

# ARKEOLOJİK CAM ESERLERDE SU VE NEMDEN KAYNAKLANAN BOZULMALARIN PİROTEKNOLOJİK ÖZELLİKLER ÇERÇEVESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Çağrı Murat TARHAN<sup>1</sup>

## Özet

*Cam eserlerin piroteknolojik üretim safhasında cam harmanına katılan oksitler ile arkeolojik gömü ortamındaki nem varlığı bozulma proseslerinin en temel unsurları olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla cam bozulmalarının anlaşılabilmesi için camın ağ yapısı ile bu ağda yer alan iyonların su karşısındaki davranışlarının bilinmesi büyük önem arz etmektedir.*

**Anahtar Kelimeler:** *Cam, camın bozulması, camın piroteknolojisi, arkeolojik cam eserler*

## Evaluation of the Deterioration of Archaeological Glass Artifacts Caused by Water and Moisture within the Framework of Pyrotechnological Properties

## Abstract

*The oxides involved in the glass mixing during the pyrotechnological production phase of glass artifacts and the presence of moisture in the archaeological burial environment are the most basic elements of the deterioration processes. Therefore, it is of great importance to know the network structure of the glass and the behavior of the ions contained in this network in front of water in order to understand the glass deteriorations.*

**Keywords:** *Glass, deterioration of glass, pyrotechnology of glass, archaeological glass artifacts*

---

<sup>1</sup> Öğr. Gör. Dr. Pamukkale Üniversitesi, İnsan ve Toplum Bilimleri Fakültesi, Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü, [cmtarhan@pau.edu.tr](mailto:cmtarhan@pau.edu.tr), ORCI ID: 0000-0003-3682-0046

## 1. Giriş

Antik ve tarihi camların bozulmasıyla alakalı kimyasal süreçler de tıpkı metallerde olduğu gibi, birincil olarak su gerektiren harici kuvvetler tarafından, yapısal kompozisyonunun moleküler seviyede saldırıya uğramasıyla ortaya çıkar. Basit tabirle cam bir eser su ya da sulu bir çözelti ile tepkimeye girerse, camın yüzeyinden başlayan ve giderek iç yapısına ilerleyen bazı kimyasal değişimler kendini gösterir. Suyun varlığı dışında camın bozulmasında etkili role sahip diğer etmenler camın yapısal özelliklerine ve gömü ortamının koşullarına bağlı olarak gelişir. Camın üretim tekniği, harmanı, fırınlama şekli ve sıcaklığının bir yansıması olarak camın ağ kompozisyonunda meydana gelen homojensizlikler bu noktada oldukça belirleyicidir. Bunun yanı sıra eserin gömülü kaldığı toprak çözeltisinin asit alkali durumu (pH seviyesi), belirli iyonların yoğunluğu, nem ve sıcaklık oranı, tuzların varlığı, gömü derinliği ve basınç gibi unsurlar da bozulma prosesinin etkili değişkenleridir.

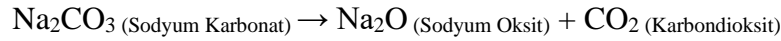
## 2. Piroteknolojik Açıdan Cam Eserlerin Yapısal Özellikleri

Arkeolojik cam eserler üzerinde yapılan analizlerde değişik miktarlarda 30'dan fazla bileşene rastlansa da bunların büyük çoğunluğu küçük yüzdelerle ifade edilirler. Asıl camsı yapı, bileşime giren oksitler tarafından meydana getirilir (Römich, 2006). Söz konusu oksitler cam iskeletindeki işlevlerine göre üç gruba ayrılırlar. Bunlardan en önemlisi “ağ yapıcılar” (network formers) olarak bilinen ve ana şebekeyi şekillendiren cam yapıcı oksitlerdir. Bileşimin bir diğer önemli unsurunu “ağ düzenleyiciler” (network modifiers) olarak tanımlanan alkali metaller oluşturur. Sonuncu grup ise toprak alkali metallerin teşkil ettiği ve ağ yapısını dengelemekle yükümlü “stabilizatörler”den meydana gelir (Davison, 2003; Rodgers, 2004; Torraca, 2009; Caner- Saltık, 2011).

Herhangi bir camın temel yapısını oluşturan maddelere cam yapıcılar denir ve arkeolojik eserler özelinde bilinen esas cam yapıcı, silisyum dioksit ya da silistir. Kuvars, kuvarsit veya silis kumundan elde edilen silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ), artı yüklü bir silisyum atomu ile eksi yüklü iki oksijen atomundan meydana gelir. Silisyum dioksitin camsı ağ kafesi ise,  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  formülü ile gösterilen ve “tetrahedron” olarak tanımlanan, üç boyutlu ve dört yüzlü piramidal üçgenler şeklindeki birim hücrelerin birbirlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Silis camında her  $\text{Si}^{+4}$  katyonu, 4  $\text{O}^{-2}$  anyonlarıyla çevrilidir ve aralarında birer elektron alışverişiyle temel tekrar birimi olan  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  tetrahedraları oluşur.  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  tetrahedralarının birbirlerine bağlanması köşe  $\text{O}^{-2}$  anyonların her iki tetrahedrada yer almasıyla gerçekleşir (Cronyn, 1990, s. 128; Davison, 2003, s. 3-4; Kocabağ, 1997, s. 113; Römich, 2006, s. 162-163). Tetrahedraların bu oksijen köprüleriyle bir araya gelmesi esnasında, kristal ağ yapıları kıyasla bir miktar döngüsel rastgelelik ortaya çıkar. Bu durum, camın sıvı fazdan katı faza geçerken hızla soğuması sonucu, sıvı faz içerisindeki atomların düzenli bir yapı oluşturmalarını sağlayan itici gücün ortadan kalkmasıyla, atomların buldukları pozisyonlarda donmasından ileri gelir. Bunun sonucu olarak düzenli kristal yapı yerine amorf silikat şeklinde yarı düzenli bir ağ şebekesi meydana gelir (Orbay, 2007).

Cam içerisinde “ağ yapıcı” miktarının artmasıyla birlikte cam ağı oluşumu da artacağından, camın yapısı giderek kuvvetlenir. Bundan dolayı, saf silikadan ( $\text{SiO}_2$ ) oluşan camların genleşme katsayısı düşük, kimyasal kararlılığı ve termal şok dayanımı yüksek olur (Kocabağ, 1997). Bu yolla dış etkilere karşı oldukça sağlam bir yapı ortaya çıkarken, silika miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak, camın ergime noktası da gitgide yükselir. Söz konusu durum antik dönemin teknolojik olanakları düşünüldüğünde, üretim açısından önemli bir handikapı beraberinde getirir. 1720 °C gibi yüksek fırın sıcaklıklarda ancak eriyik hale geçen kuvars kristalleri, teknolojik olarak tek başına cam üretimi için yeterli gelmemektedir. Bu nedenle camın erime ısını makul seviyelere düşürmek isteyen antik dönem ustaları, cam harmanına bazı alkali oksitleri ilave etme yoluna gitmişlerdir (Cronyn, 1990; Davison, 2003; Rodgers, 2004).

Antik dönemde ağ düzenleyicisi olarak kullanılan oksitlerden en yaygın olanı sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) bileşiğidir. En önemli işlevi flaks etkisi göstererek erime ısını düşürmek olan sodyum oksit, “soda” olarak bilinen sodyum karbonatın ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) cam harmanına ilave edilmesiyle elde edilmektedir. Sodyum karbonat bileşiğindeki karbondioksitin ( $\text{CO}_2$ ) yüksek fırın sıcaklığında salınarak eriyik camdan ayrılmasıyla birlikte, geriye kalan sodyum oksit camın ağ kafesine tutunmaktadır (Cronyn, 1990; Torracca, 2009; İzmirlioğlu, 2001).



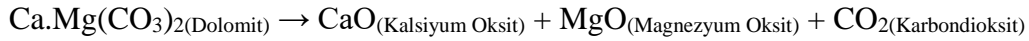
Silikat camlarının üç boyutlu ağ yapısında,  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedraları arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijen bulunmaktadır. Yapıya çok sayıda  $\text{Na}_2\text{O}$  moleküllerinin girmesiyle giderek Si–O bağları kopmaya başlar. Bu esnada  $\text{Na}_2\text{O}$  molekülünde yer alan  $\text{O}^{2-}$  anyonu, ağ köprüsünün kırılmasıyla bir oksijeni eksilen tetrahedralardaki silisyum atomuna bağlanır. Geriye kalan  $\text{Na}^+$  katyonları ise kırılan tetrahedralar arasındaki açıklıklara yerleşerek köprülenmemiş  $\text{O}^{2-}$  anyonlarını nötralize ederler. Cam yapısındaki  $\text{Na}^+$  katyonlarının  $\text{O}^{2-}$  anyonlarını tutma kuvveti, +4 değerlikli silisyum atomlarından daha düşük olduğundan, söz konusu sodyum iyonları yapı içinde bir boşluktan diğerine sürekli hareket halindedir (Davison, 2003; Orbay, 2007).

Sodyum oksidin yanı sıra bir başka alkali iyon olan potasyum oksidin ( $\text{K}_2\text{O}$ ) cam harmanına karıştırılmasıyla da camsı ağ yapı düzenlenebilmektedir. Potasyum oksit elde edilmesi, yine benzer şekilde karbonat formülü bir bileşik olan “potas” veya diğer adıyla potasyum karbonatın ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) karışıma eklenmesiyle sağlanmaktadır. Ancak karbondioksitin ayrılmasıyla birlikte, geriye kalan potasyum oksit molekülündeki  $\text{K}^+$  katyonun çapı  $\text{Na}^+$  katyonuna göre büyük olduğundan, potasyum iyonunun cam ağı içindeki hareketliliği daha azdır (Davison, 2003; Megep, 2013, s. 23). Bu durum camın işlenebilir özelliklerinde çeşitli kısıtlamalara sebep olduğundan, ağ düzenleyicisi olarak sodyum kullanımı potasyuma nazaran daha yaygındır. Yapılan arkeometrik araştırmalar  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$ ’nun beraber kullanıldığı cam eserlerin, yalnızca  $\text{Na}_2\text{O}$  içeren eserlere kıyasla bozulmaya karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir (Caner-Saltık, 2011, s. 62, şek. 16).

Cam yapısına yerleşen  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  gibi ağ düzenleyici katyonlardaki artış, camın ergime sıcaklığını düşürürken, kimyasal kararlılığını da azaltmaktadır. Bundan dolayı ikili alkali silikat camlarının su karşısındaki dayanımları oldukça düşüktür. Örneğin silisyum dioksit ve sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ -

SiO<sub>2</sub>) karışımından elde edilen soda-silis camları, suda kolay çözünmelerinden dolayı “su camı” olarak adlandırılmaktadır. Bu nedenle kolay ergitilebilen ve kolaylıkla şekillendirilebilen kullanışlı bir cam üretmek için, cam kompozisyonunda bazı ilaveler ile düzeltmeler yapmak gerekir. Bu noktada, “stabilizatör” olarak bilinen toprak alkali iyonları bileşime eklenerek cam ağı yeniden düzenlenmekte ve camın kaybolan kimyasal kararlılığı artırılmaktadır (Davison, 2003).

Günümüzde olduğu gibi antik dönemde de yaygın olarak kullanılan stabilizatörlerin başında sönmemiş kireç olarak da bilinen kalsiyum oksit (CaO, kalsit) gelmektedir. Cama kalsiyum oksit vermek için cam harmanına yine karbonatlı bir bileşik olan kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>, kireç taşı) eklenmektedir. Bunun için kullanılan temel ham madde ise kireç taşıdır. Yüksek fırın sıcaklığında kireç taşı bileşimindeki karbondioksitin ayrılmasıyla birlikte, geriye kalan kalsiyum oksit molekülleri camın ağ yapısına tutunmaktadır. Kireç taşının dışında bir diğer önemli kalsiyum oksit kaynağı da dolomittir. Kalsiyum oksidin yanı sıra yapısında magnezyum oksidi de barındıran dolomitin cam harmanına eklenmesiyle birlikte, cam ağı içine yerleşen magnezyum iyonları (Mg<sup>+2</sup>) tıpkı kalsiyum iyonları (Ca<sup>+2</sup>) gibi stabilizatör etkisi göstermektedir (Cronyn, 1990; Davison, 2003, s. 5; Megep, 2013, s. 22; Rodgers, 2004).



Bileşime CaO veya MgO ilavesi, cam içinde alkali iyonlarının hareketlerini kısıtlayarak, camın kimyasal dayanımını arttırmaktadır. Pratikte cam yapısına sodyum iyonlarının yanında kalsiyum ve magnezyum iyonlarının girmesiyle oluşan mekanizma, yine SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup> tetrahedralarındaki Si-O bağlarının koparılması sonucu ayrılan köprü yapıcı oksijenlerin yerlerinin doldurulması ve açıkta kalan köprülenmemiş oksijenlerin negatif yüklerinin dengelenmesi olayıdır. Ancak Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının elektrik yükleri sodyum iyonunun iki katı olduğundan, oksijen iyonlarını tutma kuvvetleri daha yüksektir. Alkali iyonları tek oksijene bağlanırken, buna karşılık +2 yüklü toprak alkali katyonlarının her biri ikişer köprü yapmayan oksijene bağlanarak ağ yapısını güçlendirmektedir (Orbay, 2007, s. 7.). Böylelikle daha sağlam bir ağ yapısı meydana gelirken, camın su karşısındaki kararlılığı da artmaktadır. Onun içindir ki Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> sistemine dayanan “soda-kireç-silika camları” en çok kullanılan geleneksel camların esasını oluşturmaktadır.

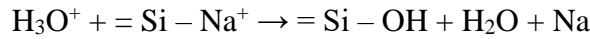
### 3. Arkeolojik Cam Eserlerde Görülen Temel Bozulma Prosesleri

Antik cam eserlerde meydana gelen bozulmalar “alkali iyon takası” ve “yapısal bağ çözülmesi” olarak adlandırılan iki temel bozulma prosesiyle açıklanmaktadır<sup>2</sup>. Her iki proseste de yukarıda sözünü ettiğimiz cam bileşiminde yer alan alkali iyonlar etkin unsurlar olarak karşımıza

<sup>2</sup> Cam eserlerde meydana gelen “alkali iyon takası” ve “yapısal bağ çözülmesi” gibi bozulma prosesleri hakkında burada yapılan derleme ve konu hakkında daha detaylı bilgi için bkz. Davison 2003, 173-176; Caner-Saltık 2011, 63-64, Cronyn 1990, 131; Fiorentino 2021, 2-3; Rodgers 2004, 147-148; Römich 2006, 162-165.

çıkılmaktadır. Dolayısıyla söz konusu bozulmaların anlaşılabilmesi için camın ağ yapısı ile bu ağda yer alan iyonların bilinmesi büyük önem arz etmektedir.

Genel olarak bozulmaya uğrayan arkeolojik camların çoğunda, kalsiyum ve magnezyum gibi stabilizatörlerin yetersizliği söz konusudur. Bu durum toprak altındaki nemli koşullarda cam eserlerin savunmasız kalmasına neden olmaktadır. Öncesinde de değindiğimiz gibi camın yapısında kırılmalara yol açarak ağ kafesi arasındaki boşluklara yerleşen sodyum ve potasyum gibi alkali katyonlar, köprülenmemiş oksijenler arasında bir noktadan diğerine sürekli olarak yer değiştirme eğilimi gösterirler. Cam ağının negatif yükünü nötralize ederek iyonların hareketini kısıtlayan kalsiyum ve magnezyum gibi dengeleyicilerin eksik olması durumunda, söz konusu alkali metal iyonlarının hareketliliğinde artma meydana gelir. Bu yapıdaki bir eserin nemle temas etmesi halinde, bileşimindeki sodyum ve potasyum iyonları camın yüzey alanından başlayarak su tarafından çekilmeye başlar. Ancak bu noktada camın elektriksel nötrlüğü de korunacağından, sudan gelen hidronyum iyonları pozitif yüklü hidrojenlerini ( $H^+$ , protonlar) cam ağından dışarı doğru süzülen alkali iyonlar ile takas eder. Bu süreçte hidrojenle yer değiştiren pozitif yüklü alkali iyonlar, sudaki negatif yüklü hidroksillerle birleşerek sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit şeklinde çözülmeye geçerler. Prosesin neticesinde hidrojen iyonlarındaki eksilme ve hidroksil iyonlarındaki artıştan dolayı toprak çözeltisi giderek alkali bir yapı kazanırken camın yüzey alanı ise silika yönünden zengin hidratlı bir jel tabakasına dönüşür.



Uzun zaman dizinleri içinde toprakta meydana gelen ıslanma ve kuruma döngülerine “alkali iyon takası” proseslerinin de eşlik etmesi halinde, üst üste binen bozulma tabakalarından ötürü camın yüzey alanı git gide soğana benzer çok katmanlı bir hal almaktadır. Bunun yanı sıra, toprak suyunda çözünen karbondioksitin sodyum ve potasyum hidroksitle tepkime vermesi durumunda, oluşacak olan sodyum karbonat ve potasyum karbonat tabakaları da cam yüzeyinin daha fazla neme maruz kalmasına ve dolayısıyla daha fazla bozulmasına neden olmaktadır. Cam eserlerde sıklıkla rastlanan yüzey matlaşmaları ile “irizasyon” adı verilen çok renkli görünüm hadiseleri, yine bu proseslerin bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Alkali iyon takası sonucunda camın bozulmuş dış kabuğuna yerleşen hidrojen protonları, yerlerini aldıkları sodyum ve potasyum iyonlarından çok daha küçük olduklarından, camın hidratlanan yüzey tabakasının hacmi alttaki bozulmamış camın hacminden daha küçük olmaktadır. Üstelik hidrojen iyonlarının oksijenler ile güçlü kovalent bağları vardır ve bu da camsı yüzey ağının büzülerek zayıflamasına yol açmaktadır.

Ayrıca alkali iyon takasına maruz kalan eserlerden potas camlarının nem karşısındaki dayanımları, soda camlarınınkinin yarısı kadardır. Çünkü potasyum iyonları, sodyum iyonlarından daha büyüktür ve cam ağında daha fazla yer kaplamaktadır. Böylece potasyum iyonları cam ağından dışarı süzülünce yerlerini çok daha fazla miktarda su molekülü işgal etmektedir. Ancak sudaki iyonlar potasyum kaybından kaynaklanan boşlukları tam olarak doldurulamayacağından, camın dış kabuğunun hacminde küçülmeler meydana gelecektir. Bunun yanı sıra herhangi bir kuruma

döngüsünde, örneğin kazı esnasında eserler açığa çıkarılırken oluşan dehidrasyon sonucunda, daha fazla su kaybına uğrayan eserin dış kabuğu büzüşmeyle birlikte cam yapısından ayrılacaktır.

Cam eserlerin gömülü bulunduğu toprak çözeltisinin hafif alkali ya da hafif asitli olması durumunda “alkali iyon takası” prosesi yalnızca camın yüzey alanıyla sınırlı kalmaktadır. Öyle ki bozulmaya uğrayan dış kabuk çoğu zaman prosesin derinlere işlemesini engelleyen bir tampon vazifesi görmektedir. Ancak pH’ın yükselerek kritik 9 seviyesini üzerine çıkması durumunda yüksek alkali duruma geçen toprak çözeltisinde “ağ çözülmesi” adı verilen yeni bir bozulma süreci meydana gelmektedir. Toprak suyunun alkali yöndeki bu değişiminin temel sebeplerinden biri camın yüzey alanına temas eden suyun yenilenme sıklığının azalmasından ileri gelmektedir. Camdan çekilen sodyum hidroksit ve potasyum hidroksitler durağanlaşan çözeltide birikerek pH’ın yükselmesine ve dolayısıyla da cama saldıran suyun giderek yüksek alkali duruma dönmesine neden olmaktadır. Bunun neticesinde, artan hidroksil iyonları derindeki cam ağına ulaşarak daha fazla miktarda sodyum ve potasyumun camdan ağından ayrılmasına neden olmaktadır. Prosesin sürekliliği halinde camın ağ yapısını oluşturan silisyum ve oksijenlerle birlikte kalsiyum gibi stabilizörler de cam ağını terk ederek eserlerin tamamen bozulması söz konusu olmaktadır.

#### 4. Değerlendirme

Sonuç olarak piroteknik açıdan camın işlenme kabiliyetini artırmak, kullanım dayanımını iyileştirmek ve işlevselliği çeşitlendirmek amacıyla cam harmanında yer verilen maddeler; arkeolojik gömü ortamının nemli koşulları düşünüldüğünde uzun zaman dizinleri içinde cam bozulmalarının ana aktörlerine dönüşmektedirler. Bu noktada inorganik eser grubuna dahil olan diğer tüm arkeolojik materyallerde olduğu gibi suyun bozulmadaki asli rolü ön plana çıkmaktadır. Ağ kafesinde yer alarak camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini düzenleyen iyonlar, su molekülü ile temasları halinde zaman içinde gelişen asidik, alkali ve tuzlu koşulların da etkisiyle kristal yapıdan kolayca kurtularak, camın yapısal kombinasyonun giderek zayıflamasına neden olmaktadır.

#### Kaynakça

- Caner-Saltık, E. N. (2011). Arkeometrik Çalışmalar Işığında Belirlenen Cam Bozulmaları, *II. ODTÜ Arkeometri Çalıştayı*, Ankara, (s. 57-67). ODTÜ.
- Cronyn, J. M. (1990). *The Elements of Archaeological Conservation*. Routledge.
- Davison, S. (2003). *Conservation and Restoration of Glass*, Oxford.
- Fiorentino, S.; Chinni, T.; Galusková, D.; Mantellini, S.; Silvestri, A.; Berdimuradov, A.E.; Vandini, M. (2021), *On the Surface and Beyond. Degradation Morphologies Affecting Plant Ash-Based Archaeological Glass from Kafir Kala*, *Minerals* 2021, 11, 1364, s. 1-14.

- İzmirlioğlu, E. B. (2001). *Cam Ergitme Fırını Rejenaratör Üstyapı Refrakterleri İçin Testler* (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kocabağ, D. (1997). *Cam Hammaddeleri: Bir İşlevsel Değerlendirme, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, s. 110-122.
- Megep (2013). *Seramik ve Cam Teknolojisi / Cam Türleri ve Camı Oluşturan Oksitler* (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Ankara.
- Orbay, B. (2007). *Potasyum Mikası ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti (TiO<sub>2</sub>) İlavesinin Kristalizasyon Davranışı ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi* (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Rodgers, B. A. (2004). *The Archaeologist's Manual For Conservation*, Springer.
- Römich, H. (2006). Glass and Ceramics, *Conservation Science Heritage Materials* (Ed. E. May - M. Jones), Cambridge, s. 160-184.
- Torraca, G. (2009). *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*, Getty Institute.