for the Identification of "Red Marbles" from Santa Maria Del Fiore Cathedral

- (Firenze, Italy), *International Journal of Architectural Heritage Conservation, Analysis, and Restoration*, 15(3) 494-504, Doi: 10.1080/15583058.2019.1629045
- Pehlivan E. (2022). Archaeological Evaluation And Provenance Analysis Of Apollon's Torso In Sivas Archaeological Museum, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 22 (1), pp. 97-109.
- Pürlü, K., Altın, Y., Aygün, A., Cebecioğlu, M., Özkanat, E., Çetindağ, E., Bedir, A., Kaya, A., Çavuş, İ. ve Babacan, S. (2011). *Sivas 1000 Temel Eser, Sivas Kültür Envanteri [The Cultural Inventory of Sivas]*. Volume:1 (Merkez İlçe), Ed. Pürlü K., Sivas: Sivas Valiliği Sivas İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü. (pp 183). ISBN: 978-605- 359-494-9.
- Saverwyns S., Currie C. & Lamas-Delgado E. (2018). Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings, *Microchemical Journal*, 137, 139-147, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.10.008>.
- Sfarra, S., Ibarra-Castaneda, C., Ridolfi, S., Cerichelli, G., Ambrosini, D. Paoletti D. & Maldague X. (2014). Holographic Interferometry (HI), Infrared Vision and X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy for the assessment of painted wooden statues: a new integrated approach. *Appl. Phys. A* 115, 1041-1056 <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7939-1>
- Shackley M.S. (2014). X-Ray Fluorescence (XRF): Applications in Archaeology. In: Smith C. (eds) *Encyclopedia of Global Archaeology*. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0465-2_1305
- Shackley, M. S. & C. Dillian. (2002). Thermal and environmental effects on obsidian geochemistry: experimental and archaeological evidence, in J.M. Loyd, T.M. Origer & D.A. Fredrickson (ed.) *The effects of fire and heat on obsidian*: 117-34. Sacramento: Cultural Resources Publication, Anthropology-Fire History, U.S. Bureau of Land Management.
- Shackley, M. S. (2011). *An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology*, Shackley, M. S. (ed.) 7-44. New York: Springer.
- Shrestha R., Sfarra S., Ridolfi S., Gargiulo G. & Kim W. (2022). A numerical-thermal-thermographic NDT evaluation of an ancient marquetry integrated with X-ray and XRF surveys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147:2265-2279.
- Sinanoğlu, D. ve Sasmaz, A. (2019). Geochemical evidence on the depositional environment of Nummulites accumulations around Elazığ, Sivas, and Eskişehir (Turkey) in the middle Eocene sub-epoch, *Arabian Journal of Geosciences*, 12:759, 1-10.
- Trojek, T. & Hložek M. (2022). Confocal XRF imaging for determination of arsenic distribution in a sample of historic plaster, *Radiation Physics and Chemistry*, 200, 110201, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110201>.
- Tejedor B., Lucchi E., Bienvenido-Huertas D. & Nardi I. (2022). Non-destructive techniques (NDT) for the diagnosis of heritage buildings: Traditional procedures and futures perspectives, *Energy and Buildings*, 263, 112029, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112029>.
- Tekin E. (2001). Stratigraphy, Geochemistry and Depositional Environment of the Celestine-bearing Gypsiferous Formations of the Tertiary Ulaş-Sivas Basin, *East-Central Anatolia (Turkey)*, *Turkish Journal of Earth Sciences (Turkish J. Earth Sci.)*, 10, pp. 35-49.
- Venkataraman B., Raj B. & Segebade C. (2001). NDT of Art Objects, K.H. Jürgen Buschow, R.W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssi re, (Ed.) *Encyclopedia of materials: science and technology*, 5974-5977, <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01043-3>.