



**KARBONATLI DOĞAL TAŞLARIN DENEYSEL
OLARAK OLUŞTURULAN ASİT YAĞMURU
ORTAMINDA BOZUNMA BİÇİMLERİNİN
KAREKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa ÇETİN

Danışman

Doç. Dr. Erkan ÖZKAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2024

Bu tez çalışması 22.FEN.BİL.53 numaralı proje ile AKÜ BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBONATLI DOĞAL TAŞLARIN DENEYSEL
OLARAK OLUŞTURULAN ASİT YAĞMURU
ORTAMINDA BOZUNMA BİÇİMLERİNİN
KAREKTERİZASYONU**

Mustafa ÇETİN

Danışman
Doç. Dr. ERKAN ÖZKAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ

Temmuz 2024

TEZ ONAY SAYFASI

Mustafa ÇETİN tarafından hazırlanan “Karbonatlı Doğal Taşların Deneysel Olarak Oluşturulan Asit Yağmuru Ortamında Bozunma Biçimlerinin Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 24/07/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr. Erkan ÖZKAN

Başkan : Prof. Dr. M. Kemal ÖZFIRAT
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç.Dr. Erkan ÖZKAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik fakültesi

Üye :Doç. Dr Ali Ekrem ARITAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24/07/2024

İmza

Mustafa ÇETİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBONATLI DOĞAL TAŞLARIN DENEYSEL OLARAK OLUŞTURULAN ASİT YAĞMURU ORTAMINDA BOZUNMA BİÇİMLERİNİN KAREKTERİZASYONU

Mustafa ÇETİN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erkan ÖZKAN

Bu çalışma, karbonatlı doğaltaşların deneysel olarak oluşturulan asit yağmuru ortamında bozunma biçimlerini karakterize etmeyi amaçlamaktadır. Asit yağmurları, atmosferdeki yüksek düzeyde nitrik ve sülfürik asit içeren yağış biçimlerini tanımlamakta olup, bu yağışlar kömür yakan enerji santralleri, fabrikalar ve otomobiller gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanan kirleticilerin atmosferde birikmesiyle oluşmaktadır. Doğal yağmur hafif asidik olup pH'ı 5,6 civarındadır; buna karşın asit yağmurlarının pH değeri genellikle 4,2 ile 4,4 arasında değişmektedir. Bu asit yağmurlarının başlıca bileşenleri olan sülfür dioksit (SO_2) ve azot oksitler (NO_x) yağışla birleşerek sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3) oluşturmaktadır. Bu asitler doğaltaşların mikroyapısal, renk ve kimyasal özelliklerinde ciddi bozulmalara yol açmaktadır.

Çalışmada ince kristalli, iri kristalli ve dolomitik yapıya sahip karbonat kökenli metamorfik doğaltaşlar kullanılmıştır. Bu doğaltaşlar üzerinde kimyasal analizler (XRF), petrografik tanımlamalar, nemli ortamda SO_2 yıpratmasına direncin tayini ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Petrografik incelemeler, yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası yüzeylerde oluşan mikroyapısal değişiklikleri belirlemek amacıyla yapılmıştır. SEM analizleri ise doğaltaş yüzeylerinde meydana gelen mikroskopik düzeydeki bozulmaları detaylandırmak için kullanılmıştır.

Araştırma bulguları, asit yağmuru ortamında karbonatlı doğaltaşların yüzeylerinde belirgin mikroyapısal bozulmalar olduğunu göstermektedir. Özellikle sülfürik ve nitrik asitlerin etkisi altında, doğaltaş yüzeylerinde çökeltme, çatlak oluşumu ve mineral kaybı

gibi bozulma biçimleri gözlemlenmiştir. Petrografik analizler, bu bozulmaların doğaltaşların iç yapısına kadar ilerleyebildiğini ortaya koymuştur. SEM sonuçları ise, asit maruziyeti sonrası doğaltaş yüzeylerinde belirgin pürüzlülük ve mikro çatlakların oluştuğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, asit yağmurlarının karbonatlı doğaltaşlar üzerindeki olumsuz etkilerini ve doğaltaşların bozunma süreçlerini detaylı bir şekilde ortaya koyarak, koruma ve restorasyon çalışmalarına yönelik önemli bilgiler sunmaktadır. Bu bulgular, asit yağmurlarının etkilerini azaltmak için alınacak önlemler ve doğaltaşların korunmasına yönelik stratejilerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

2024, xiii + 75 sayfa

Anahtar Kelimeler: Asit yağmurları, Karbonatlı doğal taşlar, SO₂, HNO₃, Mikroyapısal bozulmalar, Makroyapısal bozulmalar.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

CHARACTERIZATION OF DEGRADATION FORMS OF CARBONATED NATURAL STONES IN EXPERIMENTALLY GENERATED ACID RAIN ENVIRONMENT

Mustafa ÇETİN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Doç.Dr. Erkan ÖZKAN

This study aims to characterize the degradation patterns of carbonate natural stones in an experimentally created acid rain environment. Acid rain refers to precipitation containing high levels of nitric and sulfuric acids, which result from pollutants accumulating in the atmosphere due to human activities such as coal-burning power plants, factories, and automobiles. Natural rain is mildly acidic with a pH of approximately 5.6; however, the pH of acid rain generally ranges from 4.2 to 4.4. The main components of acid rain, sulfur dioxide (SO₂) and nitrogen oxides (NO_x), combine with precipitation to form sulfuric acid (H₂SO₄) and nitric acid (HNO₃). These acids cause significant deterioration in the microstructural, color, and chemical properties of natural stones.

Carbonate-based metamorphic natural stones with fine crystalline, coarse crystalline and dolomitic structure were used in the study. Chemical analyses (XRF), petrographic characterizations, assessments of resistance to SO₂ weathering in a humid environment, and scanning electron microscope (SEM) analyses were conducted on these natural stones. Petrographic examinations were performed to identify microstructural changes on the surfaces before and after the aging process. SEM analyses were used to detail the microscopic level degradation occurring on stone surfaces.

The research findings indicate that there are distinct microstructural deteriorations on the surfaces of carbonate natural stones in an acid rain environment. Under the influence of sulfuric and nitric acids, degradation patterns such as deposition, crack formation, and

mineral loss were observed on the stone surfaces. Petrographic analyses revealed that these deteriorations could progress into the internal structure of the natural stones. SEM results showed significant roughness and microcrack formations on the stone surfaces after acid exposure.

In conclusion, this study provides detailed insights into the adverse effects of acid rain on carbonate natural stones and their degradation processes, offering valuable information for conservation and restoration efforts. These findings contribute to the development of strategies for mitigating the effects of acid rain and preserving natural stones.

2024, xiii + 75 pages

Keywords: Acid rain, Carbonate natural stones, SO₂, HNO₃, Microstructural deteriorations, Macrostructural deteriorations.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Erkan ÖZKAN, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Grv. Zeyni ARSOY'a ve Sayın Öğr. Grv. Dr. Murat SERT'e her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Mustafa ÇETİN
Afyonkarahisar 2024

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 SO ₂ Etkisiyle Yıpranmaya Karşı Direnç Deneyi	3
2.2 Literatür Özeti.....	4
3. METERYAL ve METOT	13
3.1 Materyal	13
3.2 Metot.....	14
3.2.1 Kimyasal (XRF) Analiz	14
3.2.2 Petrografik Tanımlama	15
3.2.3 Parlaklık Tayini	16
3.2.4 Pürüzlülük Tayini.....	17
3.2.5 Renk Tayini	18
3.2.6 Nemli Ortamda SO ₂ Yıpratmasına Direncin Tayini	19
3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	22
4.1 Petrografik Tanımlama Sonuçları.....	22
4.2 Nemli Ortamda SO ₂ Yıpratmasına Direncin Tayini	29
4.3 Parlaklık Sonuçları.....	32
4.3.1 N1 Mermer Numunesi Sonuçları	32
4.3.2 N2 Mermer Numunesi Sonuçları	33
4.3.3 N3 Mermer Numunesi Sonuçları	34
4.4 Pürüzlülük Sonuçları.....	34
4.4.1 N1 Mermer Numunesinin Pürüzlülük Sonuçları.....	34

4.4.2 N2 Mermer Numunesinin Pürüzlülük Sonuçları.....	35
4.4.3 N3 Mermer Numunesinin Pürüzlülük Sonuçları.....	36
4.5 Renk Sonuçları.....	38
4.5.1 N1 Mermer Numunesinin Renk Sonuçları.....	38
4.5.2 N2 Mermer Numunesinin Renk Sonuçları.....	39
4.5.3 N3 Mermer Numunesinin Renk Sonuçları.....	40
4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	42
4.6.1 N1 Mermer Numunesi Sonuçları	42
4.6.2 N2 Mermer Numunesi Sonuçları	51
4.6.3 N3 Mermer Numunesi Sonuçları	60
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	69
6. KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

HNO ₃	Nitrik Asit
SO ₂	Kükürt dioksit
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₃	Sülfüroz Asit

Kisaltmalar

EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
L.O.	Kızdırma Kaybı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRF	X – Işını Yansıması



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1 N1 numunesine ait polarizan mikroskop görüntüsü.	13
Şekil 3.2 N2 numunesine ait polarizan mikroskop görüntüsü.	13
Şekil 3.3 N3 numunesine ait polarizan mikroskop görüntüsü.	14
Şekil 3.4 XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) cihazı.	15
Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan polarizan mikroskop.	15
Şekil 3.6 İnce kesit hazırlama cihazı.	16
Şekil 3.7 Deneylerde kullanılan parlaklık ölçüm cihazı.....	16
Şekil 3.8 Pürüzlülük ölçümlerinde kullanılan PHYNIX marka Manuel TR 200 model pürüzlülük cihazı.	18
Şekil 3.9 Doğal taş numunelerinin renk analizinde kullanılan ve CIE Lab. renk uzayı. 18	
Şekil 3.10 Deney düzenekleri ve deneylerde kullanılan asitler.....	20
Şekil 3.11 Deneylerde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.	21
Şekil 4.1 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (1).....	29
Şekil 4.2 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (2).....	30
Şekil 4.3 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (1).....	30
Şekil 4.4 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (2).....	31
Şekil 4.5 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (1).....	31
Şekil 4.6 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (2).....	32
Şekil 4.7 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey parlaklık değerleri. 33	
Şekil 4.8 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey parlaklık değerleri. 33	
Şekil 4.9 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey parlaklık değerleri. 34	
Şekil 4.10 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Ra değerleri.	35
Şekil 4.11 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Rz değerleri.	35
Şekil 4.12 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Ra değerleri.	36
Şekil 4.13 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Rz değerleri.	36

Şekil 4.14 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Ra değerleri.	37
Şekil 4.15 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Rz değerleri.	37
Şekil 4.16 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlık (L) değişimleri.	38
Şekil 4.17 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yeşil – kırmızı (a) değişimleri.	38
Şekil 4.18 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası mavi – sarı (b) değişimleri.	39
Şekil 4.19 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlık (L) değişimleri.	39
Şekil 4.20 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yeşil – kırmızı (a) değişimleri.	40
Şekil 4.21 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası maviden – sarıya (b) değişimleri.	40
Şekil 4.22 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlık (L) değişimleri.	41
Şekil 4.23 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yeşil – kırmızı (a) değişimleri.	41
Şekil 4.24 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası maviden - sarıya (b) değişimleri.	41
Şekil 4.25 (b) N1 NT2 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası Sem görüntüsü.	42
Şekil 4.26 N1 Referans numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	43
Şekil 4.27 N1 NT2 numunenin yüzey görüntüsünün EDX grafiği.	43
Şekil 4.28 (b) N1 NT 3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	44
Şekil 4.29 N1 NT 3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	44
Şekil 4.30 (b) N1 NT 4 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası Sem görüntüsü.	45
Şekil 4.31 N1 NT 4 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	45
Şekil 4.32 (b) N1 NT 6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	46
Şekil 4.33 N1 NT 6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	46

Şekil 4.34 (b) N1 S1 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	47
Şekil 4.35 N1 S1 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	48
Şekil 4.36 (b) N1 S3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.37 N1 S3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	49
Şekil 4.38 (b) N1 S5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	49
Şekil 4.39 N1 S5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	50
Şekil 4.40 (b) N1 S6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	50
Şekil 4.41 N1 S6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	51
Şekil 4.42 (b) N2 NT1 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	52
Şekil 4.43 N2 NT1 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	52
Şekil 4.44 (b) N2 NT3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	53
Şekil 4.45 N2 NT3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	53
Şekil 4.46 (b) N2 NT4 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	54
Şekil 4.47 N2 NT4 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	54
Şekil 4.48 (b) N2 NT6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	55
Şekil 4.49 N2 NT6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	55
Şekil 4.50 (b) N2 S1 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	56
Şekil 4.51 N2 S1 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	56
Şekil 4.52 (b) N2 S3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	57
Şekil 4.53 N2 S3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	57
Şekil 4.54 (b) N2 S5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	58

Şekil 4.55 N2 S5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	58
Şekil 4.56 (b) N2 S6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	59
Şekil 4.57 N2 S6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	59
Şekil 4.58 (b) N3 NT2 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	60
Şekil 4.59 N3 NT2 referans numunesinin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	60
Şekil 4.60 N3 NT2 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	61
Şekil 4.61 (b) N3 NT3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	61
Şekil 4.62 N3 NT3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	62
Şekil 4.63 (b) N3 NT5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	62
Şekil 4.64 N3 NT5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	63
Şekil 4.65 (b) N3 NT6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	63
Şekil 4.66 N3 NT6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	64
Şekil 4.67 (b) N3 S2 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	64
Şekil 4.68 N3 S2 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	65
Şekil 4.69 (b) N3 S3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	65
Şekil 4.70 N3 S3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	66
Şekil 4.71 (b) N3 S5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	66
Şekil 4.72 N3 S5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.	67
Şekil 4.73 (b) N3 S6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	67
Şekil 4.74 N3 S6 numunesi yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Numunelere ait Kimyasal Analiz (XRF) sonuçları.	14
Çizelge 3.2 Uluslararası parlaklık standartları.	17
Çizelge 3.3 Parlaklık Sınıflandırması.	17
Çizelge 3.4 Renk farkı değ er aralıklarının standart ifade biçimleri.	19
Çizelge 3.5 Numunelerin kodları ve numunelere uygulanan iş lemler.	20
Çizelge 4.1 Numune yüzeyinden alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.	23
Çizelge 4.2 Numune kenarlarından alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.	26



1. GİRİŞ

Asit yağmurları, atmosferdeki yüksek düzeyde nitrik ve sülfürik asit içeren yağış biçimlerini tanımlamakta olup küresel çevre sorunlarından biri olarak önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu yağışlar, kömür yakan enerji santralleri, fabrikalar ve otomobiller gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanan kirleticilerin atmosferde birikmesiyle oluşmaktadır. Doğal yağmur hafif asidik olup pH'ı 5.6 civarındadır; buna karşın, asit yağmurlarının pH değeri genellikle 4.2 ile 4.4 arasında değişmektedir. Asit yağmurlarının başlıca bileşenleri olan sülfür dioksit (SO₂) ve azot oksitler (NO_x), yağışla birleşerek sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) oluşturur (Ausset et al., 2000; Böke & Gauri, 2003). Bu asitler, doğal taşların mikroyapısal, renk ve kimyasal özelliklerinde ciddi bozulmalara yol açar.

İklim değişikliğini azaltmayı hedefleyen politikalar nedeniyle atmosferik kirleticilerin etkileri bölgelere göre farklılık göstermektedir. Bu bağlamda, SO₂/NO_x oranı tersine dönmüş ve asit yağmurlarının pH değerleri 4.2-4.4 aralığından 5'e kadar yükselmiştir. Ancak bu çevresel değişikliklere rağmen, asit yağmurlarının doğal taşlar üzerindeki bozucu etkileri devam etmektedir.

Karbonatlı doğal taşlar, tarih boyunca mimari yapılarda yaygın olarak kullanılmış ve günümüzde de çeşitli yapı ve anıtlarda tercih edilmektedir. Bu taşların asit yağmurlarına maruz kalması, yüzey pürüzlülüğünde artış, parlaklık kaybı ve renk değişimleri gibi mikroyapısal ve kimyasal değişikliklere yol açmaktadır (Ceylan et al., 2020; Liu et al., 2021). Ayrıca, sülfürik asit ve nitrik asit maruziyeti, bu taşların yüzeyinde jips (CaSO₄·2H₂O) ve diğer sülfatların oluşumuna neden olarak taşın yapısal bütünlüğünü zayıflatmaktadır (Spiker et al., 1995; Tecer, 1999). Son yıllarda İklim değişikliğini azaltmayı hedefleyen politikalar nedeniyle atmosferik kirleticilerin etkileri bölgelere göre farklılık göstermektedir. Bu bağlamda, SO₂/NO_x oranı tersine dönmüş ve asit yağmurlarının pH değerleri 4.2-4.4 aralığından 5'e kadar yükselmiştir. Ancak bu çevresel değişikliklere rağmen, asit yağmurlarının doğal taşlar üzerindeki bozucu etkileri devam etmektedir.

Bu çalışmanın amacı, asit yağmurlarına neden olan sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asitin (HNO₃) etkilerini deneysel olarak inceleyerek, karbonatlı doğal taşların bu ortamlarda

nasıl bozulduğunu karakterize etmektir. Literatürdeki mevcut çalışmalar (Bonazza et al., 2009; Franzoni and Sassoni, 2011) genellikle SO₂/NO_x oranına bağlı aşındırma etkilerini incelerken, bu tezde H₂SO₄ ve HNO₃ ayrı ayrı ve kombinasyon halinde değerlendirilmiştir. Bu sayede, her iki asidin ayrı ayrı ve birlikte doğal taşlar üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir.

Araştırma, dört farklı doğal taş türünün sekiz farklı deney ortamında 21 günlük periyotlarla asit yağmuru simülasyonlarına maruz bırakılması ile gerçekleştirilmiştir. Her deney çevrimi sonrasında doğal taşların kütle kaybı, parlaklık, renk, petrografi, XRD, SEM analizleri ve cıva porozimetresi sonuçları incelenerek bozulma etkileri değerlendirilmiştir. Bu yöntem, doğal taşların asit yağmurlarına karşı dayanıklılıklarının belirlenmesine ve koruyucu önlemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

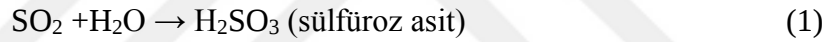
Sonuç olarak, bu tez çalışması, karbonatlı doğal taşların asit yağmuru koşullarında maruz kaldığı bozunma süreçlerinin detaylı bir karakterizasyonunu sunarak, hem bilimsel bilgi birikimine katkıda bulunacak hem de tarihi yapıların korunmasına yönelik stratejilerin geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 SO₂ Etkisiyle Yıpranmaya Karşı Direnç Deneyi

Hızlandırılmış yaşlandırma testleri laboratuvar koşullarında bozulma durumlarını simüle eder. Laboratuvar hızlandırılmış yaşlandırma testleri, kontrollü koşullar altında su-kaya etkileşimlerini incelemek için kullanılan klasik bir prosedürdür. Tanım gereği, “hızlandırılmış yaşlandırma testleri”, çalışılan süreçlerin etkilerini daha kısa sürede elde etmek için sahada bulunanlardan farklı koşulları kullanır (Alves vd. 2017).

Asit yağmurlarının başlıca bileşenleri yağmur suyunda çözünür kükürt dioksit (SO₂), kükürt trioksit (SO₃), karbondioksit (CO₂) ve azot dioksittir (NO₂). Bu bileşenler kuru ve ıslak çökelti olarak doğal yapı taşları yüzeyinde çöker. Yağmurda suda çözünen bu atmosferik kirleticiler çeşitli asitleri oluştururlar. Bu asitlerden kükürt dioksit yoluyla oluşturulan sülfüroz asit reaksiyonu Denklem 2’de verilmiştir (Wondyfraw 2014).



Kükürt dioksit ve partiküler madde dünyanın bütün kentsel alanlarında fosil kökenli yakıtların yanmasından oluşan hava kirleticilerinin en önemlileridir. Fosil kökenli yakıtların yanması ile açığa çıkan kükürt havada derhal oksidasyona uğrayarak kükürt dioksiti (SO₂) oluşturur. Ortamda herhangi bir katalizör madde bulunmadığı durumda, kükürt dioksit yavaş bir reaksiyonla kükürt trioksite (SO₃) dönüşür. Kükürt trioksit ise atmosferde su ile birleşerek derhal sülfürik asite (H₂SO₄) dönüşmesinden dolayı kirletici/çözücü olarak önem taşımaktadır (Çelik vd. 2021). Kükürt trioksit ile suyun reaksiyonu sonucunda oluşan sülfürik asit kuvvetli bir asit olup, nem çekicidir. Endüstriyel bölgelerde baca gazlarının etkisiyle sülfat iyonları çoğalır ve daha da etkili olur. Sülfatlar taşların ayrışmasında çok önemli rol oynarlar. Özellikle, karbonatlı kütleleri etkileyerek Ca-sülfatları oluştururlar. Meydana gelen CaSO₄ bünyesine su olarak CaSO₄ 2H₂O (jips) oluşur (Öcal, 2010).

Doğal yapı taşlarında meydana gelen asidik reaksiyonlar, ana kayadan çözünmüş silisyum Si(OH)₄ ve metal katyonlarının hareketlenmesine neden olur. Silikat

minerallerinin ayrışması ile demir veya alüminyum hidroksitler gibi yeni kil minerallerinin oluşumuna yol açar. Ayrıca, mineral çözünme reaksiyonlarına esas olarak sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum tuzlarının diğer bir deyişle, ana katyonların oluşumuna yol açmaktadır (Steiger vd., 2010). Granit, bazalt ve diğer volkanik kayalar, asitlere dirençli olan kristal silika (kuvars), silis ve alüminanın çeşitli metal oksitler (kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum) ile birleştiği çeşitli siliko-alüminat mineralleri içerirler. Bu mineraller atmosferik su ve asitler ile ıslandığında çeşitli kimyasal tepkimelerden etkilenebilir. Sülfürik asit, çakmak taşı ve kuvars dışında diğer silisli taş türlerinde de “siyah kabuk” oluşumuna yol açabilir. Bu tür taşlar bulundukları asidik ortamlarda bünyelerindeki Ca, Mg, Na ve K'ü kaybederek kile dönüşürler. Ayrıca bu tür taşlarda CaO ve MgO ile CaCO_3 tepkimeye girerek MgCO_3 (magnezyum karbonat) ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kalsiyum sülfat = alçıtaşı = jips) oluşur. Taş bünyesinde yer alan sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) gibi alkali oksitler, asitlerle tepkimeye girerek sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve potasyum sülfat (K_2SO_4) gibi tehlikeli tuzları oluşturabilir (Torraca 2009; Çetin 2017).

2.2 Literatür Özeti

Literatürde doğaltaşların yüzey özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, genellikle çeşitli kimyasal ve fiziksel etkilere odaklanmıştır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı, asit yağmurları ile diğer yaşlandırma ve kirlilik unsurlarının taş yüzeylerinde oluşturduğu bozulmaların incelenmesine yöneliktir. Örneğin, Çetintaş vd. (2020) ve Akbulut (2022) gibi araştırmalar, SO_2 'nin doğal taşların yüzey pürüzlülüğü, parlaklık ve renk değişimleri üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde ele almıştır. Çetintaş vd. (2020), farklı SO_2 konsantrasyonlarının taş yüzeylerinde oluşturduğu mikroyapısal değişiklikleri SEM görüntüleri ile destekleyerek incelemiştir. Akbulut (2022) ise, mermer, kireçtaşı ve granit gibi çeşitli doğal taş türlerinin SO_2 etkisi altındaki yüzey özelliklerini karşılaştırmıştır.

Böke ve Gauri (2003) ve Gomes vd. (2018) gibi çalışmalar, doğaltaşların yüzeyinde kimyasal temizlik işlemlerinin ve koruyucu önlemlerin etkilerini araştırmıştır. Böke ve Gauri (2003), belirli yüzey aktif maddelerin SO_2 'ye karşı mermer yüzeyini nasıl koruyabileceğini incelemiştir, Gomes vd. (2018) ise grafiti temizliğinin SO_2 etkisi altındaki granit yüzeylerinde nasıl zorlaştığını göstermiştir.

Ceylan vd. (2020) ve Liu vd. (2021) tarafından yapılan çalışmalar, farklı temizlik kimyasallarının ve SO₂ yaşlanması doğaltaş yüzeylerinde oluşturduğu pürüzlülük ve parlaklık değişimlerine odaklanmıştır. Ceylan vd. (2020), asidik kimyasalların mermer yüzeylerinde ciddi bozulmalara neden olduğunu belirtirken, Liu vd. (2021) ise SO₂ buharının doğaltaşların yüzey pürüzlülüğünde ve renk değişikliklerinde önemli rol oynadığını ortaya koymuştur.

Spiker vd. (1995) ve Benavente vd. (2003) gibi çalışmalar, nem ve yüzey pürüzlülüğünün SO₂ birikim hızına ve taş yüzeylerinde oluşturduğu mikroyapısal değişikliklere olan etkilerini incelemiştir. Spiker vd. (1995), artan bağıl nem ile birlikte SO₂ birikiminin taş yüzeylerinde hızla arttığını belirtirken, Benavente vd. (2003) ise asidik etkilerin yüzey pürüzlülüğünü ve renk değişimlerini nasıl etkilediğini göstermiştir.

Bu çalışma mevcut literatürün ötesine geçerek, doğaltaşların cilalanma süreçlerinin yüzey parlaklığı ve pürüzlülük üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde incelemeye odaklanmaktadır. Literatürdeki çalışmalar genellikle kimyasal etkiler ve koruyucu önlemler üzerine yoğunlaşırken, bu çalışma cilalama süreçlerinin mikroyapısal değişikliklere olan etkilerini karşılaştırmalı olarak analiz etmektedir. Bu bağlamda, doğaltaşların SO₂ etkisi sonrasında cilalanma performansının değerlendirilmesi ve bu süreçlerin optimize edilmesi, hem bilimsel bilgi birikimine katkı sağlayacak hem de endüstriyel uygulamalar için önemli veriler sunacaktır. Bu alanda gerçekleştirilen ve literatürde yer alan önemli çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Çetintaş vd. (2020) bazı doğal taşların SO₂ etkisi altındaki yaşlanma dirençlerini incelemiştir. Çalışmada, SO₂ konsantrasyonunun yüzey pürüzlülüğü, parlaklık ve renk değişimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, çözeltinin konsantrasyonu arttıkça tüm doğal taşların yüzey pürüzlülüğünde, parlaklığında ve renklerinde farklı seviyelerde değişiklikler olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleri, asit-kalsit etkileşimi sonrasında jips oluşumunu ve yüzey topografyasındaki değişiklikleri ortaya koymuştur. Granit örneklerinin diğer doğaltaş türlerine göre daha az yüzey değişikliği gösterdiği ifade edilmiştir.

Gomes vd. (2018) grafitlerin kimyasal temizleme etkinliğinin SO₂ yaşlanmasından nasıl etkilendiğini araştırmıştır. Granit yüzeylerde kırmızı, mavi, siyah ve gümüş renkli grafiti

boyaları kullanılarak yapılan deneylerde, yaşlandırılmış grafitlerin temizlenmesinin daha zor olduğu ve yüzey pürüzlülüğünde önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Potasyum hidroksit içeriğe sahip olan temizleyicilerin, temizleme işleminde daha etkili olduğu ifade edilmiştir. SO₂ ile yaşlandırmanın, grafitlerin kimyasal yapısını değiştirerek mineralojik fazların yüzeyde oluşmasına neden olmuştur.

Ceylan vd. (2020) çeşitli temizlik kimyasallarının Bilecik beji mermeri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Araştırmada, kimyasal türü, konsantrasyonu ve temas süresinin yüzey pürüzlülüğü, parlaklık ve renk değişimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, asidik kimyasalların (özellikle nitrik asit ve tuz ruhu) mermer yüzeyinde belirgin pürüzlülük artışı ve parlaklık kaybına neden olduğunu göstermiştir. Nötr ve bazik kimyasalların ise bu etkileri daha sınırlı düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Akbulut (2022) SO₂ buharına maruz bırakılan doğaltaşların yüzey özelliklerini araştırmıştır. Mermer, kireçtaşı, granit ve siyenit örnekleri üzerinde yapılan çalışmada, SO₂ buharına maruz kalmanın yüzey parlaklığı ve renginde belirgin değişikliklere neden olduğu, pürüzlülük değerlerinde ise anlamlı bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Özellikle mermer ve karbonat içeriği yüksek taşların SO₂ etkisinden daha fazla etkilendiği belirlenmiştir.

Böke ve Gauri (2003) belirli yüzey aktif maddelerin SO₂ saldırısına karşı mermeri nasıl koruduğunu araştırmıştır. Çalışmada, potasyum oksalat ve sodyum oleat çözeltileriyle yapılan işlemlerin, mermer yüzeyinde daha az reaktif kalsiyum oksalat ve kalsiyum oleat oluşturduğu bulunmuştur. Bu yüzey işlemleri, SO₂ maruziyetine karşı mermerin tepkime hızını önemli ölçüde azaltmış, ancak yağmurla temas eden yüzeylerde uzun vadeli koruma sağlayamamıştır.

Spiker vd. (1995) SO₂ kuru birikiminin nem ve yüzey değişkenlerinin etkilerini araştırmıştır. Salem kalkeri ve Shelburne mermeri üzerinde yapılan deneyler, artan bağıl nem ile birlikte SO₂ birikiminin kalker için hızla arttığını, mermerde ise daha düşük oranda bir artış gösterdiğini ortaya koymuştur. Yüzey nemi, taşın gözenekliliği ve yüzey pürüzlülüğü, SO₂ birikim oranını belirleyen önemli faktörlerdir.

Benavente vd. (2003) bazı İspanyol yapı taşlarının yüzey pürüzlülüğünün renk değişimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmada, asit maruziyeti ve cilalama süreçlerinin

yüzey pürüzlülüğü ve renk değişimleri üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, kırmızı ve siyah renkli kireçtaşlarında toplam renk değişimlerinin özellikle pürüzlülük değişikliklerinden etkilendiğini göstermiştir. Asidik saldırı, taşın yüzey pürüzlülüğünü artırarak beyazlık (L^*) ve kromada (C^*) belirgin değişikliklere neden olmuştur.

Cobourn vd. (1993) mermer ve dolomit yüzeylerindeki SO_2 birikim hızını laboratuvar ortamında ölçmüştür. Çalışmada, SO_2 'nin mermer üzerindeki birikim hızının zamanla azaldığı, dolomitik doğaltaşların üzerindeki birikim hızının ise artış gösterdiği bulunmuştur. Kimyasal analizler, SO_2 'nin mermer yüzeylerinde jips ve dolomit doğaltaşların yüzeylerinde jips ve epsomit oluşturduğunu göstermiştir. Yüzeyde yoğunlaşmış nemin bulunması, birikim hızını önemli ölçüde artırmıştır.

Liu vd. (2021): Bu çalışma, altı farklı doğaltaş türünde (mermer, traverten, granit) SO_2 yaşlanmasının yüzey pürüzlülüğü, parlaklık ve renk üzerindeki etkilerini incelemiştir. Deneyler, farklı SO_2 konsantrasyonlarında yürütülmüş ve sonuçlar SEM görüntüleriyle desteklenmiştir. Çalışma, SO_2 buharının yüzey pürüzlülüğünde önemli bir değişiklik yapmadığını, ancak bazı örneklerde parlaklık ve renk değişikliklerine yol açtığını göstermiştir.

Öcal ve Dal (2012): Bu kitapta, doğaltaşların farklı atmosferik koşullara maruz kalması sonucu oluşan bozunma süreçleri ele alınmıştır. SO_2 buharının, kayaç yüzeyinde kalsiyum sülfat oluşumuna yol açarak pürüzlülük ve renk değişikliklerine neden olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, doğaltaşın yapısal özelliklerinin ve çevresel etmenlerin bozunma hızını etkilediği vurgulanmıştır.

Gauri ve Gwinn (1982-83) mermer ve kireçtaşı örneklerinin SO_2 buharına maruz kalma sürecinde, taneli yapının ve nem oranının reaksiyon hızını nasıl etkilediğini incelemiştir. Sonuçlar, mermerin kireçtaşına kıyasla SO_2 ile daha az reaktivite gösterdiğini ve bunun nedeninin mermerin daha az gözenekliliği olduğu bulunmuştur.

Skoulidikis ve Papakonstantinou-Ziotis SO_2 buharının etkisi altında mermer yüzeyinde jips oluşumunu ve bunun yüzey pürüzlülüğü ile renk değişimlerine yol açtığını göstermiştir. Jips tabakası kalınlaştıkça, reaksiyon hızı azalmış ve bu durum, jipsin ek bir difüzyon direnci yaratmasına bağlanmıştır. Liu vd. (2021) doğaltaşların SO_2 maruziyetine karşı yüzey pürüzlülüğü ve yaşlanma etkilerini inceledi. SO_2 'nin doğaltaş yüzeyinde

kalsiyum sülfat oluşumuna neden olduğunu ve bu sülfatın zamanla yüzey pürüzlülüğünü artırdığını belirttiler. Nemli ortamlarda bu etkilerin daha belirgin olduğunu ve yüzeyin daha fazla bozulduğunu buldular.

Zhang vd. (2023) Yungang Grottoes'teki kumtaşının SO₂ gazına maruz kalması üzerine yaptığı araştırmada, numunelerin yüzeylerinde renk değişimleri ve kütle artışları gözlemlemişlerdir. Yüksek bağıl nem ve sıcaklık dalgalanmalarının karbonatların çözünmesini ve feldispatların hidrolizini hızlandırdığı bulunmuştur. Testlerin sonunda, numunelerde yeni oluşan alçı izleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, SO₂'nin kumtaşının bozulma mekanizmalarını anlamada önemli bir etken olduğunu göstermektedir.

Liu vd. (2022) SO₂'nin doğaltaşların pürüzlülük değişimleri ve yaşlanmaları üzerindeki etkilerini modelleyerek, SO₂'nin doğaltaş yüzeylerine nüfuz etme sürecini araştırmışlardır. Sonuçlar, SO₂'nin doğaltaşın yüzeyinde ve iç kısmında önemli ölçüde sülfat birikimine neden olduğunu göstermektedir. Bu süreç, taşın yüzeyinde yeni mineral oluşumlarına ve mikroyapısal değişikliklere yol açmıştır.

Rosso (2016): asit yağmurlarının Bianco Mermeri ve Statuario Mermeri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Farklı asit ortamlarında (sülfürik asit, nitrik asit ve karışım) 7 gün maruz bırakılan numunelerde, parlaklık, pürüzlülük ve renk değişimleri analiz edilmiştir. Nitrik asit ortamında kararma gözlenirken, BC mermeri S mermerine göre daha fazla renk değişimine uğramıştır. Sonuçlar, asit yağmurlarının mermerlerin yüzey özelliklerini belirgin şekilde etkilediğini göstermiştir.

Ausset vd. (2000) kireç taşında SO₂ ve nemin etkilerini araştırmış ve sülfatlı siyah kabukların oluşumunu gözlemlemiştir. Bu çalışma, Jaumont kireç taşı üzerinde sülfatlı siyah kabukların erken aşamalarını tanımlamıştır. Deneysel koşullar altında SO₂, nem ve karbonlu kül partiküllerinin etkileşimiyle yüzeyde jips kristalleri oluşumu gözlenmiştir. Bu süreç, taş yüzeyinde pürüzlülük artışına ve partiküllerin taş yüzeyine tutunmasına neden olmuştur.

Tecer (1999) Sivas'taki tarihi yapı taşlarının sülfürik asit etkisiyle malzeme kaybı ve yüzey korozyonunu incelemiştir. Çalışmada, sülfürik asit ile yıkanan örneklerde malzeme kaybı %1-4 olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik korozyon süresi sonunda kristal sınırlarının

koroziona uğradığı, gözeneklerin derinleşip genişlediği gözlenmiştir. Sonuçlar, atmosferdeki kirlilik ve yüksek nemin tarihi yapılar üzerindeki olumsuz etkilerini göstermektedir .

Liu vd. (2021) mermer örneklerinde SO₂ ve nem etkilerini incelemiş ve kimyasal bozulma süreçlerini araştırmıştır. Çalışmada, SO₂ ve yüksek bağıl nemin varlığında mermer yüzeyinde jips oluşumu ve yüzey pürüzlülüğünde artış gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar, SO₂'nin mermer yüzeyinde hızla çözünerek kalsiyum sülfat oluşturduğunu ve bu sürecin yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde artırdığını ortaya koymuştur .

Çelik vd. (2021) İscehisar andezitlerinin atmosferik SO₂ etkilerine maruz kalması sonucu fiziksel ve kimyasal değişimleri laboratuvar deneyleri ile incelenmiştir. SEM analizleri kullanılarak, SO₂'nin andezit yüzeylerinde Na₂SO₄ ve CaSO₄ minerallerinin oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir. SO₂ etkisine maruz kalan andezit örneklerinde ortalama %0,1246 ağırlık kaybı gerçekleştiği belirlenmiştir. Su itici maddelerin bu ağırlık kaybı üzerinde olumlu bir etkisi olduğu saptanmıştır.

Çelik vd. (2019) andezit kayacının, SO₂ gazlarına maruz kalmasının etkileri araştırılmıştır. Nemli ortamlarda SO₂'ye maruz kalan andezitlerin kütlelerinde %0,438 ile %0,28 arasında azalma olduğu tespit edilmiştir. SO₂'nin andezit yüzeylerinde minerallerin oluşumuna nasıl katkıda bulunduğu SEM ile incelenmiş ve andezitlerin SO₂'ye karşı dayanıklılığının yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Del Monte ve Sabbioni (1986) Reggio Emilia Katedrali'nin mermer ve kireçtaşı yüzeylerindeki değişiklikleri incelemişlerdir. Atmosfer kirliliğinin, özellikle SO₂ kaynaklı sülfatlaşma (kalsit'ten jips'e dönüşüm), yüzeylerde en baskın zarar türü olarak belirlenmiştir. Alçıtaşının (jips) yoğunluğunun ve biyolojik etmenlerle (yosun ve likenler) etkileşiminin, yüzey pürüzlülüğünde azalmaya ve yüzeydeki granüllerin ayrılmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, doğaltaş yüzeylerin yapısında ve pürüzlülüğünde önemli değişimlere yol açmaktadır.

Dionísio ve Ribeiro (2013) kültürel miras doğaltaşlarında alkid spreylelerin neden olduğu zararları değerlendirmiştir. Lioz kireçtaşı ve Branco mermer örnekleri üzerinde yapılan yapay graffiti testleri, doğaltaşların su buharı geçirgenliğini ve yüzey pürüzlülüğünü

önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Graffiti uygulaması, doğaltaş yüzeylerin detaylarını kaplayarak pürüzlülüğü azaltmış ve yüzey dokusunu düzleştirmiştir. Bu değişiklikler, doğaltaşların estetik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir

Çelik vd. (2019) Döğer tüfü'nün SO₂ etkisine maruz kalmasının etkileri araştırılmıştır. Nemli ortamda yapılan deneylerde, SO₂'nin tüf örneklerinin yüzeyinde sülfat mineralleri oluşturduğu ve kütle kaybına neden olduğu gözlemlenmiştir. Koruyucu kimyasal maddelerin kullanılması, bu etkileri önemli ölçüde azaltmıştır.

Del Monte ve Sabbioni (1987) tarihi binalar ve anıtlar üzerinde kalsiyum oksalatların (whewellite ve weddellite) nasıl oluştuğunu incelemişlerdir. Mikroorganizmaların, özellikle likenlerin, kalsiyum karbonatı oksalik asit ile tepkimeye sokarak kalsiyum oksalat oluşturduğu bulunmuştur. Bu tepkimenin atmosferik kirlilikten dolayı azaldığı ve sadece eski dönemlere ait birikintiler olarak kaldığı belirtilmiştir.

Lipfert (1989) farklı malzemelere SO₂'in kuru çökeltme hızlarını teorik bir model bağlamında sunmuştur. Kuru çökeltme hızı, atmosferik özellikler tarafından kontrol edilen aerodinamik direnç ve yüzeyin kimyası ile nem tabakasının özellikleri tarafından kontrol edilen yüzey direnci olmak üzere iki direnci içerir. SO₂'nin çözünürlüğü pH'ya duyarlı olduğu için, nem tabakasının korozyon ürünleri ile tamponlanması, SO₂ çökeltisinin devam etmesi için esastır. Yüzey direnci arttığında, SO₂ çökeltmesi yavaşlar veya durur. Çalışma, yüzey duyarlılığını ve SO₂'ye karşı kuru çökeltme hızını bağdaştırmaktadır. SO₂, duyarlı yüzeylerde daha kolay çökeltir ve bu, malzemelerin SO₂'ye duyarlılığını sıralamak için bir temel oluşturur.

Katsanos vd. (1999) kültürel ve sanatsal değere sahip yüzeylerde gazlı kirleticilerin çökeltmesinin korozyon etkilerini incelemişlerdir. SO₂'nin mermer üzerindeki kuru çökeltme hızları hesaplanmış ve kapalı ortamların mermer üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İç mekânda yapılan ölçümler, nitrik asit ve diğer agresif türlerin yüksek seviyelerde olduğunu göstermiştir. Ayrıca, SO₂'nin sanatsal yüzeylere zarar verme potansiyeli, kapalı alanların özelliklerine göre değerlendirilmiştir.

Meierding (1993) tarihi doğaltaş yüzeylerindeki aşınma oranlarını tahmin etmek için bir yöntem geliştirmiştir. Mezar taşları üzerindeki tarihli yazıtların görsel açıklığı, çeşitli

klematik koşullarda Vermont mermeri üzerinde ölçülen yüzey gerilemeleri ile yakından ilişkilendirilmiştir. Özellikle, SO₂'nin artan asit yağmuru raporlarına rağmen Providence, RI ve Richmond, VA'da yatay zemin düzeyindeki mermer plakelerin sabit oranlarda çözüldüğü tespit edilmiştir. Yüzey gerileme oranları, yazıtların görsel açıklık durumlarına göre hesaplanmıştır.

Ocak (2007) tarihi binaların ve anıtların yapıldığı mermer yüzeylerin hava kirliliği etkilerinden korunması için biyolojik olarak parçalanabilir polimerler kullanılarak yüzey kaplama yöntemlerini araştırmıştır. Çalışma, SO₂'nin mermer yüzeyler üzerindeki zararlı etkilerini yavaşlatma potansiyeli olan zein, kitosan, polihidroksibütirat (PHB) ve polilaktik asit (PLA) gibi biyobazlı polimerleri incelemiştir. Polimer kaplı ve kaplanmamış mermer örnekleri laboratuvar koşullarında SO₂'ye maruz bırakılarak, SO₂ ile kalsit arasındaki reaksiyonların boyutları ve oranları FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Rodríguez-Navarro ve Sebastian (1996) tarihi yapı doğaltaşlarından olan kalkerin (kalsit) SO₂ ile sülfatlaşma süreci ve motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazlarındaki partiküllerin bu süreç üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Araştırma, Granada Katedrali gibi tarihi yapıların kalker kayaçlarında, özellikle araç egzozlarından kaynaklanan karbon ve metal zengini partiküllerin, atmosferik SO₂'nin kalsit kökenli kayaçların üzerinde sülfat olarak tutulmasını hızlandırdığını göstermiştir. Bu partiküller, kalsit üzerinde siyah kabukların (jips olarak da bilinir) oluşumuna katkıda bulunarak taşların yüzeylerinin bozulmasına neden olmuştur.

Rodríguez-Navarro vd. (2004) mermer üzerinde lazer temizleme işlemlerinin mikroyapısal zararları üzerine odaklanmıştır. Nd:YAG lazer kullanılarak yapılan temizleme işlemlerinde, mermerin mikroyapısı ve tahıl boyutu gibi özelliklerinin lazerle indüklenen hasar üzerinde belirleyici rol oynadığı bulunmuştur. İnce taneli mermerlerin, kaba tanelilere göre daha fazla hasar gördüğü ve lazer ışınının kalsit kristallerindeki kusurları azaltarak "kristalit boyutunu" artırdığı gözlemlenmiştir. Bu işlemler, mermerin yüzey pürüzlülüğünün artmasına ve dolayısıyla malzemenin daha hızlı bozulmasına yol açmaktadır.

Çelik ve Sert (2020) İscehisar andezitinin yapay hızlandırılmış yaşlanma testleri sonucu gözenek boyutu dağılımındaki değişiklikler değerlendirilmiştir. SO₂ etkisi altında yapılan

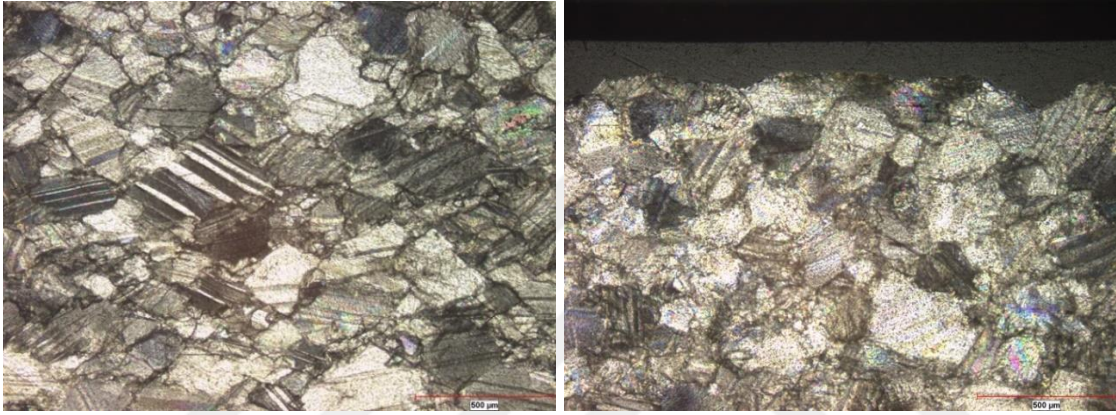
testler, özellikle nemli ortamda, andezitin gözeneklerindeki değişiklikleri ve yapısal bozulmaları incelenmiştir. Bulgular, SO₂'nin andezit üzerinde çözünmüş tuzların kristalize olmasına neden olarak gözenek boyutlarında azalmaya ve yapısal zayıflamalara yol açtığını göstermiştir. Ayrıca, yapılan testler sonucunda andezitin gözenek boyutu dağılımındaki değişiklikler detaylı olarak analiz edilmiş ve andezitin kültürel miras yapı taşları olarak kullanımında dikkate alınması gereken önemli bulgular elde edilmiştir.



3. METERYAL ve METOT

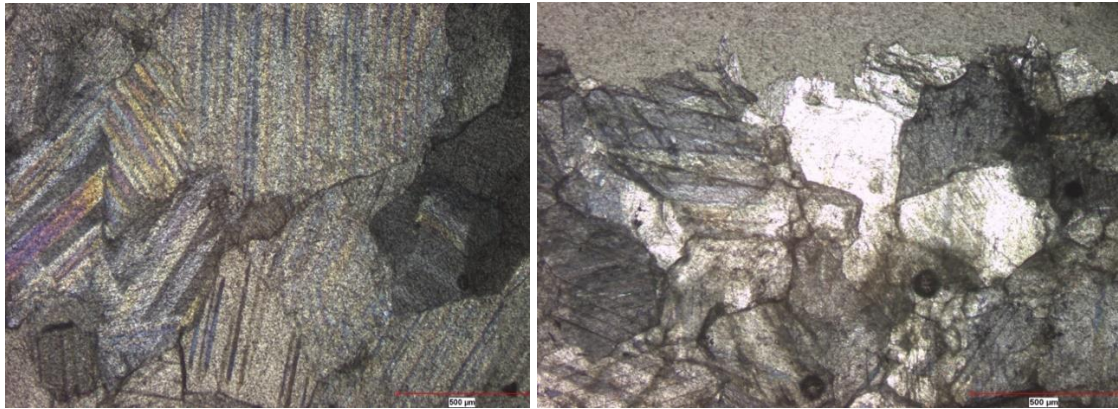
3.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda 3 adet karbonat kökenli doğaltaş kullanılmıştır. Doğaltaş seçiminde doğaltaşların kristal boyutları ve kimyasal içeriği göz önünde bulunduruldu. Deneyselerde kullanılan doğaltaşların kimyasal içeriği (Çizelge 3.1) ve polarizan mikroskop görüntüleri aşağıda (Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3) verilmiştir.



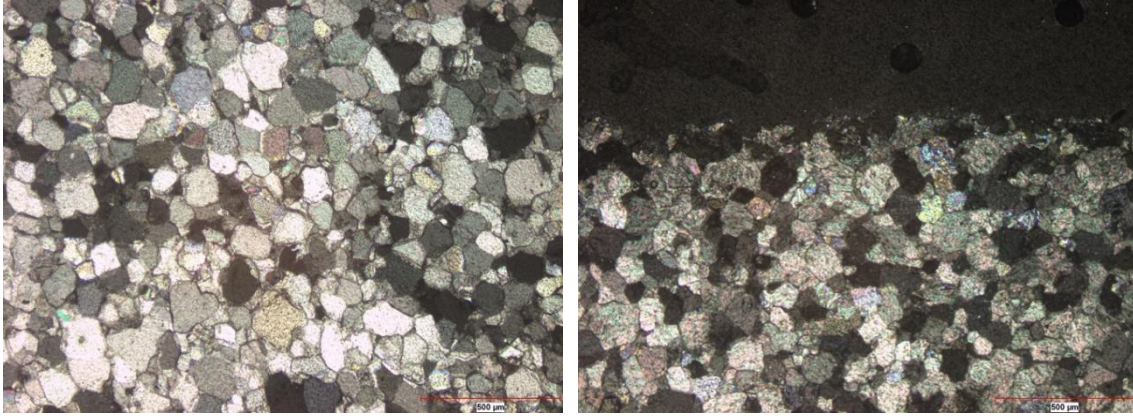
Şekil 3.1 N1 numunesine ait polarizan mikroskop görüntüsü.

N1 mermer numunesinin petrografik olarak minimum 96,1 µm, maksimum 524,6 µm ve ortalama 264,7 µm tane boyutunda kalsit minerallerinden oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 3.2 N2 numunesine ait polarizan mikroskop görüntüsü.

N2 mermer numunesinin petrografik olarak minimum 142,8 µm, maksimum 902,6 µm ve ortalama 488,5 µm tane boyutunda kalsit minerallerinden oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 3.3 N3 numunesine ait polarizan mikroskop görüntüsü.

N3 dolomitik mermer numunesinin petrografik olarak minimum 17,9 μm , maksimum 188,6 μm ve ortalama 90,1 μm tane boyutunda dolomit minerallerinden oluştuğu saptanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan doğaltaşların petrografik tanımlaması Akredite Doğaltaş Analiz Laboratuvarında (DAL) TS EN 12407 standartlarında petrografik tanımlaması yapılmış ve bu doğaltaşlarda dolomit ile kalsit minerallerinin varlığı kanıtlanmıştır. Doğaltaşlara ait XRF analizi ile petrografik tanımlamanın birbiri ile uyumlu olduğu saptanmıştır.

Çizelge 3.1 Numunelere ait Kimyasal Analiz (XRF) sonuçları.

İçerik (%)	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	L.O.
N1	54,59	0,67	0,37	0,42	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03	0,1	43,70
N2	55,40	0,45	0,04	0,07	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	43,98
N3	41,81	11,86	0,04	0,07	0,01	0,01	0,02	-	-	-	46,18

3.2 Metot

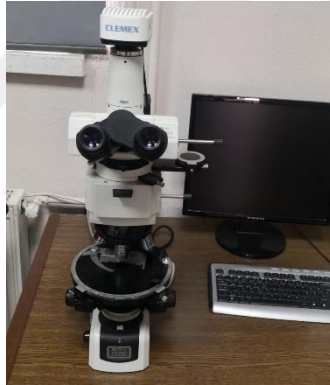
3.2.1 Kimyasal (XRF) Analiz

Deneylerde kullanılan numunelerin kimyasal içeriklerini belirlemek amacıyla TS EN 15309 standardı esas alınarak numune işlemi hazırlanıp Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğal Taş Analiz Laboratuvarında bulunan Rigaku ZSX Primus 2 marka bir XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) cihazı (Şekil 3.4) ile analiz yapılmıştır.



Şekil 3.4 XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) cihazı.

Kimyasal analiz için numuneler ilk olarak kırıcı yardımıyla boyut küçültme işlemi uygulandı daha sonra numuneler havanlı öğütücü kullanılarak kimyasal analizde kullanılacak bütün numuneler 100μ altına öğütülmüştür. Öğütülen numuneler doğru ölçüm alınmak amacıyla hidrolik pres kullanılarak 30 mm çapındaki plastik halkalar kullanılarak yüzeyi düzgün ve pürüzsüz tabletler hazırlanmıştır.



Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan polarizan mikroskop.

3.2.2 Petrografik Tanımlama

Kayaçların mineralojik ve petrografik analizleri TS EN 12407 standardına göre Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğal taş Analiz Laboratuvarında yapılmıştır. Asitle yaşlandırma işlemi öncesi petrografik yapısını belirlemek, deney sonrası ise kristal yapısındaki değişiklikleri belirlemek amacıyla yapılmıştır. Polarizan mikroskop (Şekil 3.4) altında inceleme yapılmadan önce numuneler sonsuz elmas testeresi ile kesilerek yüzeyleri pürüzsüz hale zımpara kullanılarak getirilmiştir (Şekil 3.5). Deney sonrası numunelere ise yüzey parlatma işlemi yapılmamıştır. Lamel için uygun hale getirilen numuneler 4/1 oranında karıştırılan epoksi/sertleştirici ile lamele yapıştırılmıştır. Epoksi kuruduktan

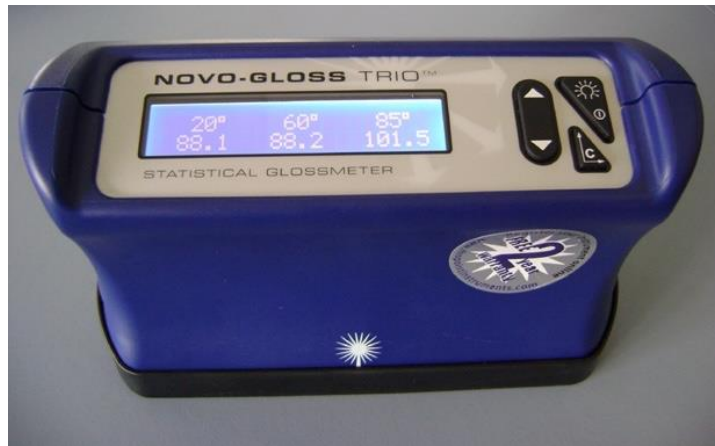
sonra kesme cihazı ile önce kaba kesme ardından inceltme yapılarak mikroskopta incelenecek kalınlığa getirilmiştir (yaklaşık 5 μ m'a kadar).



Şekil 3.6 İnce kesit hazırlama cihazı.

3.2.3 Parlaklık Tayini

Yüzey işlemi uygulanmış doğal taş numunelerinin parlaklık (yüzey yansıtıcılığı) ölçümleri yaşlandırma testleri öncesi ve sonrasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında Novo – Gloss Marka Trio model cihazla (Şekil 3.6) 60⁰'lik ölçüm açısı ile ölçümler yapılmıştır. Bu cihaz belirlenen açı ile belirli şiddetteki ışığı malzeme yüzeyine göndererek ışığın yansıyan kısmını ölçme prensibiyle çalışmaktadır. Numunelerin yüzeyinde meydana gelen tahribatların parlaklığa etkisini belirlemek amacıyla, numune yüzeylerinde deneyler öncesi ve sonrası parlaklık ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.7 Deneylerde kullanılan parlaklık ölçüm cihazı.

Çizelge 3.2 Uluslararası parlaklık standartları.

Uygulama	20°	60°	85°	45°	75°
	Kaplamlar, plastikler ve ilgili malzemeler			Seramik, Film	Kâğıt, Sentetik
ASTM 523	√	√	√		
TS EN ISO 2813	√	√	√		
DIN 67530	√	√	√		
ASTM D 2457	√	√		√	√
JIS Z 8741	√	√	√	√	√
TAPPI T 480					√
ASTM C 346				√	

Çizelge 3.2’deki dünya genelindeki işletmelerin ve müşterilerin kabul ettiği uluslararası standartlar çerçevesinde en sık kullanılan malzemeler için uygulanan yöntemler belirtilmiştir (İnternet Kaynak 2’den modifiye edilmiştir). Doğal taşların yüzeyleri genellikle 60°’lik açı ile ölçülmektedir. Kavramsal olarak parlaklık değerlerinin isimlendirilmelerinde kullanılan mat, yarı mat, parlak, çok parlak gibi terimler üzerinde dünya çapında varılmış bir mutabakat bulunmamaktadır. Bu nedenle karşılıklı yanlış anlaşılmanın önüne geçilebilmesi için Amerika ve Avrupada çerçevesi çizilmiş endüstriyel standartlar bulunmaktadır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.3 Parlaklık Sınıflandırması.

60°’ de Ölçülen Parlaklık Değeri (Gloss)	Parlaklık Sınıfı
En fazla 5 GU	Geleneksel mat
En fazla 10 GU	Kadifemsi
10 – 20 GU	Yumurta kabuğu
20 – 35 GU	İpek – Mat
35 – 70 GU	Yarı Parlak
70 – 85 GU	Parlak
85 GU’ dan fazla	Çok parlak

3.2.4 Pürüzlülük Tayini

Doğal taşların pürüzlülük ölçümleri TS 6956 EN ISO 4287 standardı esas alınarak yapılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında PHYNIX marka Manuel TR 200 model cihazla (Şekil 3.7) ile yapılmıştır. Numune yüzeylerinde

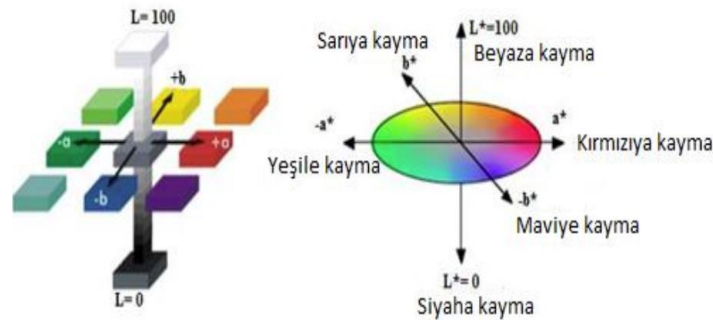
SO₂ ve HNO₃ yıpranmasına karşı direncin tayini testleri öncesi ve sonrası numune yüzeylerinde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla yapılmıştır. Ölçümler pürüzlülük cihazı üzerindeki elmas uçlu iğne ile yüzeydeki bir düzlem boyunca hareket ettirilirken yüzeyde var olan pürüzlerin içerisine girip çıkmakta, meydana gelen titreşimler 100.000 kata kadar büyütürken yüzeyin pürüzlülük profili mikron düzeyinde ölçülebilmektedir.



Şekil 3.8 Pürüzlülük ölçümlerinde kullanılan PHYNIX marka Manuel TR 200 model pürüzlülük cihazı.

3.2.5 Renk Tayini

Numunelerin renk tayini ölçümleri ASTM D2244 (2017) standardına göre yapılmış olup, PCE-XXM 20 marka renk ölçüm cihazı (Şekil 3.9) kullanılarak KYM (kırmızı, yeşil, mavi) değerleri okutulmuştur. Cihaz ölçüm yapmadan önce üzerinde bulunan kalibrasyon plakası ile kalibre edilmiştir. Ölçümler öncesi kalibrasyon işlemi, her 1 saatte veya ortam sıcaklığı $\pm 5^{\circ}\text{C}$ değiştiğinde tekrarlanmıştır.



Şekil 3.9 Doğal taş numunelerinin renk analizinde kullanılan ve CIE Lab. renk uzayı.

Yüzeylerdeki renk değişimi renk uzayı sisteminde ifade edilmektedir. Bu sistemde L, beyazdan (L=100) siyaha (L=0) kadar değişen bir rengin koyuluğu veya açıklığını ifade

ederken, a ise yeşilden (-a) kırmızıya (+a), b, maviden (-b) sarıya (+b) kadar değişen başka bir ölçeği ifade etmektedir. Renk farkı (ΔE) renklerin algılama şekline göre sınıflandırmaktadır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Renk farkı değer aralıklarının standart ifade biçimleri.

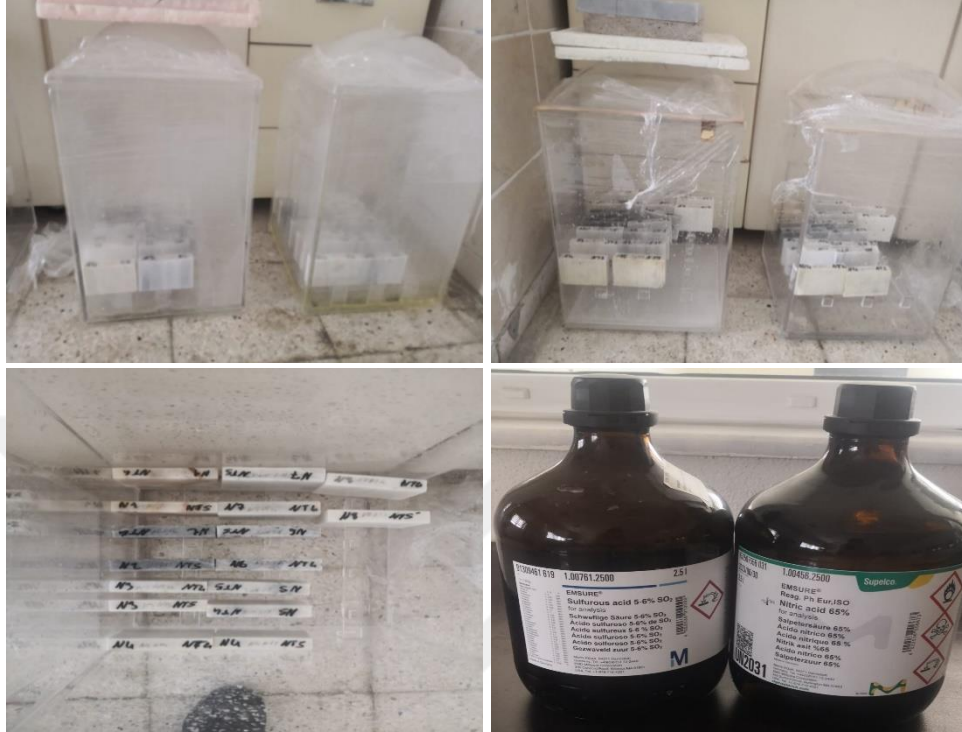
Renk farkı (ΔE)	Standart Algı	Sınıf
≤ 1	İnsan gözüyle algılanamaz	A1
1 – 2	Yakın gözlem yoluyla algılanabilir	A2
2 – 10	Bir bakışta algılanabilir	A3
10 – 49	Renkler zıttan daha benzer	A4
49 – 100	Renkler tam tersi	A5

3.2.6 Nemli Ortamda SO₂ Yıpratmasına Direncin Tayini

Fosil yakıtların çeşitli amaçlarla tüketilmesi sonucu kükürt dioksit ve partiküler maddeler dünyanın her yerinde hava kirliliğine neden olmaktadır. Fosil yakıtlardan açığa çıkan kükürt, hava ile reaksiyona girerek kükürt dioksiti oluşturur. Ortamda herhangi bir katalizör olmaması durumunda kükürt dioksit kükürt trioksite dönüşmektedir (Çelik vd., 2019).

Numunelerin SO₂ yıpratmasına direncinin tayinleri TS EN 13919 standardına göre yapılmıştır. Deneylerde her bir numuneden 6'şar adet 100x700x20 mm boyutlarında, yüzeyleri cilalanmış numuneler kullanılmıştır. Etüvde 70±5 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirilen örnekler kuru ağırlıkları alındıktan sonra, 24 saat 20±5 °C sıcaklıktaki su içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra sülfüroz ve nitrik asit kullanılarak iki farklı derişime sahip asidik ortam hazırlanmıştır. Sülfüroz asit kullanılarak; Çözelti A'da 150±10 ml deiyonize suya 500±10 ml sülfüroz asiti (H₂SO₃) ilave edilerek hazırlanırken, Çözelti B 500±10 ml deiyonize suya 150±10 ml sülfüroz asiti (H₂SO₃), Aynı standarta nitrik asit çözeltileri hazırlanarak deneylere başlanmıştır. 24 saat suda bekletilen örneklerin 3 adeti A çözeltisinin bulunduğu kaba, diğer 3 adeti B çözeltisinin bulunduğu kapta mesnetler üzerine yerleştirmiş ve kapağı kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır (Şekil 3.6). Örnekler 21 gün sonra kaptan alınıp, farklı derişimdeki diğer tür çözeltiliye konulmuştur (Çizelge 3.2). Deney sonrasında deney işlemi biten bütün numuneler deiyonize su ile yıkanmış ve yeniden sabit kütleye gelinceye kadar kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan

sonra tüm numuneler üzerinde parlaklık, pürüzlülük, renk, polarizan ve SEM incelemeleri yapılmıştır.



Şekil 3.10 Deney düzenekleri ve deneylerde kullanılan asitler.

Çizelge 3.5 Numunelerin kodları ve numunelere uygulanan işlemler.

Numune Kodu	Ortam İçeriği	Sonraki ortam içeriği
N1 NT 2	150 ml su 500 ml HNO ₃	150 ml su 500 ml SO ₂
N1 NT 3	150 ml su 500 ml HNO ₃	
N1 NT 4	500ml su 150 ml HNO ₃	500 ml su 150 ml SO ₂
N1 NT 6	500ml su 150 ml HNO ₃	
N1 S1	150 ml su 500 ml SO ₂	150 ml su 500 ml HNO ₃
N1 S3	150 ml su 500 ml SO ₂	
N1 S5	500 ml su 150 ml SO ₂	500ml su 150 ml HNO ₃
N1 S6	500 ml su 150 ml SO ₂	
N2 NT 1	150 ml su 500 ml HNO ₃	150 ml su 500 ml SO ₂
N2 NT 3	150 ml su 500 ml HNO ₃	
N2 NT 4	500ml su 150 ml HNO ₃	500 ml su 150 ml SO ₂
N2 NT 6	500ml su 150 ml HNO ₃	
N2 S1	150 ml su 500 ml SO ₂	

Çizelge 3.5 (Devamı) Numunelerin kodları ve numunelere uygulanan işlemler.

N2 S3	150 ml su 500 ml SO ₂	150 ml su 500 ml HNO ₃
N2 S5	500 ml su 150 ml SO ₂	500ml su 150 ml HNO ₃
N2 S6	500 ml su 150 ml SO ₂	
N3 NT 2	150 ml su 500 ml HNO ₃	150 ml su 500 ml SO ₂
N3 NT 3	150 ml su 500 ml HNO ₃	
N3 NT 5	500ml su 150 ml HNO ₃	500 ml su 150 ml SO ₂
N3 NT 6	500ml su 150 ml HNO ₃	
N3 S2	150 ml su 500 ml SO ₂	150 ml su 500 ml HNO ₃
N3 S3	150 ml su 500 ml SO ₂	
N3 S5	500 ml su 150 ml SO ₂	500ml su 150 ml HNO ₃
N3 S6	500 ml su 150 ml SO ₂	

3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deney öncesi ve sonrası numune yüzeylerinde meydana gelen değişimleri ve bozulmaları izah edebilmek için taramalı elektron mikroskobunda (LEO 1430 VP model) SEM fotoğrafları çekildi. SEM analizinden önce, numunelerin yüzeylerinde parçalar kırılarak yüzeyler işaretlenerek etkilenen yüzey üste gelecek şekilde karbon bant üzerine yapıştırılan parça numuneler, karbon ile yaklaşık olarak 2-3 nm kalınlığında kaplandı. Kaplanan numuneler cihaz içerisine yerleştirilerek W (Tungsten) filament ile çalışan SEM cihazı ile inceleme yapıldı (Şekil 3.7).



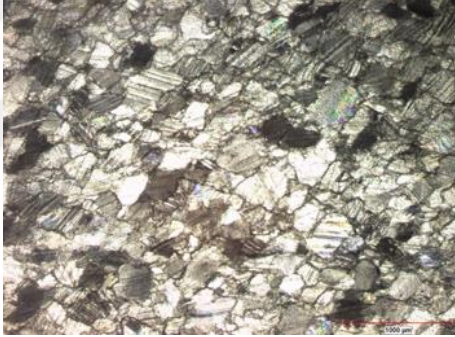
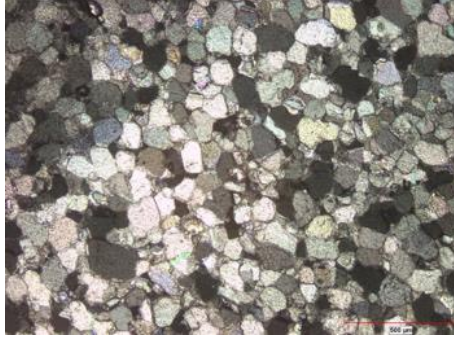
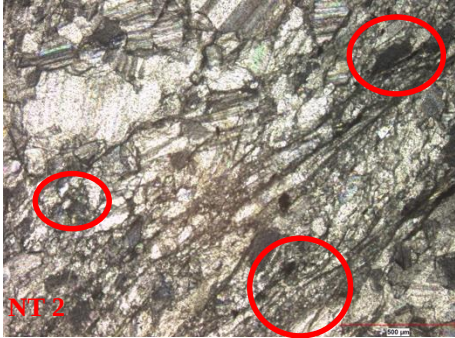
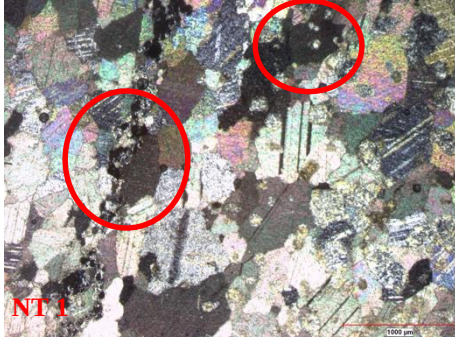
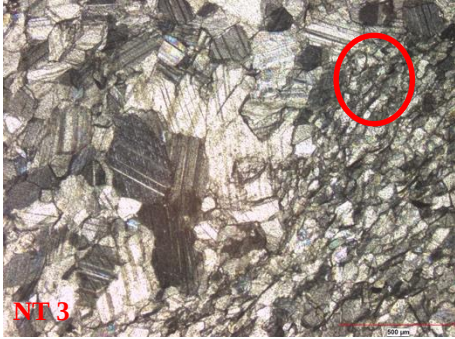
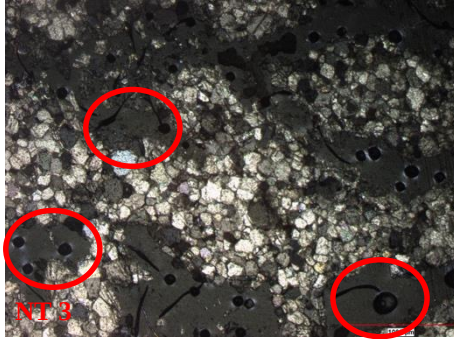
Şekil 3.11 Deneylerde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Petrografik Tanımlama Sonuçları

Yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası yüzeylerde oluşan değişimleri gözlemlemek amacıyla ince kesit incelemesi yapılmıştır. İnce kesit numuneleri hem yüzeyden hemde numunelerin asite maruz kalan kısımlarından ayrı ayrı kesit alındı. Kesitler hazırlanırken yüzeyde oluşan bozulmalar net bir şekilde anlaşılması için yüzeye herhangi bir işlem (aşındırma, parlatma vb.) uygulanmamıştır belirlenen bölgelerden kesme cihazı ile parçalar kesilerek lamellere yapıştırılmıştır. İnce kesitlerde yapılan incelemelerde N1 ve N2 numunesinin kalsit minerallerinden oluştuğu N3 numunesinin ise Dolomitik minerallerden oluştuğu belirlenmiştir. Analiz sonuçları XRF analizi ile uyumlu olduğu saptanmıştır. SO_2 'nin (kükürtdioksit) CaCO_3 (kalsiyum karbonat) ile reaksiyonu sonucunda, %33 hacim artışı ile CaSO_4 (kalsiyum sülfat)'a bu reaksiyonda, %115 hacim artışı ile $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jips/alçı taşı)'nı oluşturmaktadır. SO_2 , MgCO_3 (magnezyum karbonat) ile reaksiyona girdiğinde $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (magnezyum sülfat heptahidrat) oluşturarak %430 hacim artışı meydana gelmektedir (Şener, 2020). Derişik asit konsantrasyonunda dolomitik minerallerde daha fazla ayrışma olduğu bunun nedenin ise $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (magnezyum sülfat heptahidrat) oluştuğu ve bu oluşum sırasında mineral hacminde %430 artış meydana gelmesidir. Bunun dışında daha ince kristalli olan N1 numunesinde N2 numunesine göre daha fazla aşınma meydana gelmiştir. Bunun nedeni daha ince kristalli yapıya sahip olan N1 numunesinin yüzey alanının daha fazla olması söylemek mümkündür. Diğer yandan H_2SO_3 bileşiğine sahip ortamın HNO_3 ortamına göre dağaltaşlarda daha fazla ayrışmaya sebep olduğu incelenen kesitlerde belirlenmiştir (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1 Numune yüzeyinden alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.

	N1 Numunesi	N2 Numunesi	N3 Numunesi
Referans			
<u>Önce</u> 150 ml su 500 ml HNO ₃ ⁻			
<u>Sonra</u> 150 ml su 500 ml H ₂ SO ₃			
<u>Önce</u> 150 ml su 500 ml HNO ₃ ⁻			
<u>Sonra</u> -			

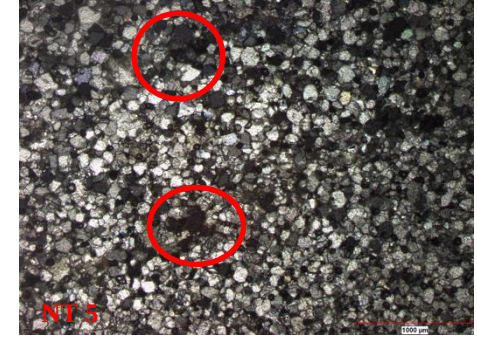
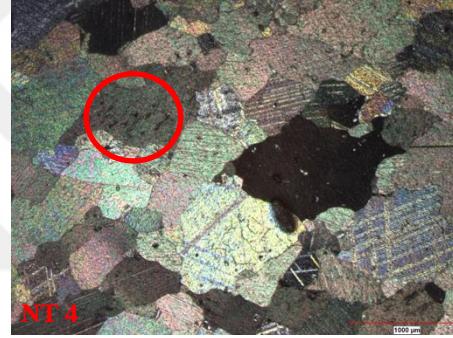
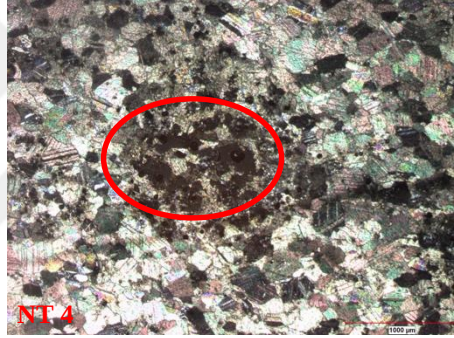
Çizelge 4.1 (Devam) Numune yüzeyinden alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.

Önce

500 ml su 150 ml HNO₃

Sonra

500 ml su 150 ml H₂SO₃



Önce

500 ml su 150 ml HNO₃

Sonra

-

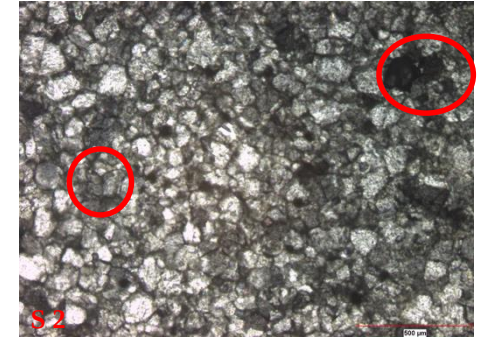


Önce

150 ml su 500 ml H₂SO₃

Sonra

150 ml su 500 ml HNO₃



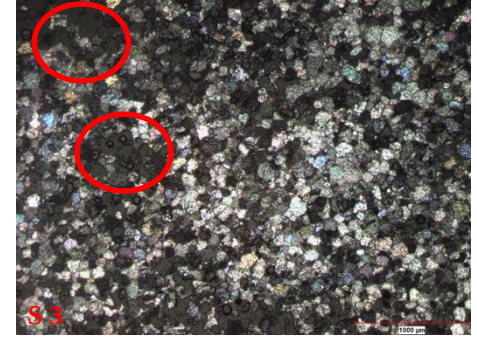
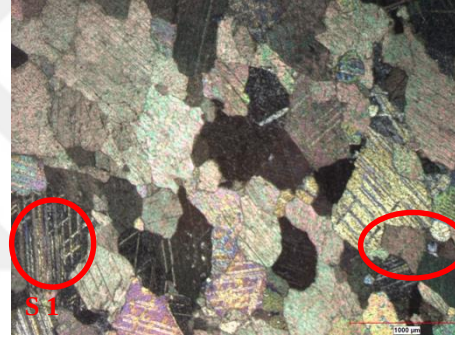
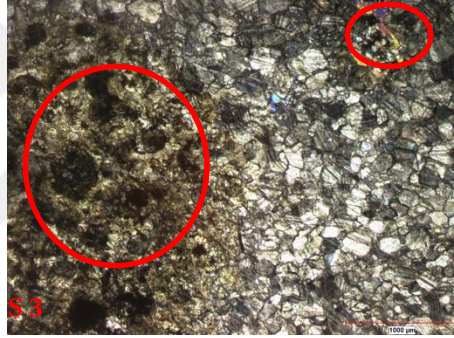
Çizelge 4.1 (Devam) Numune yüzeyinden alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.

Önce

150 ml su 500 ml H₂SO₃

Sonra

-

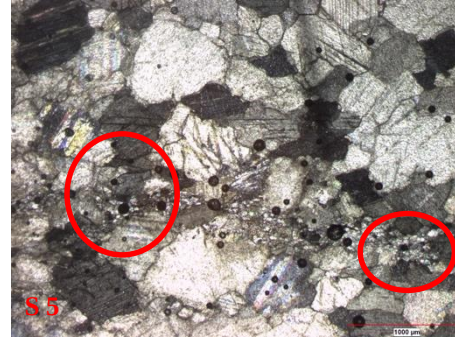


Önce

500 ml su 150 ml H₂SO₃

Sonra

500 ml su 150 ml HNO₃

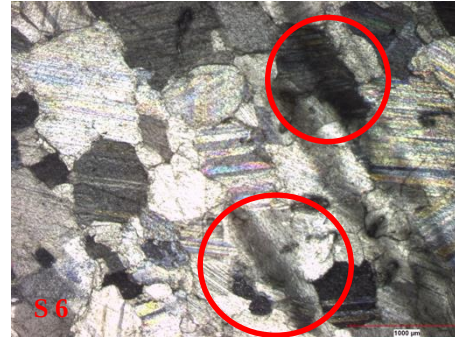
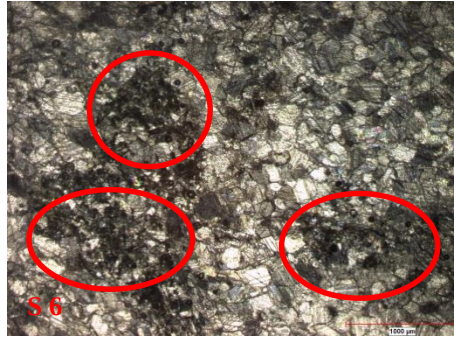


Önce

500 ml su 150 ml H₂SO₃

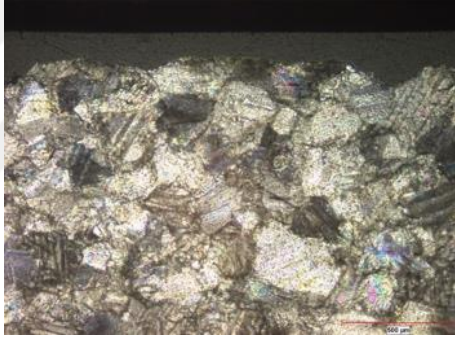
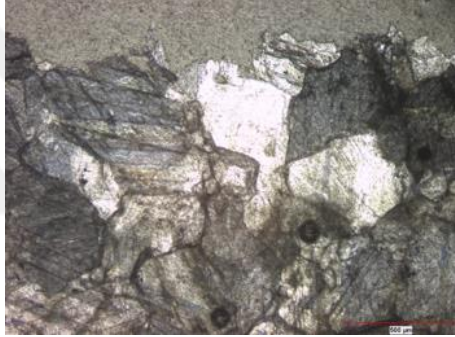
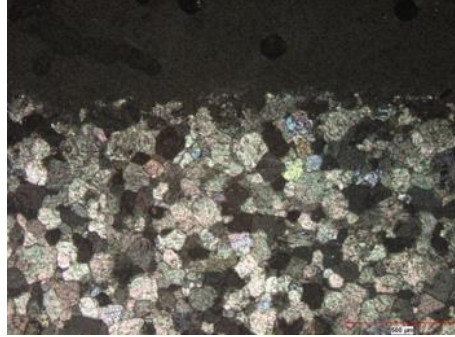
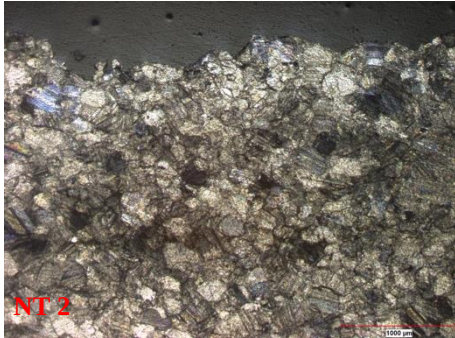
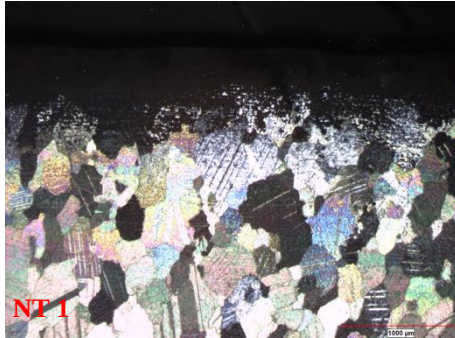
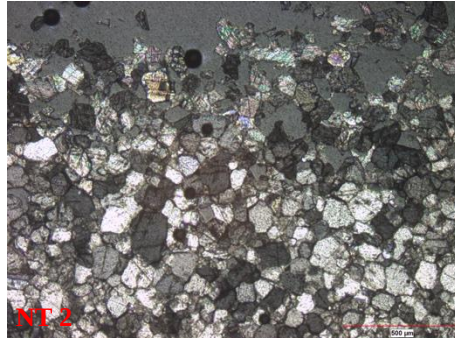
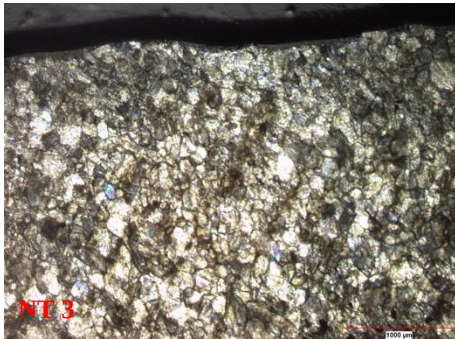
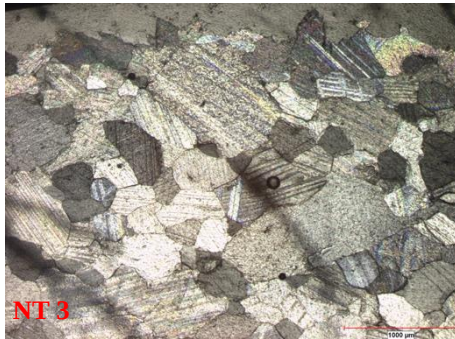
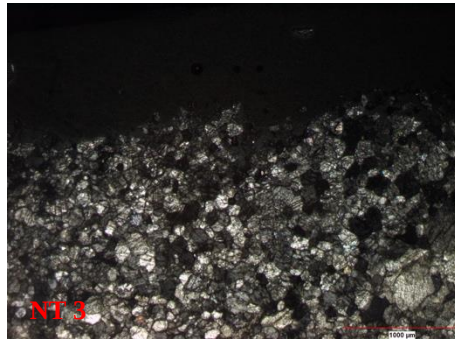
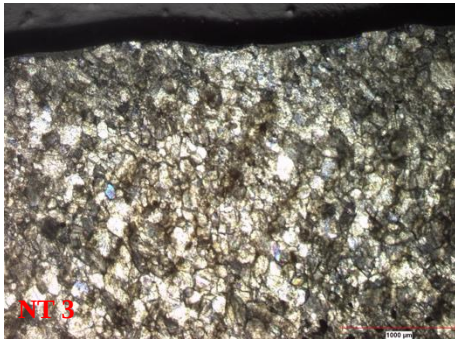
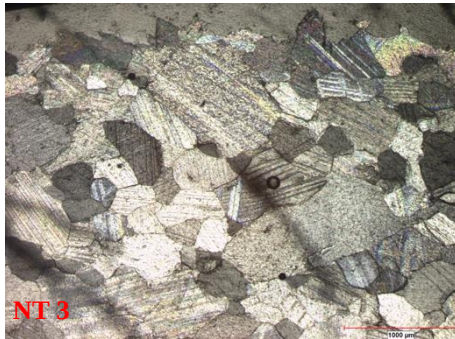
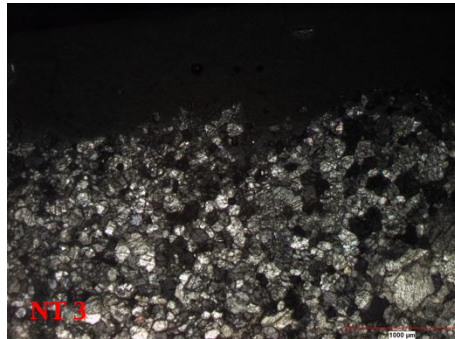
Sonra

-



○ Ayrışmaların olduğu bölgeler.

Çizelge 4.2 Numune kenarlarından alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.

	N1 Numunesi	N2 Numunesi	N3 Numunesi
Referans			
<u>Önce</u> 150 ml su 500 ml HNO ₃			
<u>Sonra</u> 150 ml su 500 ml H ₂ SO ₃			
<u>Önce</u> 150 ml su 500 ml HNO ₃			
<u>Sonra</u> -			

Çizelge 4.2 (Devam) Numune kenarlarından alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.

Önce

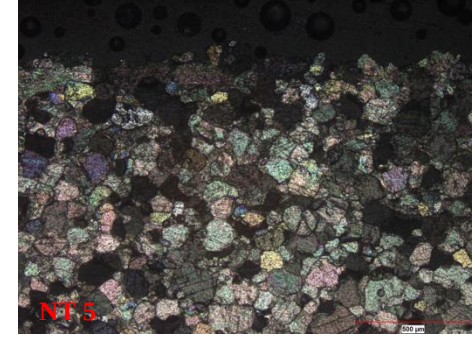
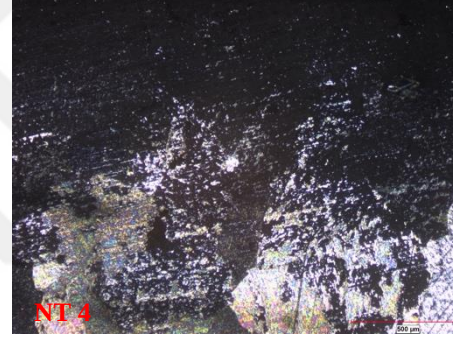
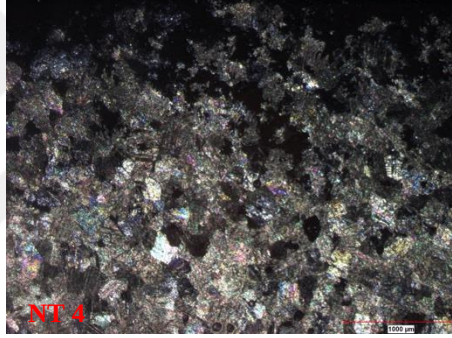
500 ml su 150 ml

HNO_3

Sonra

500 ml su 150 ml

H_2SO_3



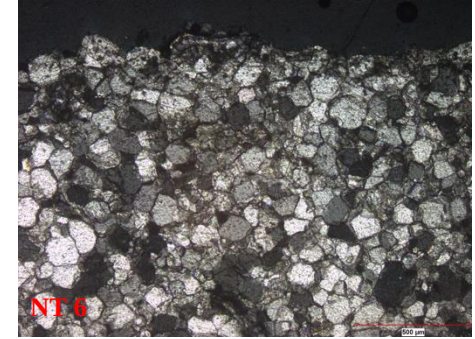
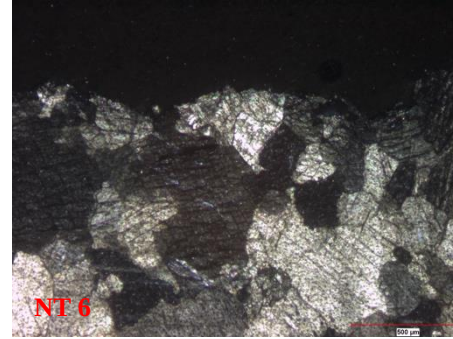
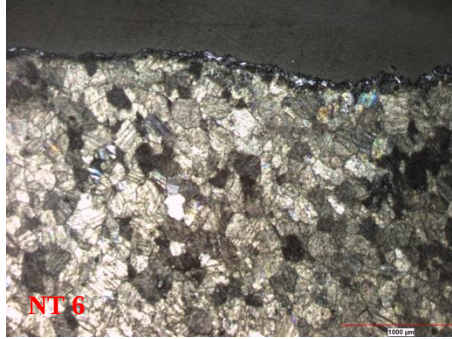
Önce

500 ml su 150 ml

HNO_3

Sonra

-



Önce

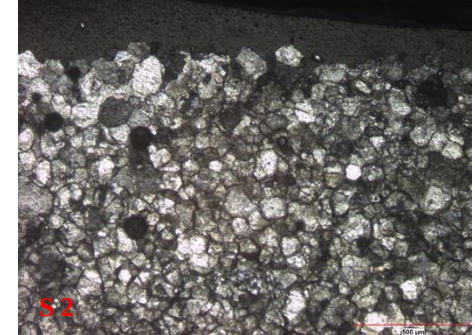
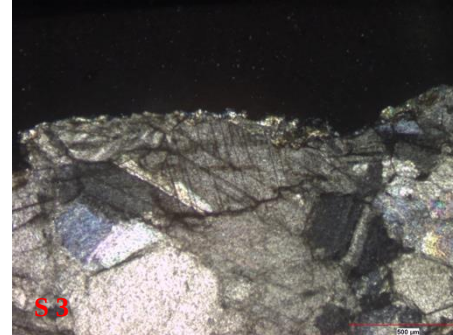
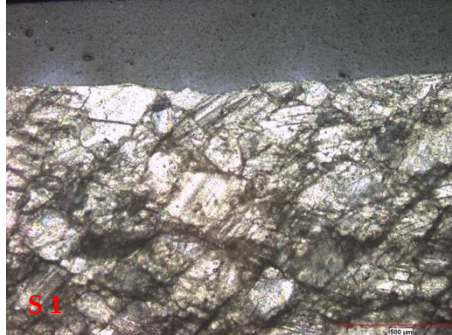
150 ml su 500 ml

H_2SO_3

Sonra

150 ml su 500 ml

HNO_3



Çizelge 4.2 (Devam) Numune kenarlarından alınan kesitlerin mikroskop görüntüleri.

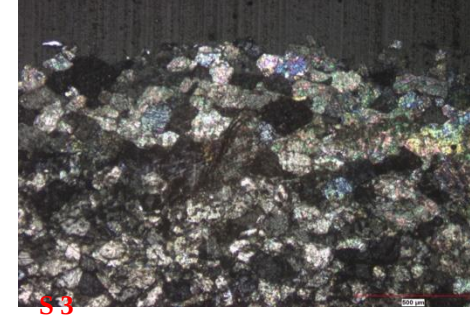
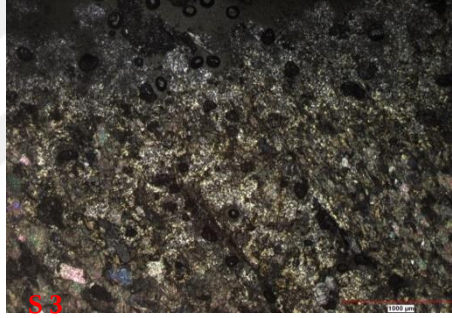
Önce

150 ml su 500 ml

H_2SO_3

Sonra

-



Önce

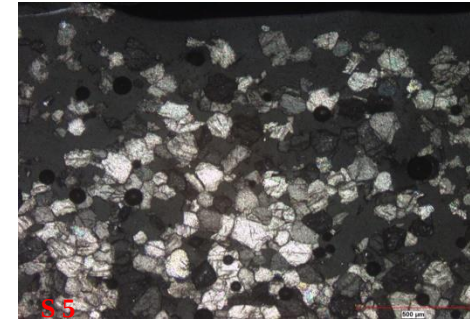
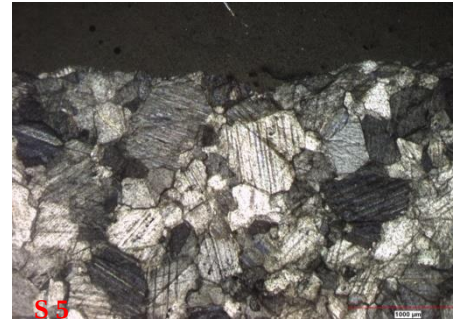
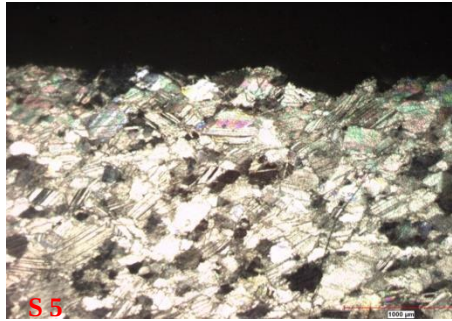
500 ml su 150 ml

H_2SO_3

Sonra

500 ml su 150 ml

HNO_3



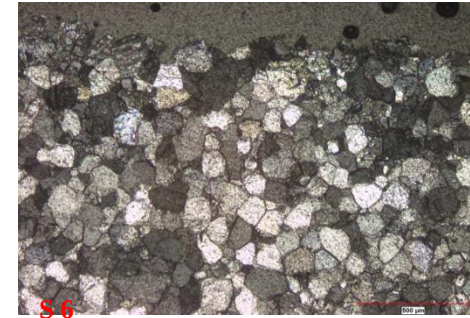
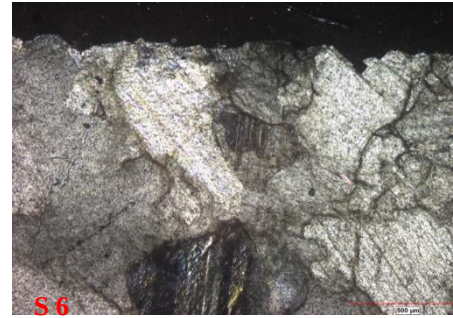
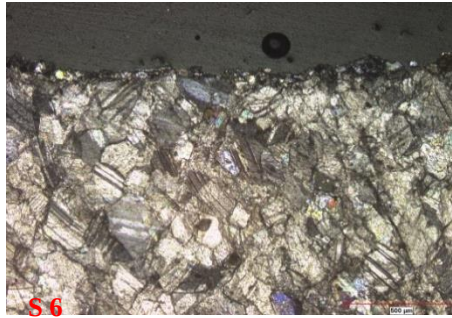
Önce

500 ml su 150 ml

H_2SO_3

Sonra

-

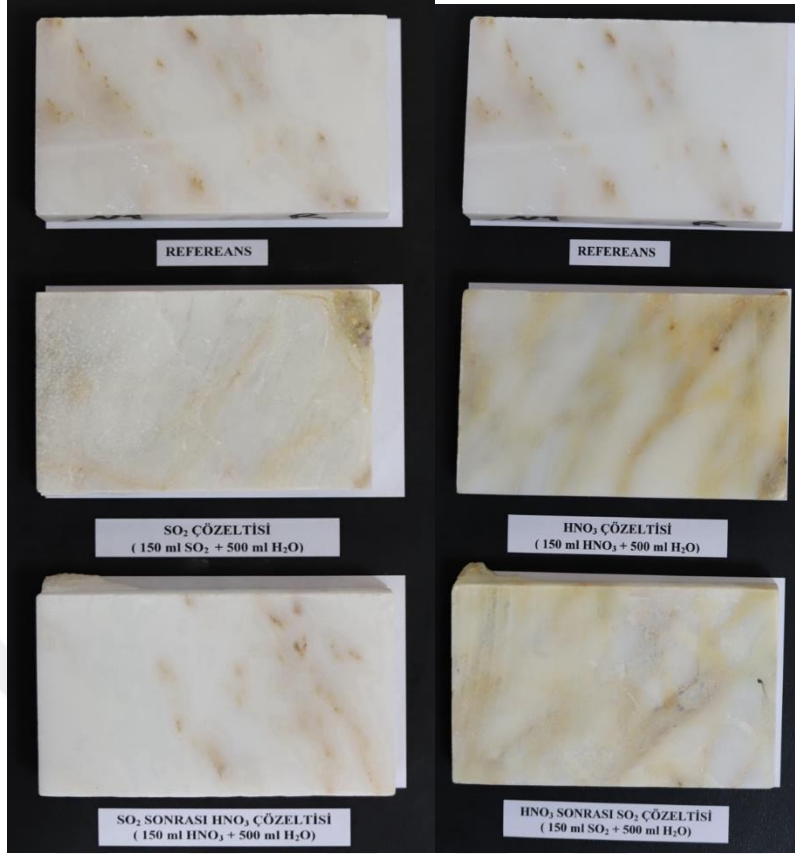


4.2 Nemli Ortamda SO₂ Yıpratmasına Direncin Tayini

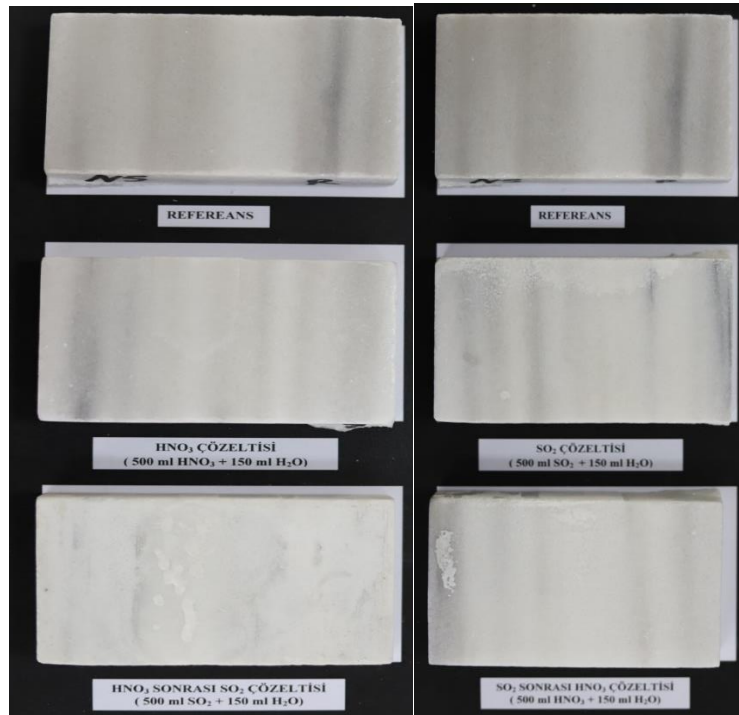
Doğaltaş numuneleri asit yağmurlarının taş yüzeyinde meydana getireceği etkileri belirlemek amacıyla farklı derişimlerdeki asitli (sadece SO₂ veya Sadece HNO₃) ortama bırakıldı, daha sonra değişen asidik ortamların etkisini görmek amacıyla farklı sıralamalarda (Önce SO₂ sonra HNO₃ veya Önce HNO₃ sonra SO₂) yaşlandırma işlemine tabi tutuldu. Deneyler sonrasında numune yüzeylerinde yapılan incelemelerde numune yüzeylerinde birikintiler ve ayrışmalar olduğu belirlendi bu ayrışmaların derişik SO₂ (500 ml SO₂ + 150 ml H₂O) ortamında numunelerde daha fazla bozulmanın meydana geldiği saptanmıştır (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Bozulmaların boyutunu ve içeriğini belirlemek için optik mikroskop ve SEM analizi yapılmıştır. Yüzeydeki bozulmalar “Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları” kısmında ayrıntılı olarak izah edilecektir.



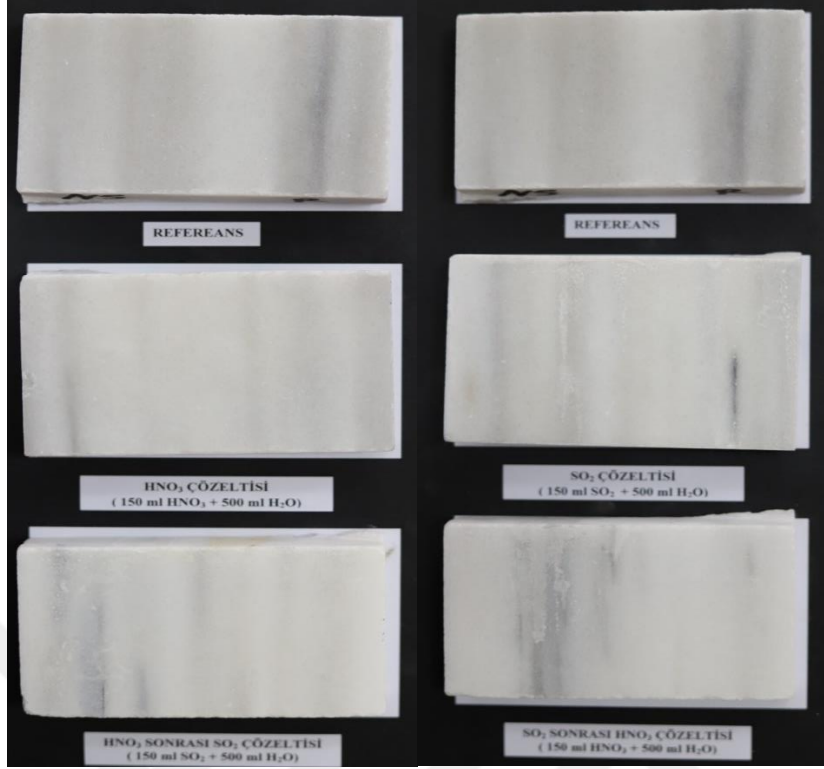
Şekil 4.1 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (1).



Şekil 4.2 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (2).



Şekil 4.3 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (1).



Şekil 4.4 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (2).



Şekil 4.5 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (1).



Şekil 4.6 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (2).

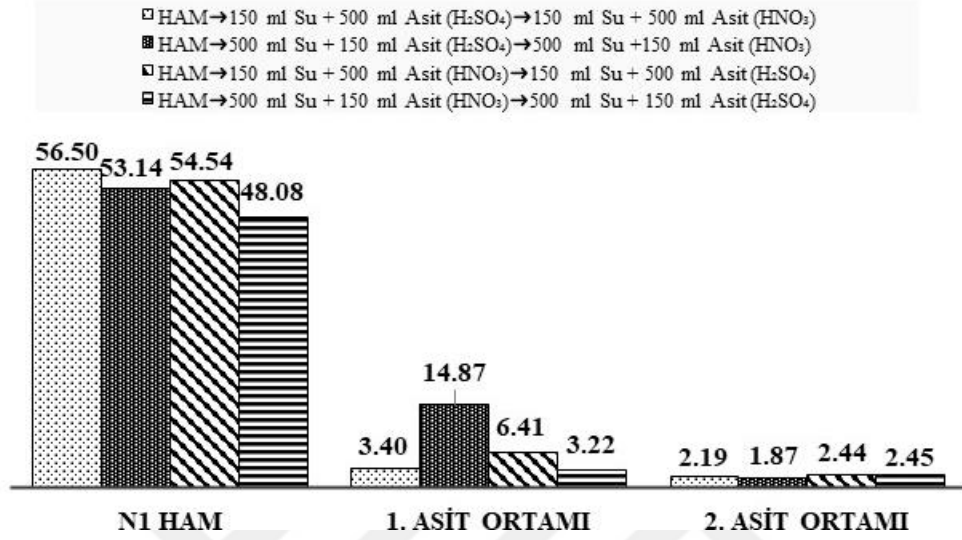
4.3 Parlaklık Sonuçları

Deney yapılan numunelerin yüzey karakterizasyonunda parlaklık değeri değerlendirilerek yaşlandırma testinin yüzey parlaklığına etkisini ortaya koymak amacıyla deneye tabi tutulan tüm numunelerin deney öncesi ve deney sonrası parlaklık değerleri alınmıştır. Her numuneden 20 ölçüm alınarak ortalama değerler bulunmuştur. Ortalama değerlerdeki değişim numunenin parlaklık değişimi olarak kabul edilmiştir. Parlaklık değerlerindeki değişimi net bir şekilde ortaya koyabilmek için ölçümler deney öncesi ve sonrası aynı numune üzerinde yapılmıştır.

4.3.1 N1 Mermer Numunesi Sonuçları

N1 numunesine ait deney öncesi ve sonrası parlaklık değerleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde en fazla parlaklık kaybı derişik SO₂ (150 ml su + 500 ml SO₂) çözeltisinde meydana gelmiştir. Parlaklık değeri 56,50 GU olan numune deney

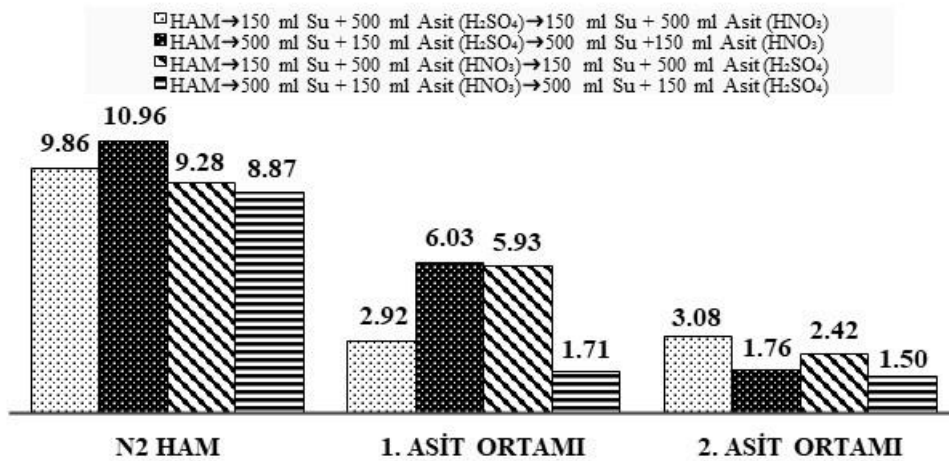
sonrasında %93,98 parlaklık değeri düşerek 3,40 GU değere düşmektedir. Bunun nedeni numune yüzeyinde uygulanan cilanın özelliğini kayıp etmesi ve mermer yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon ile CaCO_3 'lerin CaSO_4 dönüşerek numune yüzeyinden kopmalarıdır. İkinci ortamda ise fazla bir kaybın olmadığı saptanmıştır.



Şekil 4.7 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey parlaklık değerleri.

4.3.2 N2 Mermer Numunesi Sonuçları

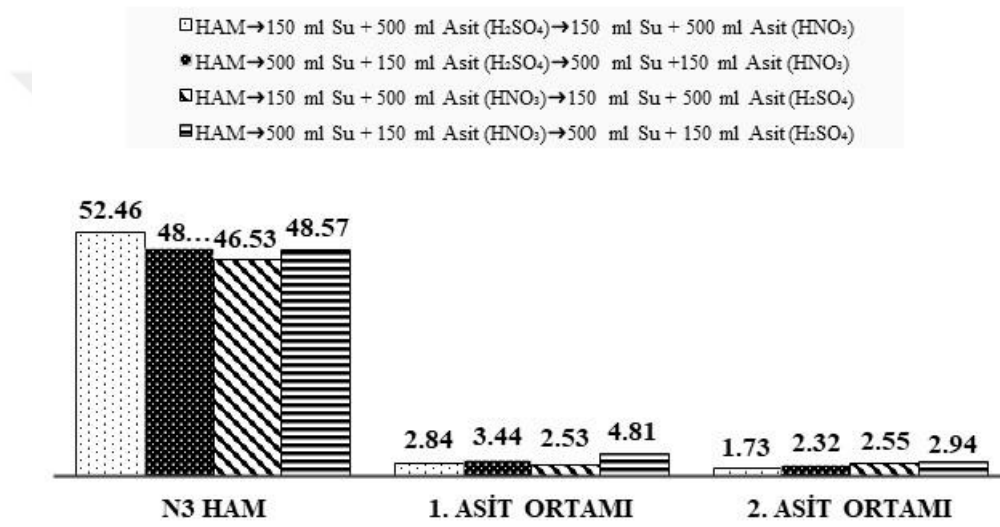
N2 numunesine ait deney öncesi ve sonrası parlaklık değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Birinci ortamda parlaklık kaybında çok fazla düşüş meydana gelirken ikinci ortamda fazla bir kayıp meydana gelememektedir.



Şekil 4.8 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey parlaklık değerleri.

4.3.3 N3 Mermer Numunesi Sonuçları

N3 numunesine ait deney öncesi ve sonrası parlaklık değerleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde en fazla parlaklık kaybı derişik SO₂ (150 ml su + 500 ml SO₂) çözeltisinde meydana gelmiştir. Parlaklık değeri 52,46 GU olan numune deney sonrasında %94,59 parlaklık değeri düşerek 2,84 GU değere düşmektedir. Bunun nedeni numune yüzeyinde uygulanan cılanın özelliğini kayıp etmesi ve mermer yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon ile CaCO₃’lerin CaSO₄ dönüşerek numune yüzeyinden kopmalarıdır. İkinci ortamda ise fazla bir kaybın olmadığı saptanmıştır.



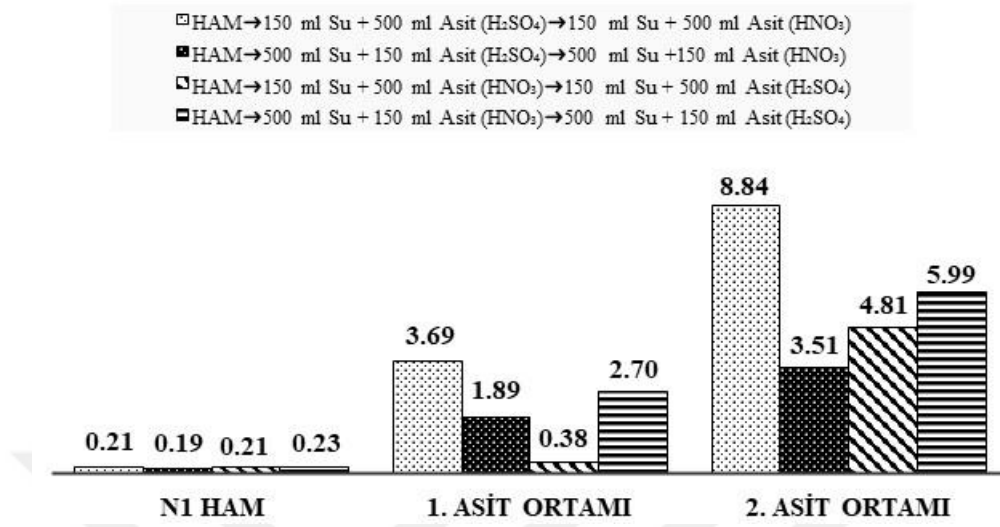
Şekil 4.9 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey parlaklık değerleri.

4.4 Pürüzlülük Sonuçları

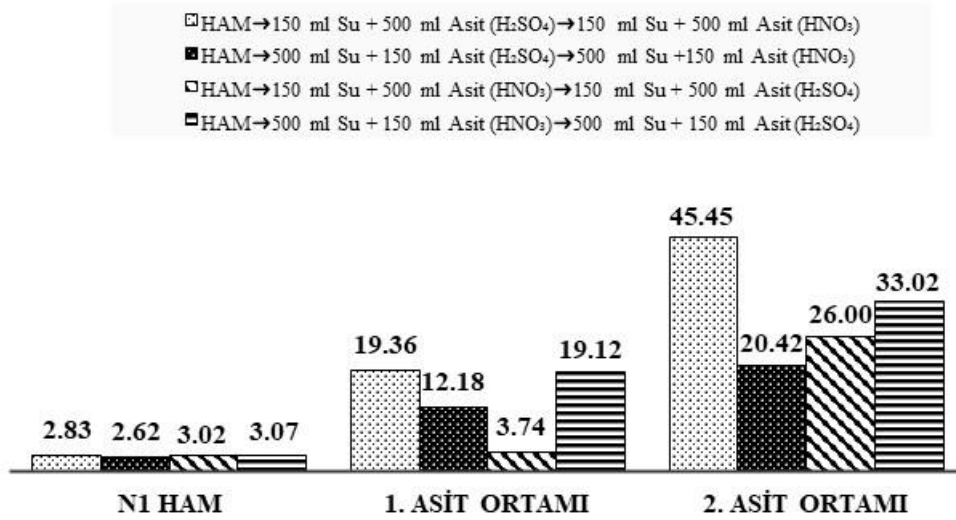
4.4.1 N1 Mermer Numunesinin Pürüzlülük Sonuçları

N1 numunesinin pürüzlülük değişimleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü atışı derişik SO₂ ortamında meydana gelmiştir. Ortama pürüzlülük değeri 0,21 µm ilen derişik SO₂ ortamına konulduktan sonra 3,69 µm çıkmaktadır. Yine aynı şekilde derişik HNO₃ ortamına konulduktan sonra pürüzlülük değeri 8,84 µm ye çıkmaktadır. Pürüzlülük değerinin artması yüzeyde parça kopmaları ve yüzey aşınmalarından kaynaklanmaktadır. Derişik ortamda yüzey aşınması ve parça kopması seyreltik ortama göre daha fazla meydana gelmektedir. Bu durum pürüzlülük değerindeki

artışı açıklamaktadır. Ra değerlerindeki değişimin aynısı Rz değerinde de meydana gelmiştir.



Şekil 4.10 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Ra değerleri.

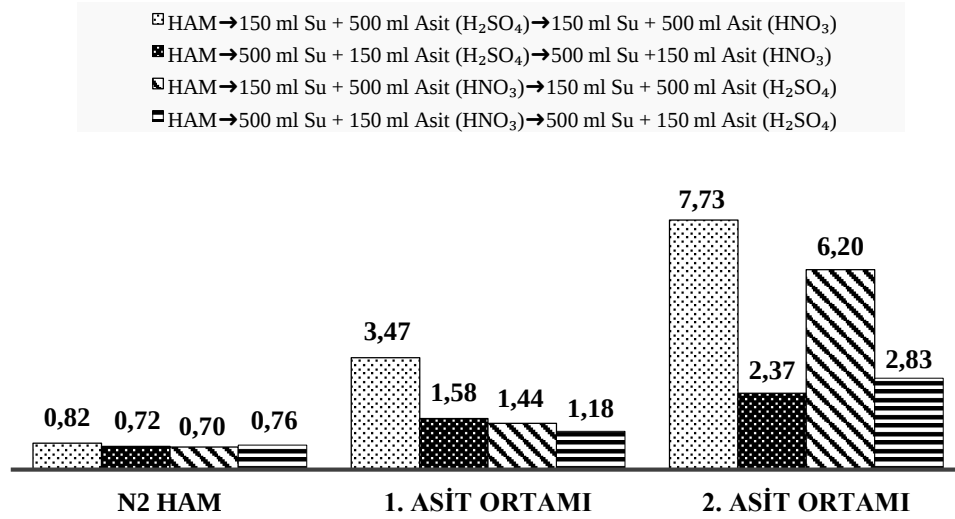


Şekil 4.11 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Rz değerleri.

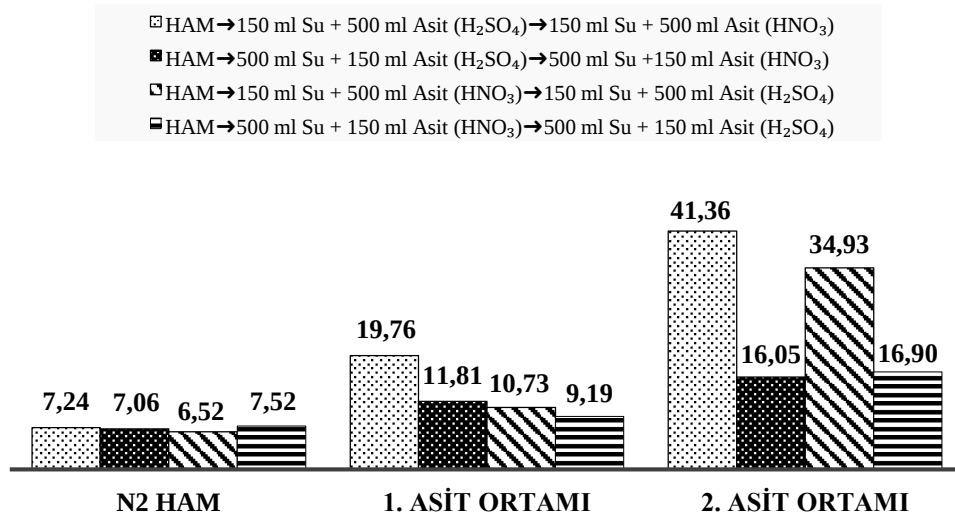
4.4.2 N2 Mermer Numunesinin Pürüzlülük Sonuçları

N2 numunesinin pürüzlülük değişimleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü atışı derişik SO₂ ortamında meydana gelmiştir. Ortama pürüzlülük değeri 0,82 µm ilen derişik SO₂ ortamına konulduktan sonra 3,47 µm çıkmaktadır. Yine aynı şekilde derişik HNO₃ ortamına konulduktan sonra pürüzlülük değeri 7,73 µm ye

çıkılmaktadır. Pürüzlülük değerinin artması yüzeyde parça kopmaları ve yüzey aşınmalarından kaynaklanmaktadır. Derişik ortamda yüzey aşınması ve parça kopması seyreltik ortama göre daha fazla meydana gelmektedir. Bu durum pürüzlülük değerindeki artışı açıklamaktadır. Ra değerlerindeki değişimin aynısı Rz değerinde de meydana gelmiştir.



Şekil 4.12 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Ra değerleri.

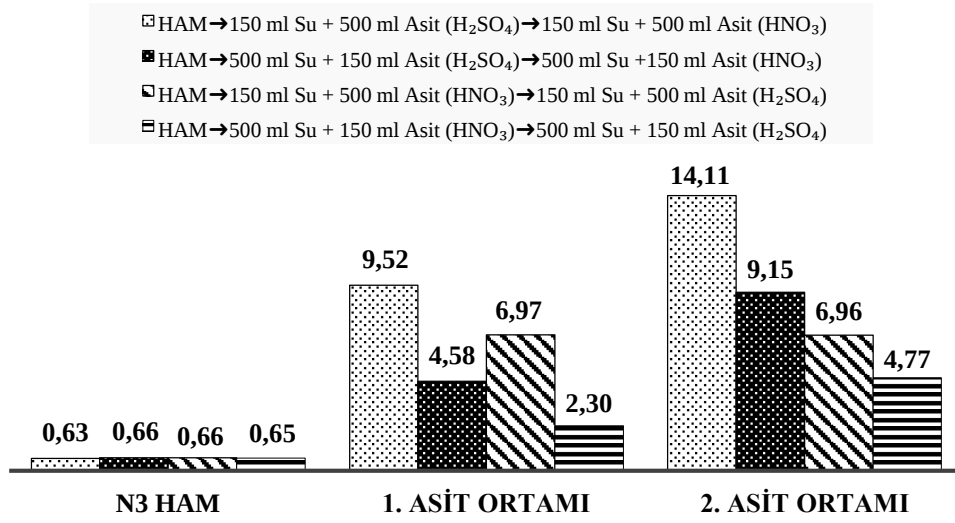


Şekil 4.13 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Rz değerleri.

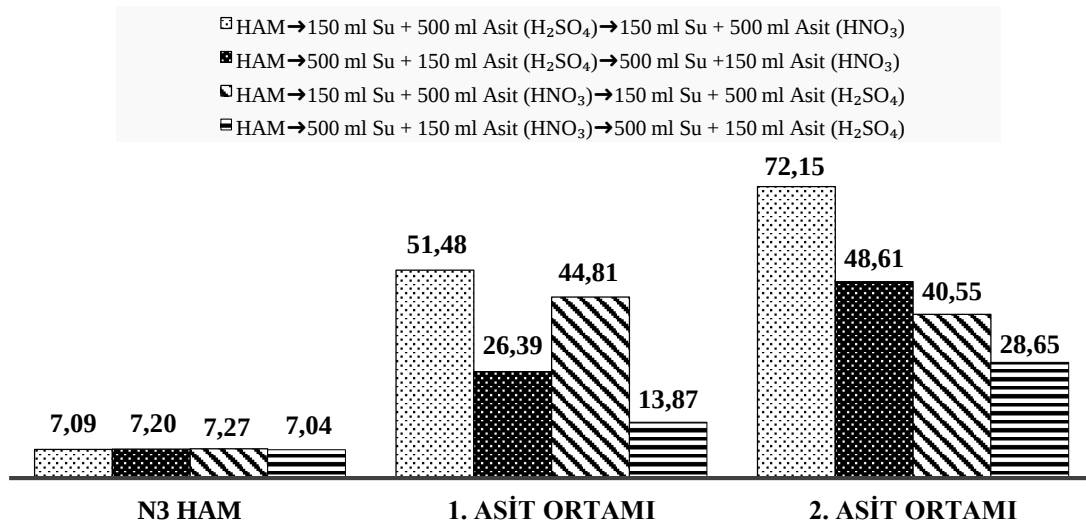
4.4.3 N3 Mermer Numunesinin Pürüzlülük Sonuçları

N3 numunesinin pürüzlülük değişimleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü atışı derişik SO₂ ortamında meydana gelmiştir. Ortama pürüzlülük değeri

0,63 μm ilen derişik SO_2 ortamına konulduktan sonra 9,52 μm çıkmaktadır. Yine aynı şekilde derişik HNO_3 ortamına konulduktan sonra pürüzlülük değeri 14,11 μm ye çıkmaktadır. Pürüzlülük değerin artması yüzeyde parça kopmaları ve yüzey aşınmalarından kaynaklanmaktadır. Derişik ortamda yüzey aşınması ve parça kopması seyreltik ortama göre daha fazla meydana gelmektedir. Bu durum pürüzlülük değeriindeki artışı açıklamaktadır. Ra değerlerindeki değışimin aynısı Rz değeriinde de meydana gelmiştir.



Şekil 4.14 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Ra değerleri.

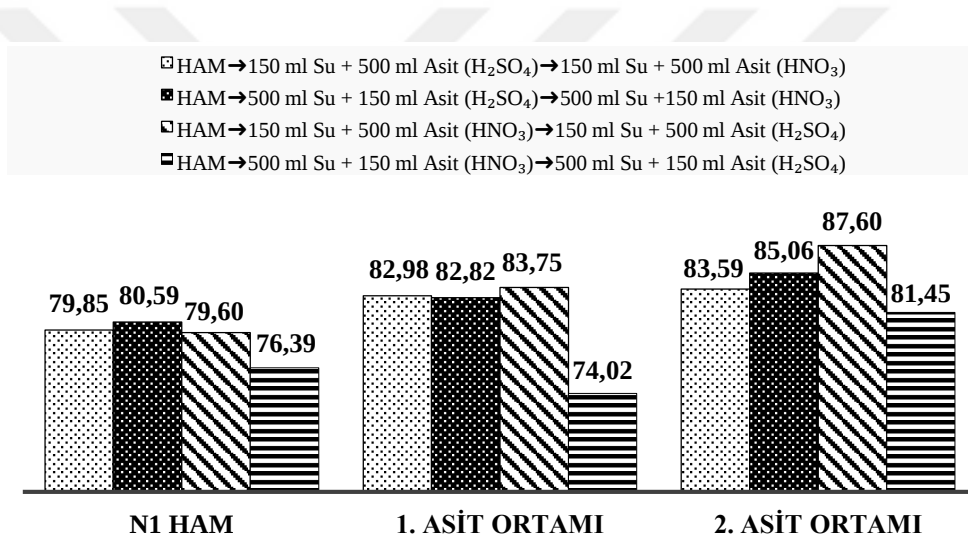


Şekil 4.15 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük Rz değerleri.

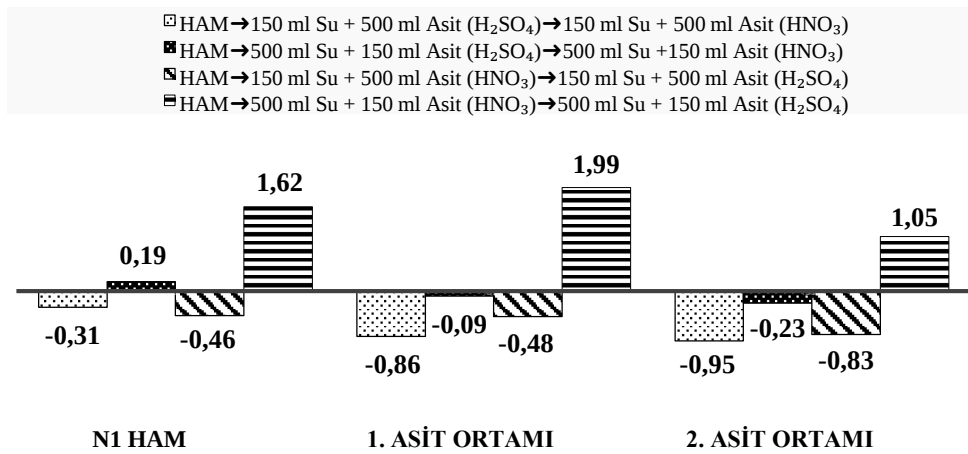
4.5 Renk Sonuçları

4.5.1 N1 Mermer Numunesinin Renk Sonuçları

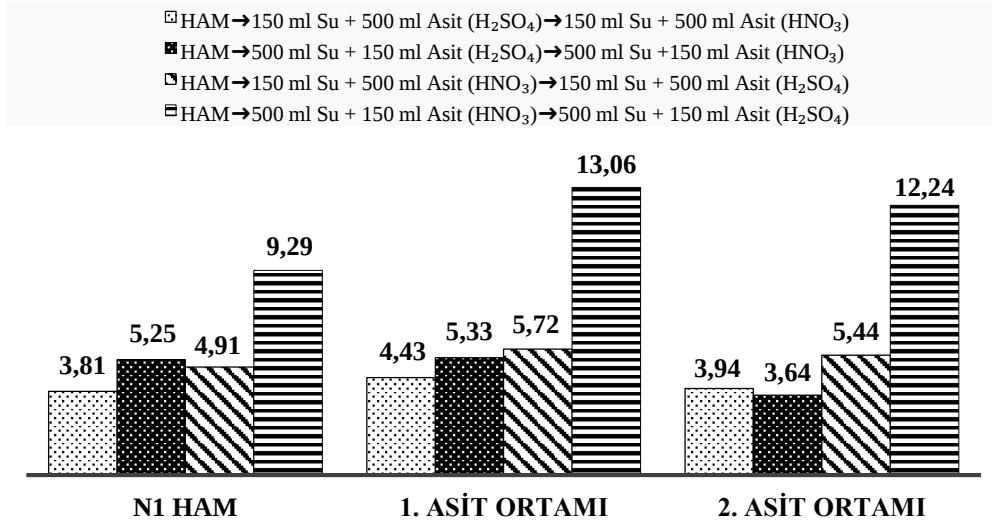
Mermer numunesinin beyazlık (L) değerinin artması yüzeyin bozulduğunu ve ayrıştığını göstermektedir. N1 numunesine ait renk değişimleri Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde derişik HNO₃ çözeltisi sonrasında meydana geldiği saptanmıştır. L değeri 76,90 olan mermer numunesi yaşlandırma işlemi sonrasında 87,60 a yükseldiği, seyreltik HNO₃ çözeltisi ile yaşlandırma işlemi sonrasında ise beyazlık değerinin azaldığı saptanmıştır. Yaşlandırma işlemi öncesinde L değeri 76,39 iken yaşlandırma sonrasında 74,02 düştüğü saptanmıştır.



Şekil 4.16 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlık (L) değişimleri.



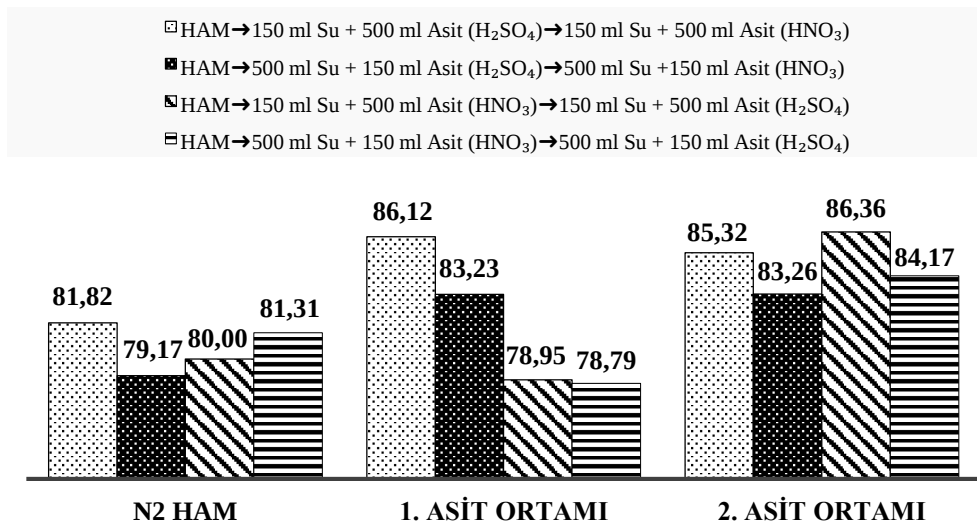
Şekil 4.17 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yeşil – kırmızı (a) değişimleri.



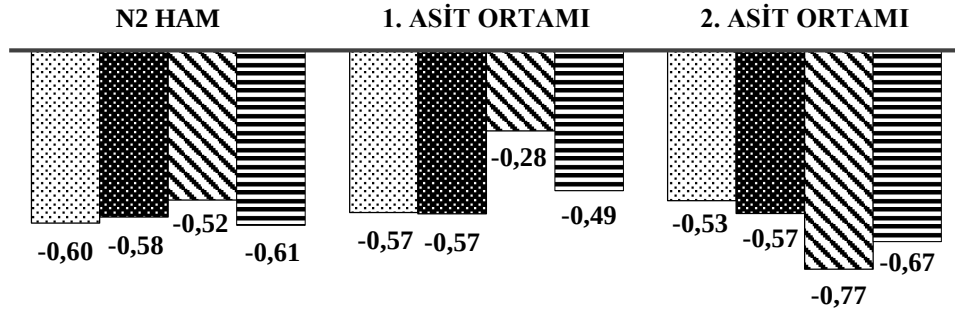
Şekil 4.18 N1 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası mavi – sarı (b) değişimleri.

4.5.2 N2 Mermer Numunesinin Renk Sonuçları

N2 numunesine ait renk değişimleri Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde derişik SO_2 çözeltisi sonrasında meydana geldiği saptanmıştır. L değeri 81,82 olan mermer numunesi yaşlandırma işlemi sonrasında 86,12’ye yükseldiği, seyreltik asit çözeltilerinde ise beyazlık değerinin azaldığı saptanmıştır. Yaşlandırma işlemi öncesinde L değeri 76,39 iken yaşlandırma sonrasında 74,02 düştüğü saptanmıştır.

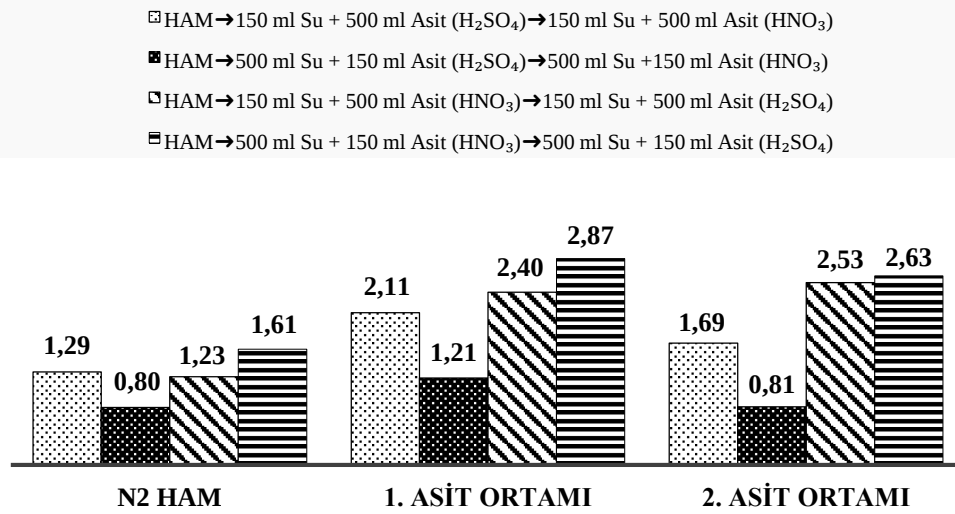


Şekil 4.19 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlık (L) değişimleri.



- HAM → 150 ml Su + 500 ml Asit (H₂SO₄) → 150 ml Su + 500 ml Asit (HNO₃)
- HAM → 500 ml Su + 150 ml Asit (H₂SO₄) → 500 ml Su + 150 ml Asit (HNO₃)
- ▨ HAM → 150 ml Su + 500 ml Asit (HNO₃) → 150 ml Su + 500 ml Asit (H₂SO₄)
- ▩ HAM → 500 ml Su + 150 ml Asit (HNO₃) → 500 ml Su + 150 ml Asit (H₂SO₄)

Şekil 4.20 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yeşil – kırmızı (a) değişimleri.

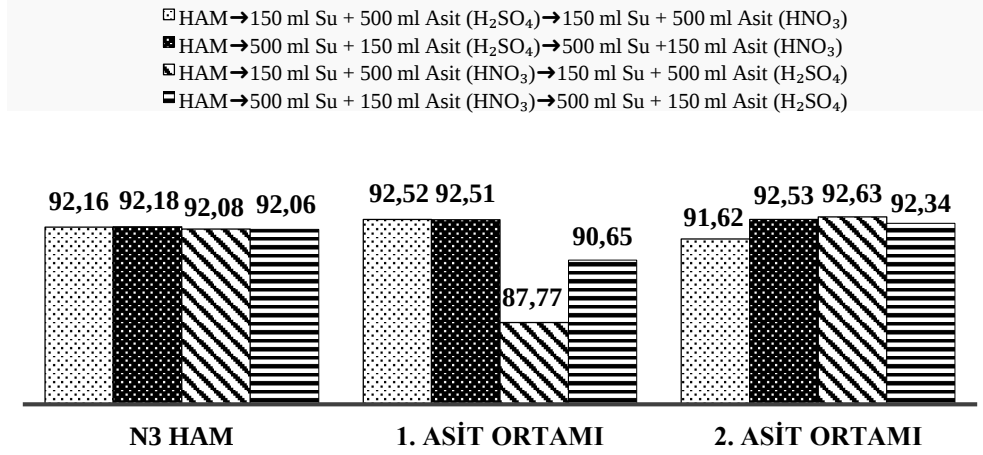


- HAM → 150 ml Su + 500 ml Asit (H₂SO₄) → 150 ml Su + 500 ml Asit (HNO₃)
- HAM → 500 ml Su + 150 ml Asit (H₂SO₄) → 500 ml Su + 150 ml Asit (HNO₃)
- ▨ HAM → 150 ml Su + 500 ml Asit (HNO₃) → 150 ml Su + 500 ml Asit (H₂SO₄)
- ▩ HAM → 500 ml Su + 150 ml Asit (HNO₃) → 500 ml Su + 150 ml Asit (H₂SO₄)

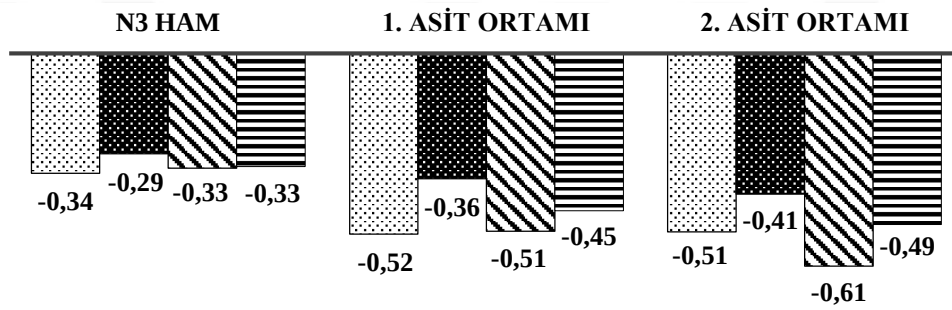
Şekil 4.21 N2 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası maviden – sarıya (b) değişimleri.

4.5.3 N3 Mermer Numunesinin Renk Sonuçları

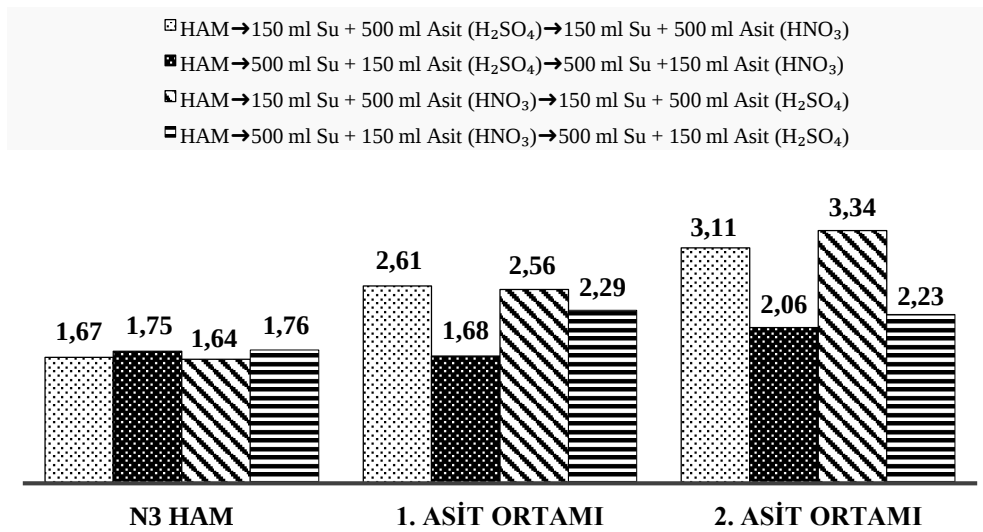
N3 numunesine ait renk değişimleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde derişik ortamda renk değişimin fazla olamadığı ancak seyreklik asit ortamında L değerinin düştüğü saptanmıştır. Asit ile yaşlandırmanın dolomitik doğaltaşlarda renk değişimine sebep olmadığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.22 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlık (L) değişimleri.



Şekil 4.23 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası yeşil – kırmızı (a) değişimleri.



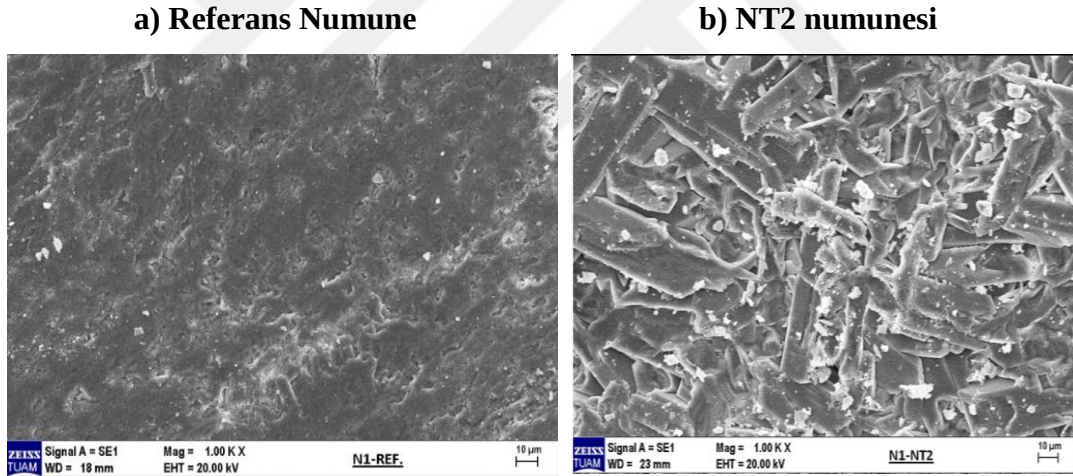
Şekil 4.24 N3 numunesine ait yaşlandırma öncesi ve sonrası maviden - sarıya (b) değişimleri.

4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

4.6.1 N1 Mermer Numunesi Sonuçları

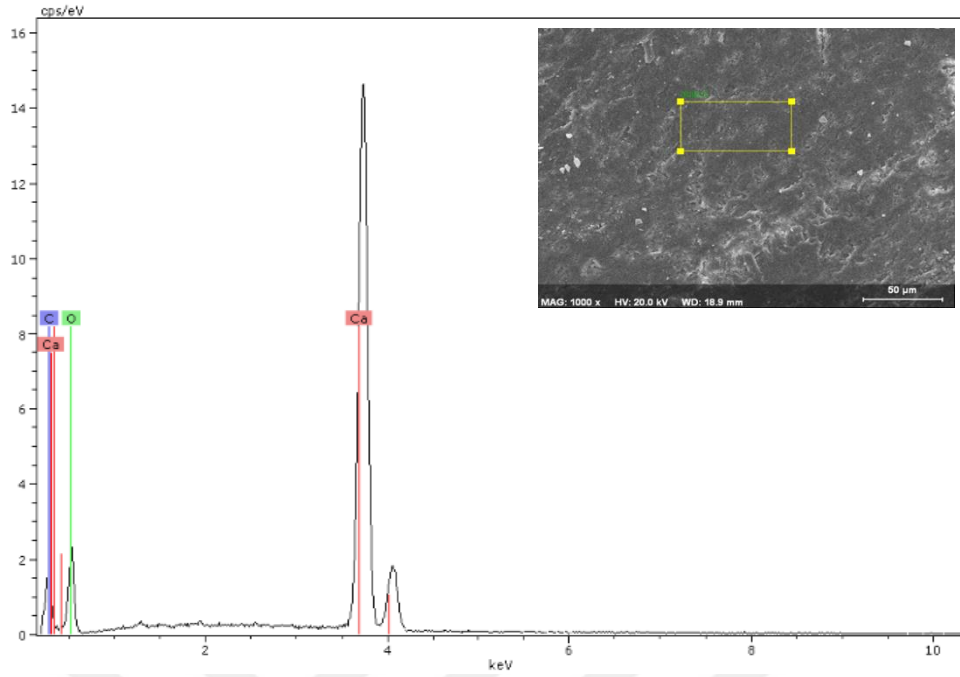
a. N1 NT 2 numunesi:

NT 2 numunesinin yüzeyinde yapılan SEM analizi sonrası elde edilen görüntüler şekil 4.25'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde referans (herhangi bir aside maruz kalmayan yüzey) numunenin yüzeyinde herhangi bir ayrışma ve bozuşma gözlemlenmezken derişik asit çözeltisine maruz bırakılan numune yüzeyinde ayrışmaların ve farklı kristal yapıların oluştuğu gözlemlenmektedir. Yüzeylere yapılan EDX analizinde (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27) referans numunenin sadece CaCO_3 ten oluştuğu ancak derişik asit çözeltisine maruz bırakılan yüzeyde ise CaCO_3 yanı sıra SO_x bileşiklerinin oluştuğu saptanmıştır. Bu oluşumun sülfuroz asitten geldiğini ve kristal yapıdaki değişikliğin bundan kaynaklandığını söylemek mümkündür.

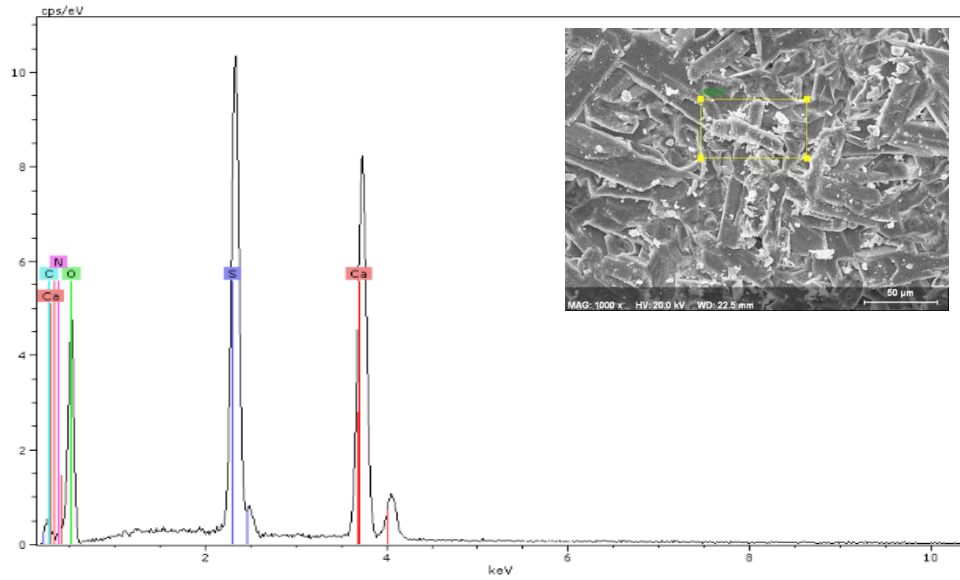


Şekil 4.25 N1 NT2 numunesi referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

Şekil 4.27 incelendiğinde derişik (150 ml su 500 ml HNO_3) çözeltiden çıkarılan CaCO_3 içeriğe sahip N1 numunesi, farklı asit içeriğine sahip seyreklik asit ortamına (150 ml su 500 ml SO_2) konulmuştur. Yüzeylerde asitlerden kaynaklı bozuşmalar net olarak görülmektedir. Sem görüntüleri optik mikroskop ile uyumlu olması yapılan testin doğru olduğunu göstermektedir. Yüzeyden alınan numune üzerinde yapılan EDX analizinde yüzeyde HNO_3 ve SO_2 kalıntılarına rastlanmıştır. Bunun yanında taşın kristal yapısını bozarak yeni kristal yapıya sahip CaSO_4 yapılarının varlığından söz etmek mümkündür.



Şekil 4.26 N1 Referans numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

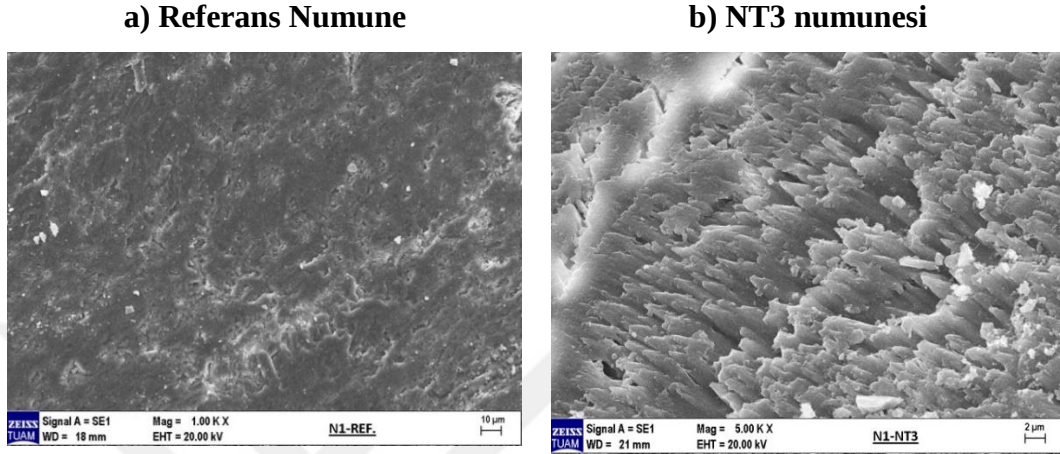


Şekil 4.27 N1 NT2 numunenin yüzey görüntüsünün EDX grafiği.

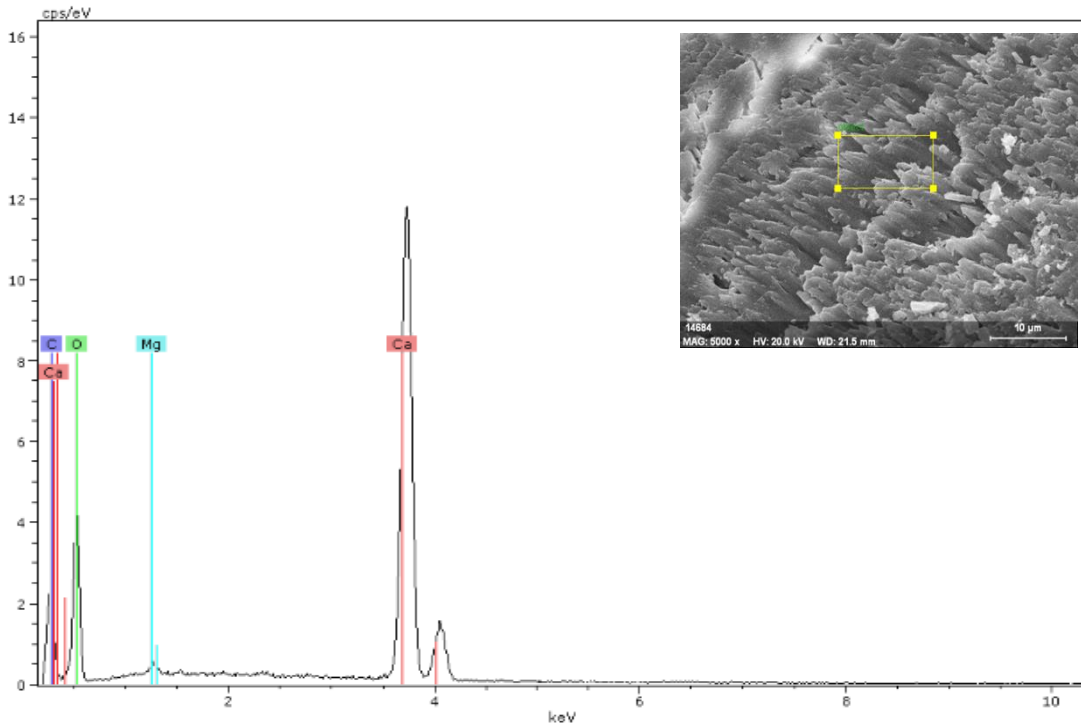
b. N1 NT 3 Numunesi:

Seyreltik (500 ml su + 150 ml HNO_3) nitrik asit çözeltisine maruz bırakılan numunelerde referans numunelere göre yüzeyde ayrışmaların olduğu görülmektedir (Şekil 4.28). Şekil 4.28 incelendiğinde aside maruz kalan yüzeyde ayrışmaların olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ancak yüzeyde yapılan EDX (Şekil 4.29) analizinde yüzeyin kimyasal içeriğinde bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Bu yüzeyde aside maruziyetten dolayı

yüzeyde aşınmaların ve parça kopmalarından kaynaklandığını söylemek mümkündür. SEM görüntülerinin polarizan mikroskopunda belirlenen bozulmalarla uyumlu olduğu yapılan analizlerin doğruluğunu göstermektedir. Diğer doğaltaş yüzeylerinde de aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.28 (b) N1 NT 3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



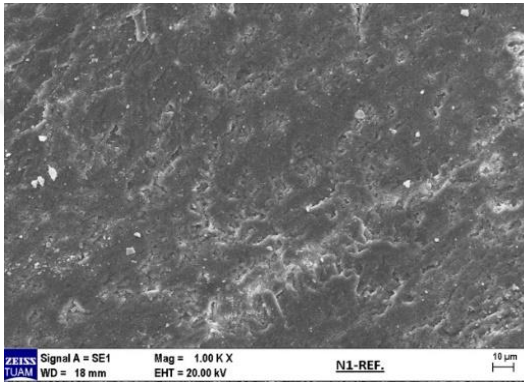
Şekil 4.29 N1 NT 3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

c. N1 NT 4 numunesi

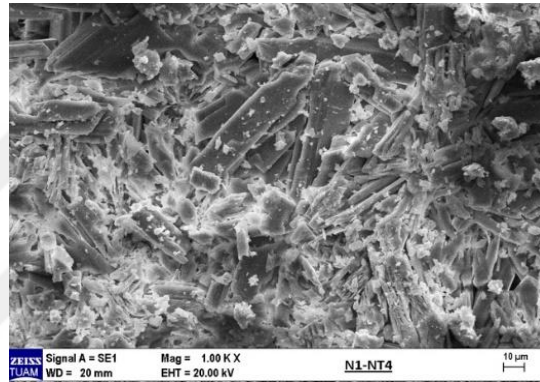
Şekil 4.30 görüntüleri ve Şekil 4.31'te verilen EDX analizi incelendiğinde SO_2 oluşumundan kaynaklı ayrışmaların olduğu ancak bu ayrışmaların NT2 numunesine

oranla daha az olduğunu söylemek mümkündür bunun nedeni NT4 numunesinin daha seyreltik aside maruz bırakılmasıdır. Bilindiği üzere seyreltilmiş asitler derişik asitlere oranla daha az tahribata sebep olmaktadır. Öyle ki Şekil 4.30 incelendiğinde numune yüzeyine yapılan EDX analizinde HNO_3 kalıntısına rastlanmamıştır. Yüzeye sadece SO_x çözeltisinin zarar verdiği gözlemlenmiştir. Asit sonrası numuneler yüzeyinde göz ile yapılan muayenede HNO_3 çözeltisinin numune yüzeyinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturduğu gözlemlenmiştir.

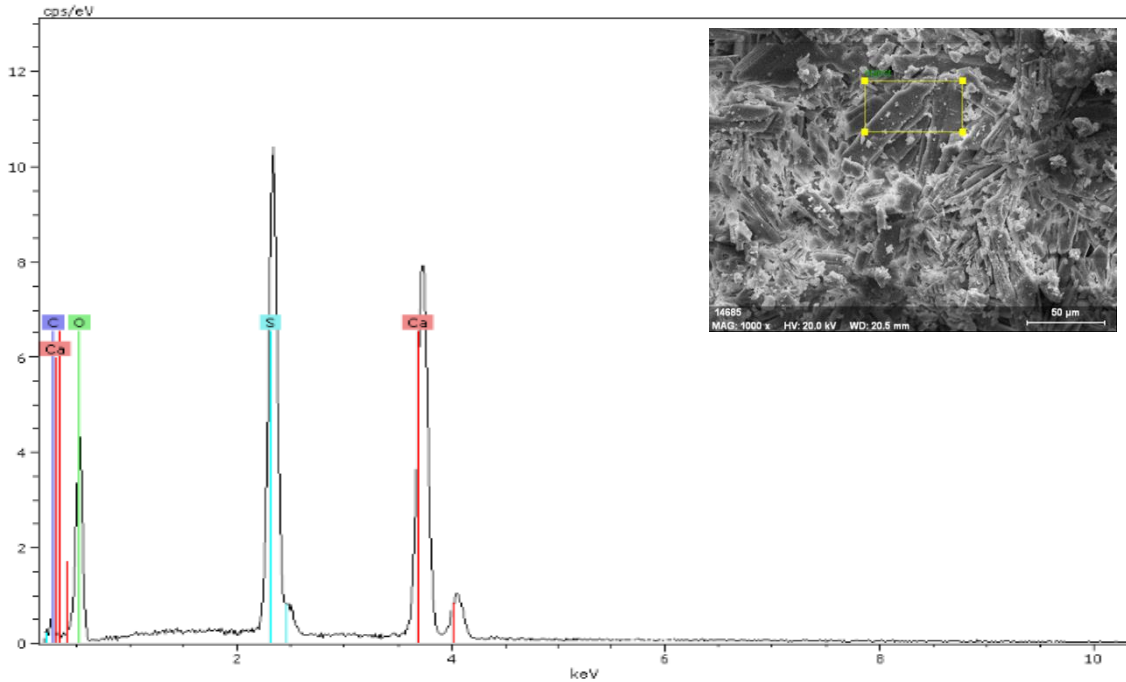
a) Referans Numune



b) NT4 numunesi



Şekil 4.30 (b) N1 NT 4 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası Sem görüntüsü.

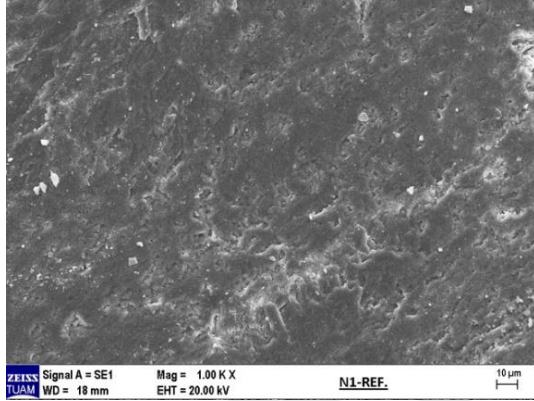


Şekil 4.31 N1 NT 4 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

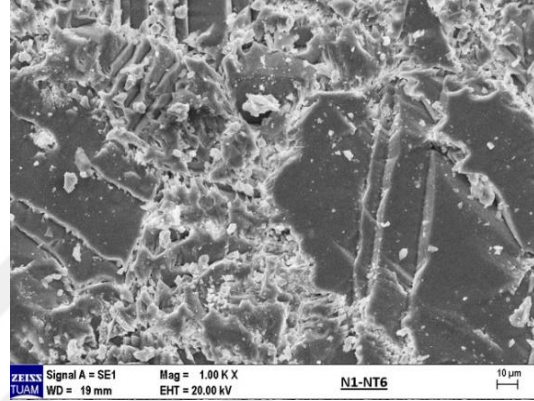
d. N1 NT 6 numunesi

Seyreltik HNO_3 çözeltisine maruz bırakılan numuneye ait SEM ve EDX görüntüleri Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmiştir. Şekil 4.33 incelendiğinde yüzeyde tahribatların meydana geldiği ancak EDX analizinde tahribat (N) kalıntılarına rastlanmamıştır. Bunun nedeni tahribat sonrası parça kopmasının meydana geldiği düşünülmektedir.

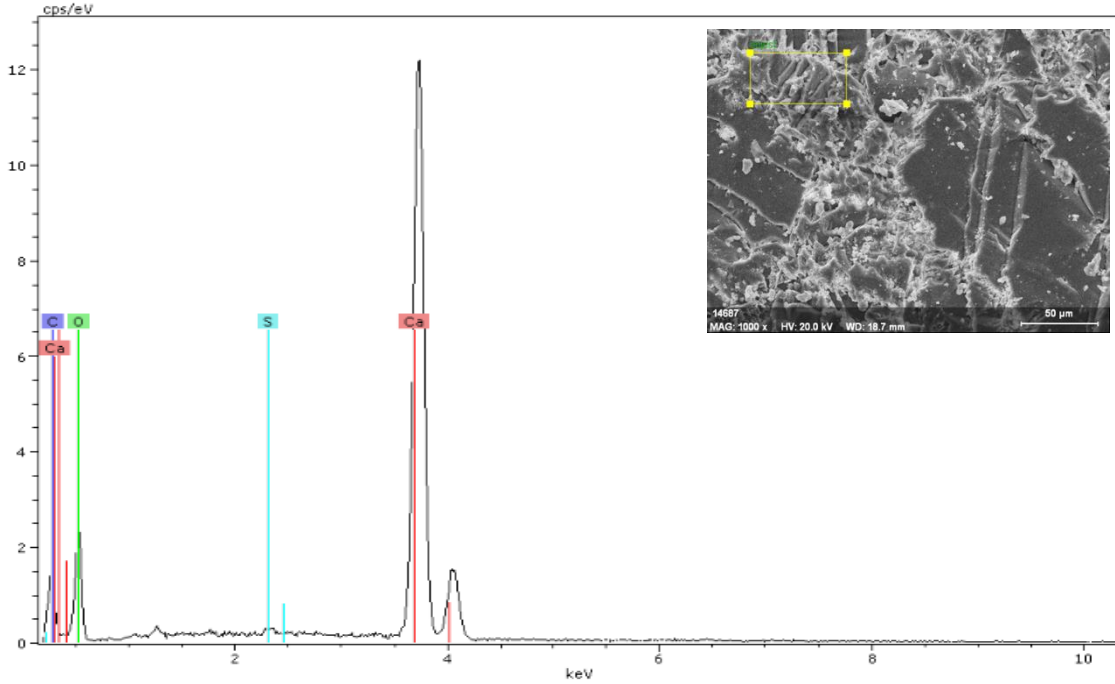
a) Referans Numune



b) NT6 numunesi



Şekil 4.32 (b) N1 NT 6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

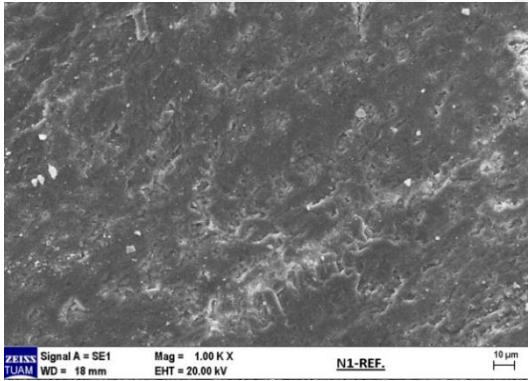


Şekil 4.33 N1 NT 6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

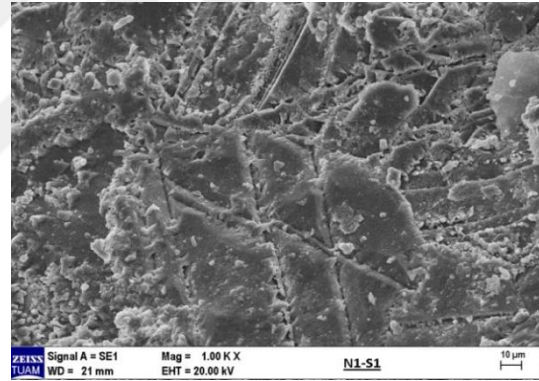
e. N1 S1 numunesi

Numune önce derişik SO₂ (150 ml su 500 ml SO₂) sonra derişik HNO₃ (150 ml su 500 ml HNO₃) çözeltisinde yaşlandırmaya maruz bırakılan numunenin yüzeyinde yapılan SEM ve EDX analizleri Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te verilmiştir. Şekil 4.34 incelendiğinde yüzeyde çok fazla ayrışmanın bozulmanın meydana geldiği ve yeni kristal yapıya sahip kısımların oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.35 incelendiğinde EDX analizinde numunenin yüzeyinde daha önce rastlanılmayan elementlerin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum yüzeyin alt kısmında bulunan ve kayacın yapısında bulunan elementlerin birikintisi olduğunu söylemek mümkündür. SO₂ ortamda CaCO₃ kökenli kayaların CaSO₄'e dönüştüğü ve bu dönüşüm esnasında kristal hacminin %33 artışı bilinmektedir. Derişik SO₂ ortamında numune yüzeyinde CaSO₄ oluşumlarının fazla olduğu ve hacim artışından kaynaklı yüzeyden koptukları söylenebilir. EDX analizinde SO₂ kalıntılarının az olması bu durumu doğrulamaktadır.

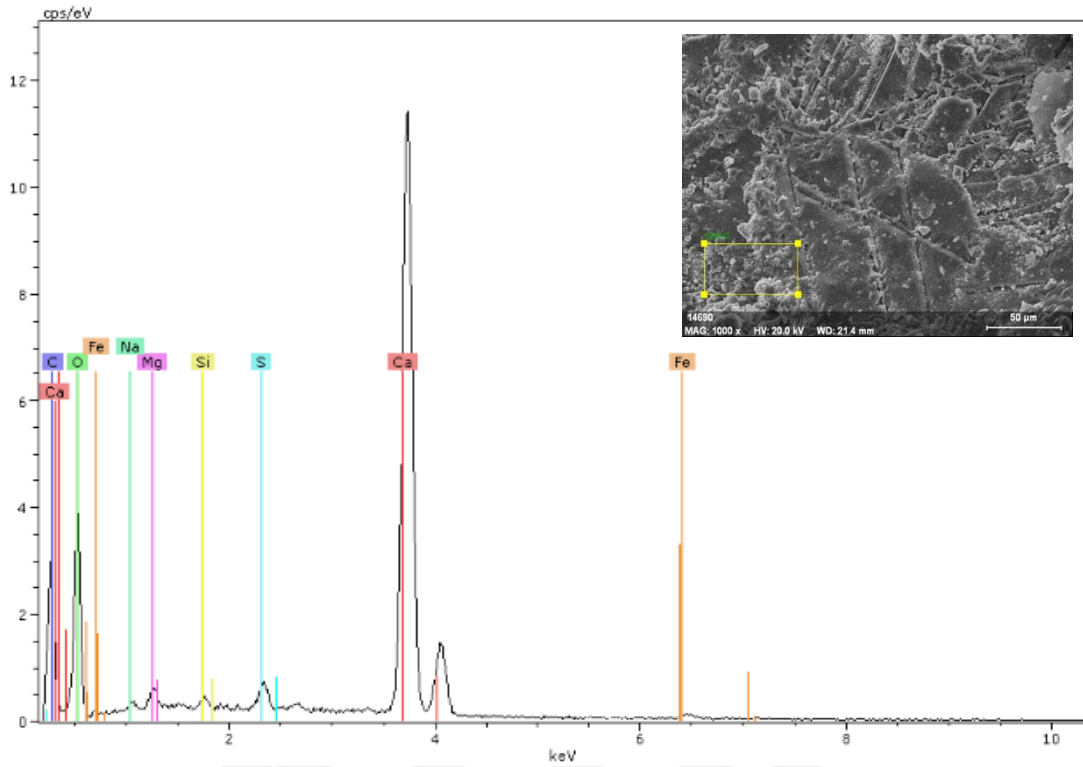
a) Referans Numune



b) S1 numunesi



Şekil 4.34 (b) N1 S1 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

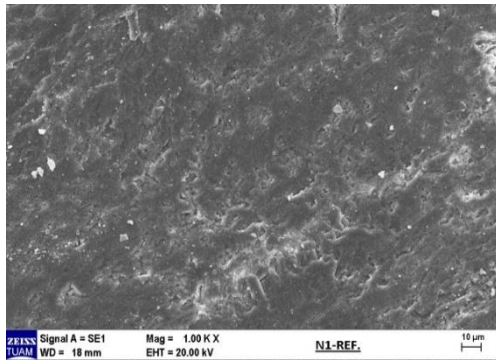


Şekil 4.35 N1 S1 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

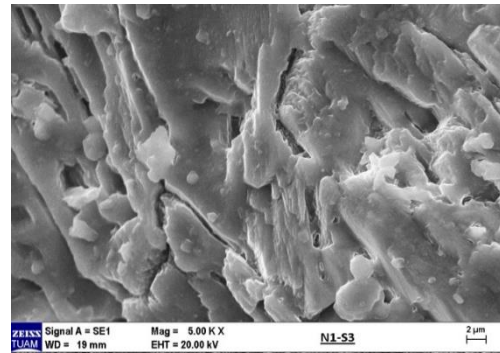
f. N1 S3 numunesi

Derişik SO₂ (150 ml su 500 ml SO₂) ortamına maruz bırakılan mermer numunesi yüzeyinde meydana gelen değişimler Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de verilmiştir. Derişik SO₂ ortamına maruz bırakılan numune yüzeyinde çok fazla tahribatın meydana geldiği saptanmıştır. Şekil 4.37’da verilen EDX analizi meydana gelen tahribatı doğrulamaktadır.

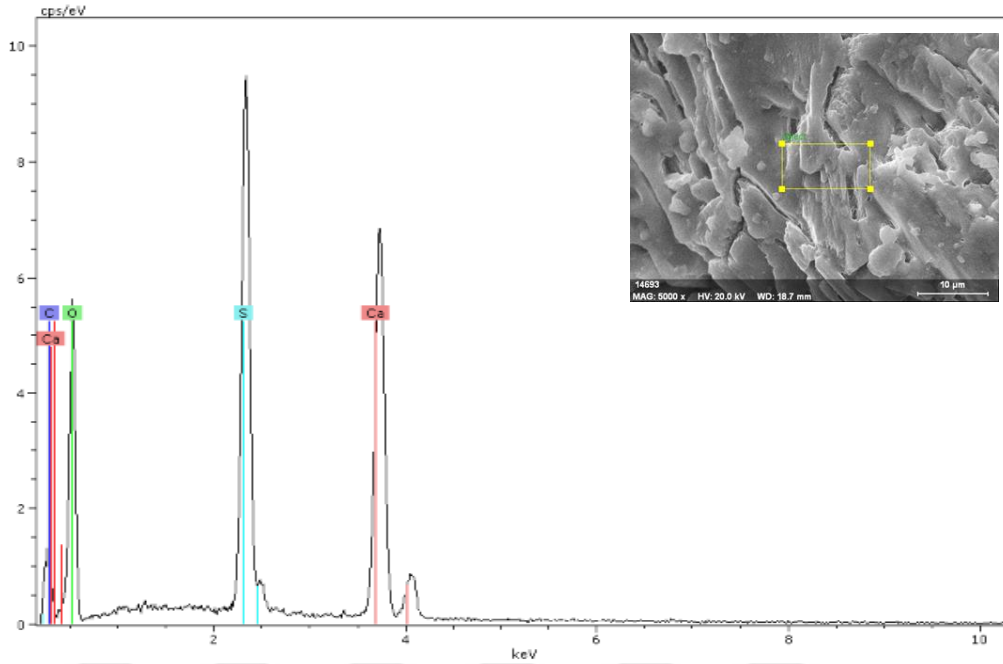
a) Referans Numune



b) S3 numunesi



Şekil 4.36 (b) N1 S3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

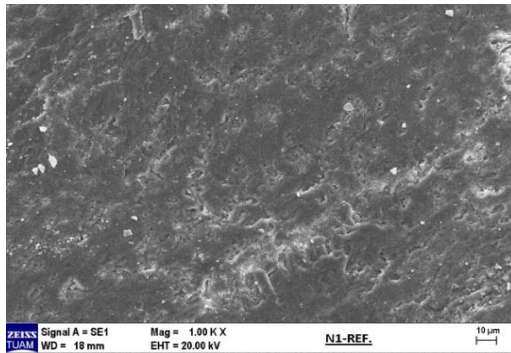


Şekil 4.37 N1 S3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

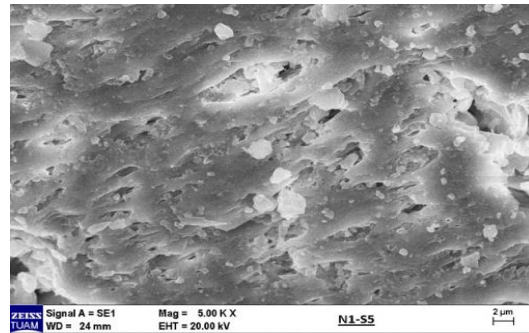
g. N1 S5 numunesi

Numune önce seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) sonra seyreltik HNO_3 (500 ml su 150 ml HNO_3) çözeltisinde yaşlandırmaya maruz bırakılan numunenin yüzeyinde yapılan SEM ve EDX analizleri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da verilmiştir. Şekil 4.39 incelendiğinde numune yüzeyinde tahribatların meydana geldiği ancak EDX analizinde tahribatları oluşan kimyasal kalıntılara çok az miktarda rastlanılmıştır. Kalıntıların az olmasının nedeni ilk ortamın tahribatı oluşturması ve ikinci ortamın parça kopmalarına neden olarak kimyasal reaksiyon sonrası oluşan yeni bileşiklerin taş yüzeyinden uzaklaşması olarak ifade edilebilir.

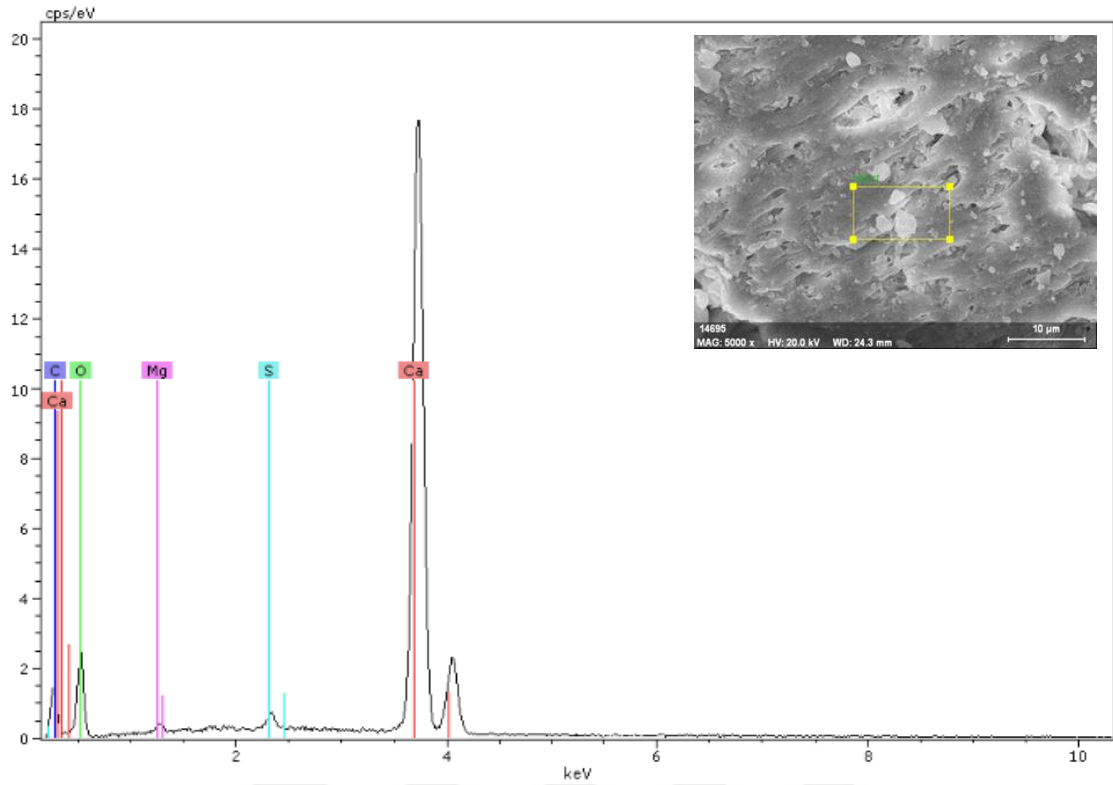
a) Referans Numune



b) S5 Numunesi



Şekil 4.38 (b) N1 S5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

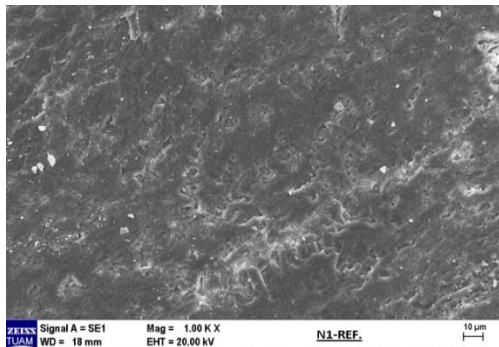


Şekil 4.39 N1 S5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

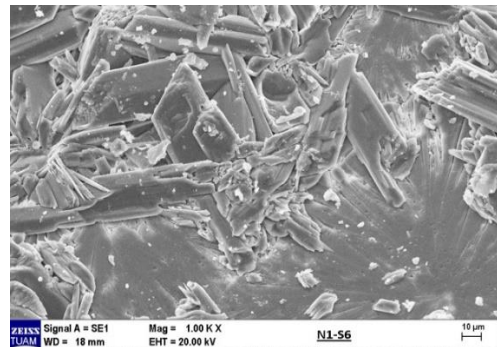
h. N1 S6 numunesi

Numune önce seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) çözeltisinde yaşlandırmaya maruz bırakılan numunenin yüzeyinde yapılan SEM ve EDX analizleri Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'te verilmiştir. Şekil 4.41 incelendiğinde numune yüzeyinde bulunan CaCO_3 'ün CaSO_4 dönüştüğü saptanmıştır.

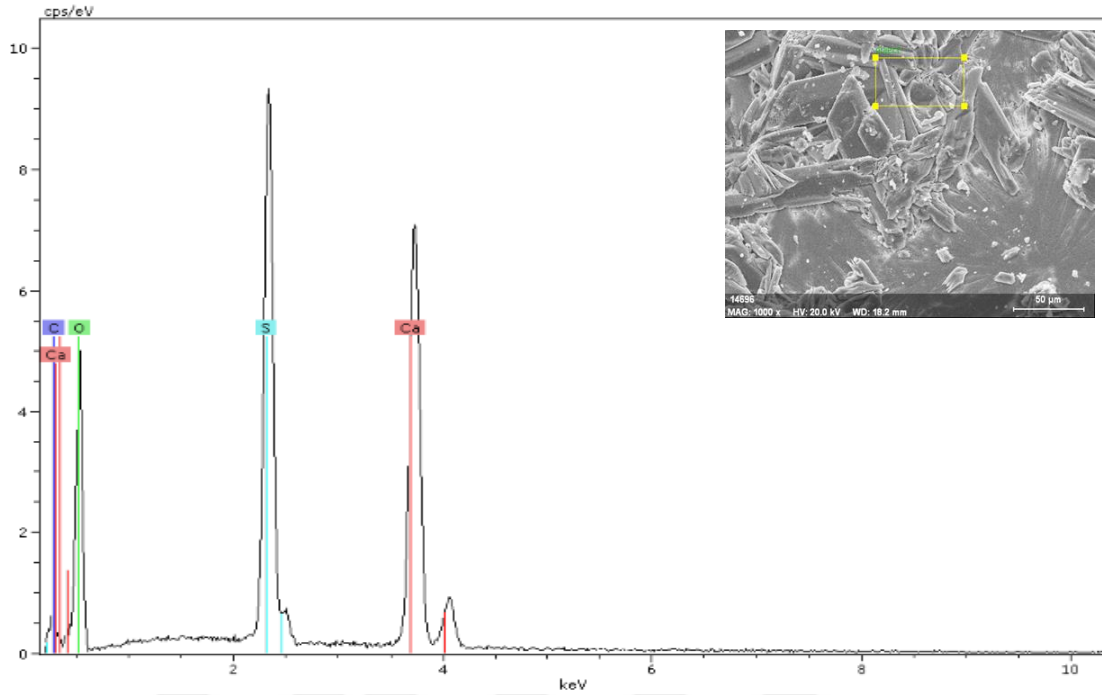
a) Referans Numune



b) S6 Numunesi



Şekil 4.40 (b) N1 S6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.41 N1 S6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

N1 numunesine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde sülfüroz aside maruz bırakılan numunelerin yüzeylerinde daha fazla ayrışma meydana geldiği nitrik asitte ise sülfüroz aside oranla daha az ayrışma ve bozulmanın meydana geldiği saptanmıştır. Derişik asitlerin (500 ml asit + 150 ml su) seyreltik asitlere göre daha fazla tahribatlara neden olduğu bunun nedeninin derişik asitlerin korozyon etkilerinin daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Ancak yüzeyde oluşan görüntü ve birikintiler göz önüne alındığında metamorfik kökenli taşların asit yağmurlarından çok fazla etkilenmediğini de söylemek mümkündür. Daha önce yapılan çalışmalarda da bu ifade edilmiştir.

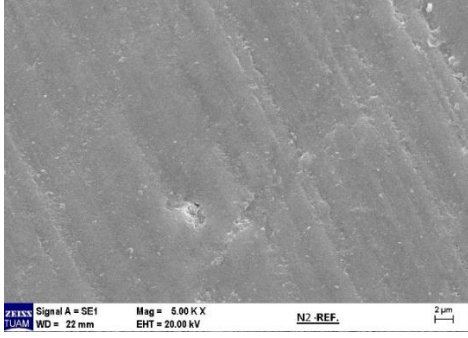
4.6.2 N2 Mermer Numunesi Sonuçları

Daha iri kristalere sahip olan N2 numunesinin asidik ortamda N1 numunesine oranla asitten daha fazla etkilendiği gözlemlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda N2 numunesinin N1 numunesi ile benzer davranışlar gösterdiği saptanmıştır. Ancak iri kristalli doğaltaşların ince kristalli doğaltaşlara oranla daha az kenetlenme derecesine sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca iri kristal yüzeyinde biriken asit miktarı daha fazla olduğundan iri kristali doğaltaşlarda asitten kaynaklı ayrışmalar daha fazla meydana gelmiştir. Görüntülenen SEM fotoğrafları bu durumu desteklemektedir.

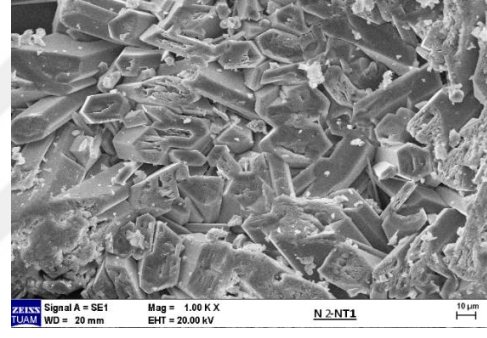
a. N2 NT 1 numunesi

Numune önce derişik SO₂ (150 ml su 500 ml SO₂) sonra derişik HNO₃ (150 ml su 500 ml HNO₃) çözeltilisinde yaşlandırmaya maruz bırakılan numunenin yüzeyinde yapılan SEM ve EDX analizleri Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te verilmiştir. Şekil 4.42 incelendiğinde numune yüzeyinde farklı kristal yapıların oluştuğu ve yüzeyde çok fazla tahribatların meydana geldiği saptanmıştır. Numune yüzeyinde yapılan EDX analizinde numune yüzeyindeki tahribatı doğrulamaktadır. Şekil 4.43 incelendiğinde numune yüzeyinde CaCO₃'ün dışında S elementinin de biriktiği gözlemlenmektedir. S elementinin kaynağı SO₂ olduğu bilinmektedir. SO₂ etkisiyle, CaCO₃ içeriğine sahip numune ile reaksiyona girerek CaSO₄ oluştuğunu söylemek mümkündür. Derişik HNO₃ (150 ml su 500 ml HNO₃) çözeltilisinin numune yüzeyinde çok fazla tahribata sebep olmadığı saptanmıştır.

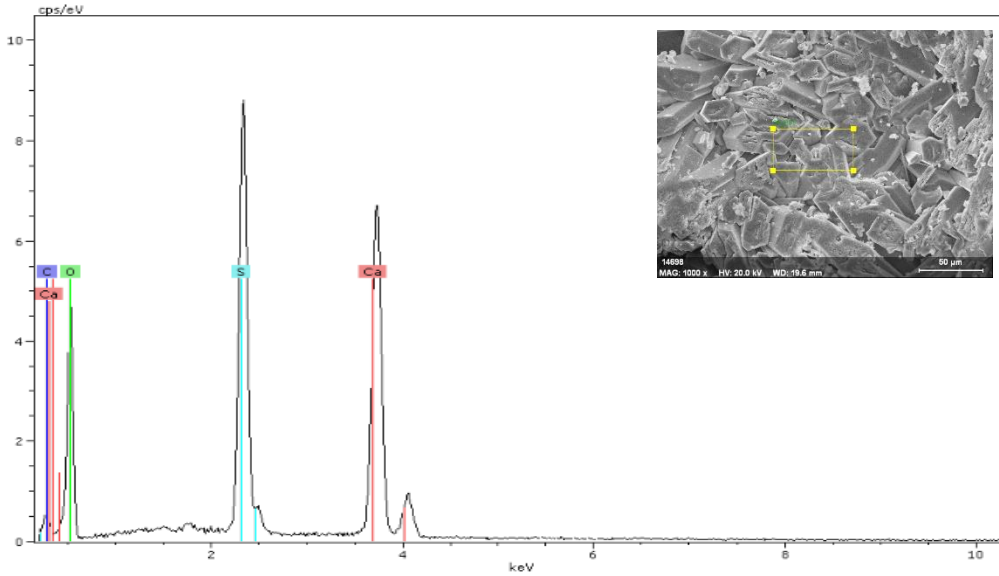
a) Referans Numune



b) NT1 Numunesi



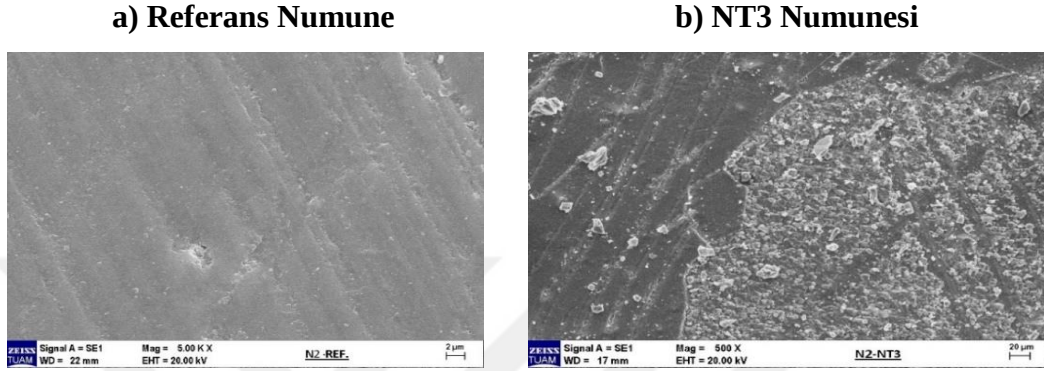
Şekil 4.42 (b) N2 NT1 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



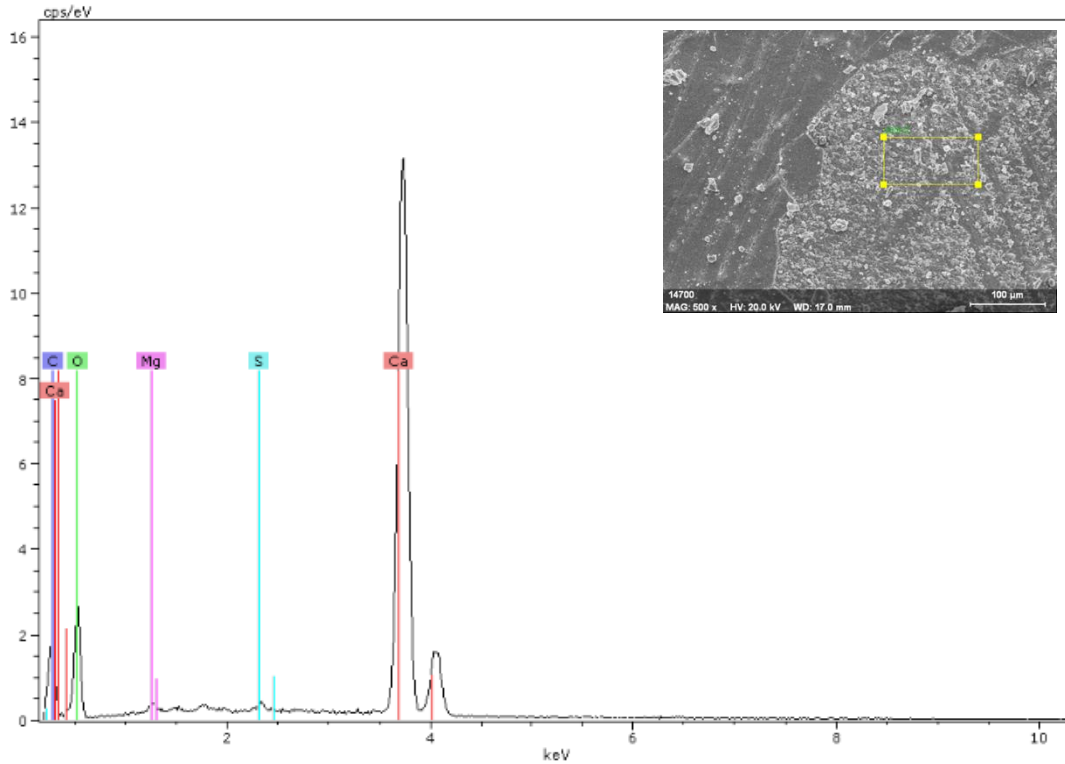
Şekil 4.43 N2 NT1 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

b. N2 NT 3 numunesi

Numune derişik HNO_3 (150 ml su 500 ml HNO_3) çözeltisinde yaşılandırmaya maruz bırakılan numunenin yüzeyinde yapılan SEM ve EDX analizleri Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te verilmiştir. Numune yüzeyinde SO_2 ortamına göre daha az tahribatın meydana geldiği saptanmıştır.



Şekil 4.44 (b) N2 NT3 numunesi (a) referans ve yaşılandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



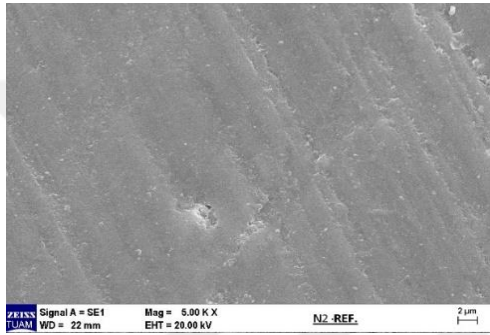
Şekil 4.45 N2 NT3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

c. N2 NT 4 numunesi

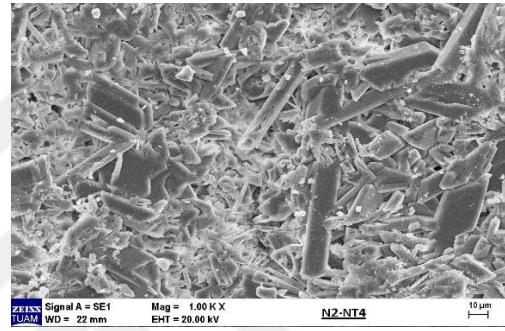
Numune önce seyreltik HNO_3 (500 ml su 150 ml HNO_3) sonra seyreltik SO_2 (500 ml su

150 ml SO₂) çözeltisinde yaşlandırmaya maruz bırakılan numunenin yüzeyinde yapılan SEM ve EDX analizleri Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de verilmiştir. Şekil 4.46 incelendiğinde numune yüzeyinde N1 numunesine göre daha fazla tahribatların meydana geldiği saptanmıştır. Bunun nedeni kristal boyutunun N1 numunesinden büyük olmasıdır. Numune içeriği aynı olduğundan bozuşmaların benzer olduğu ancak kristal boyunun farklı olmasından kaynaklı tahribat derecesinin daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Numune yüzeyinde SO₂ daha fazla tahribata neden olduğunu söylemek mümkündür.

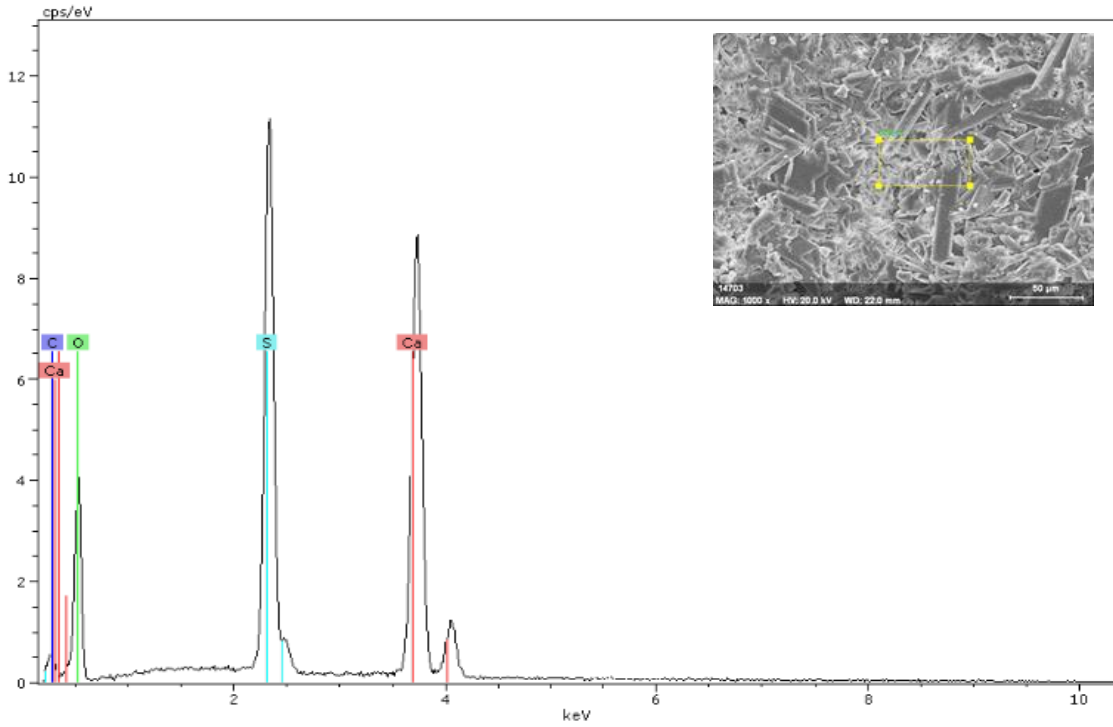
a) Referans Numune



b) NT4 numunesi



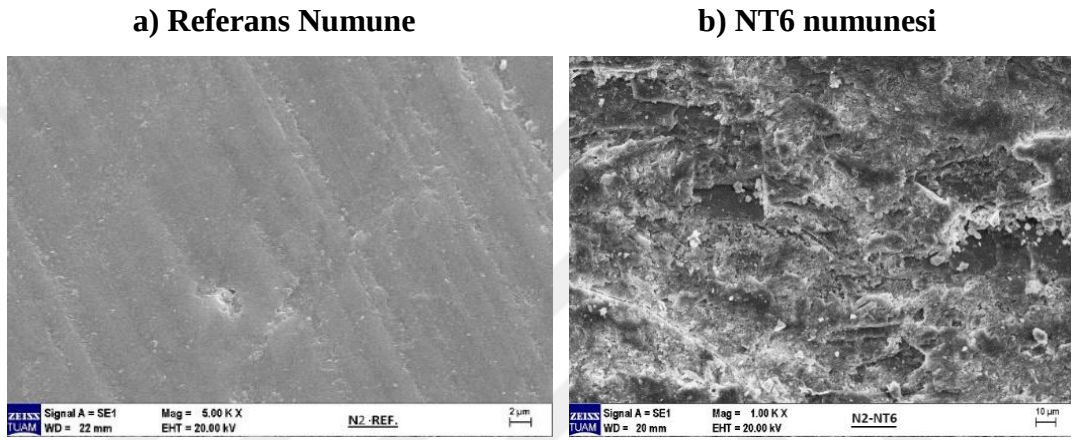
Şekil 4.46 (b) N2 NT4 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



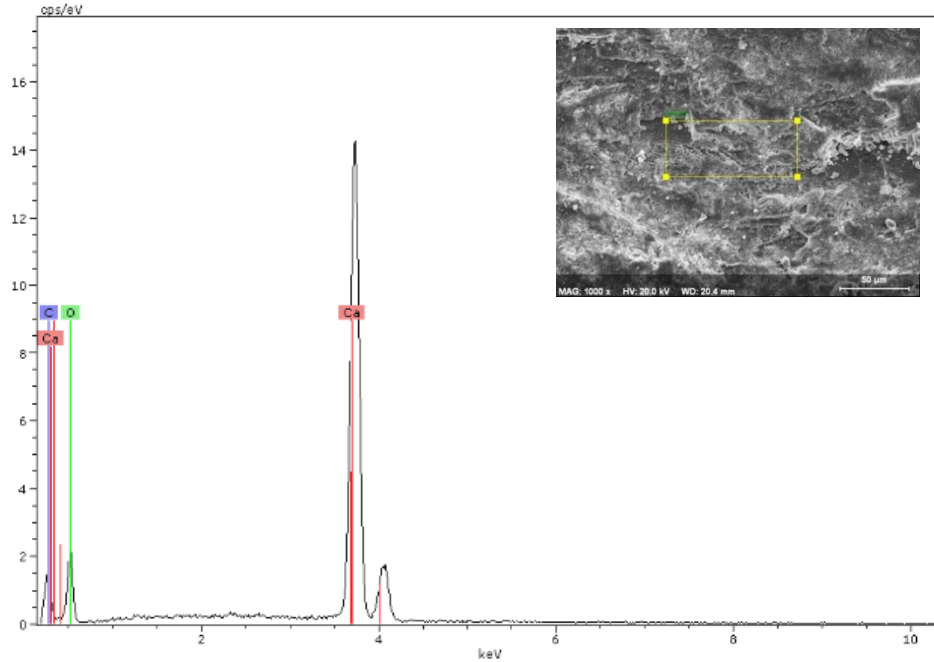
Şekil 4.47 N2 NT4 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

d. N2 NT 6 numunesi

Seyreltik HNO_3 (500ml su 150 ml HNO_3) ortamında yaşlandırma işlemine tabi tutulan mermer numunesinin yüzeyinde meydana gelen değişiklerin görüntüleri ve kimyasal değişim grafiği Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. HNO_3 ile CaCO_3 reaksiyona girdiğinde ürün olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oluşturduğu bilinmektedir. Ancak EDX analizinde reaksiyonun kalıntılarına rastlanmamıştır. Bunun nedeni EDX analizinin kantitatif olmasıdır. SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde meydana gelen bozulmalar bu reaksiyonun oluştuğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.48 (b) N2 NT6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

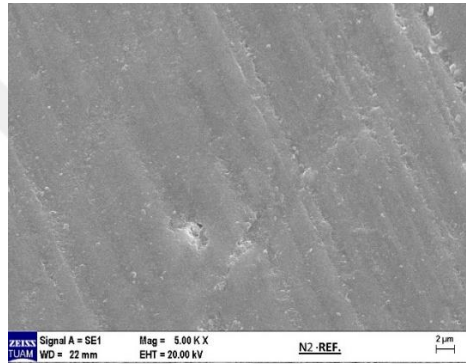


Şekil 4.49 N2 NT6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

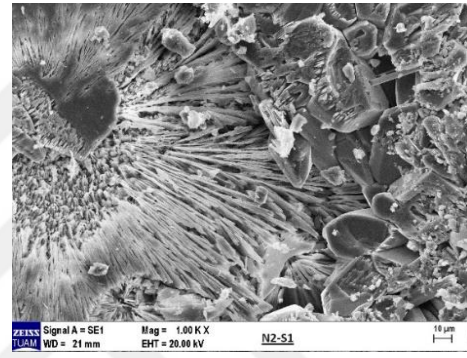
e. N2 S1 numunesi

Derişik SO₂ (150 ml su 500 ml SO₂) ortamında yaşlandırma işlemine tabi tutulan mermer numunesinin yüzeyinde meydana gelen değişiklerin görüntüleri ve kimyasal değişim grafiği Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de verilmiştir. Şekil 4.51 incelendiğinde numune yüzeyinde çok fazla CaSO₄ oluştuğu saptanmıştır. EDX analizi bu oluşumu doğrulamaktadır. Bu oluşum sırasında kristal yapıdaki %33 hacim artışı numune yüzeyinde çok fazla boşluk olumuna neden olmuştur.

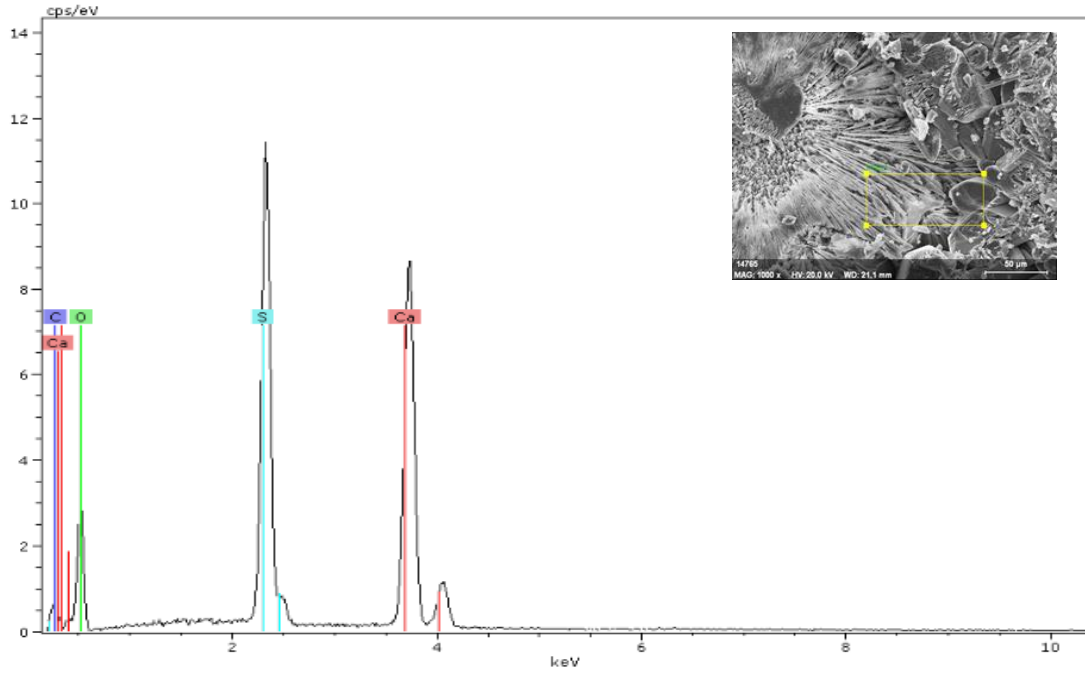
a) Referans Numune



b) S1 Numunesi



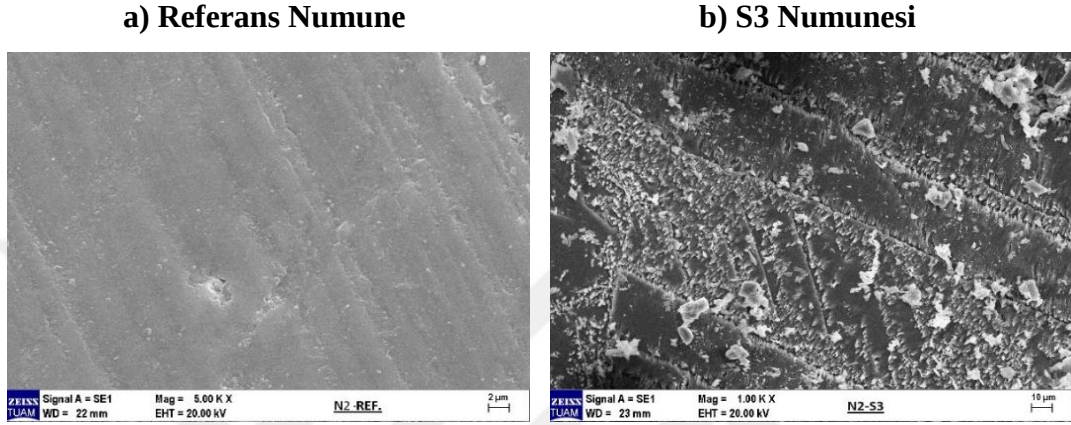
Şekil 4.50 (b) N2 S1 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



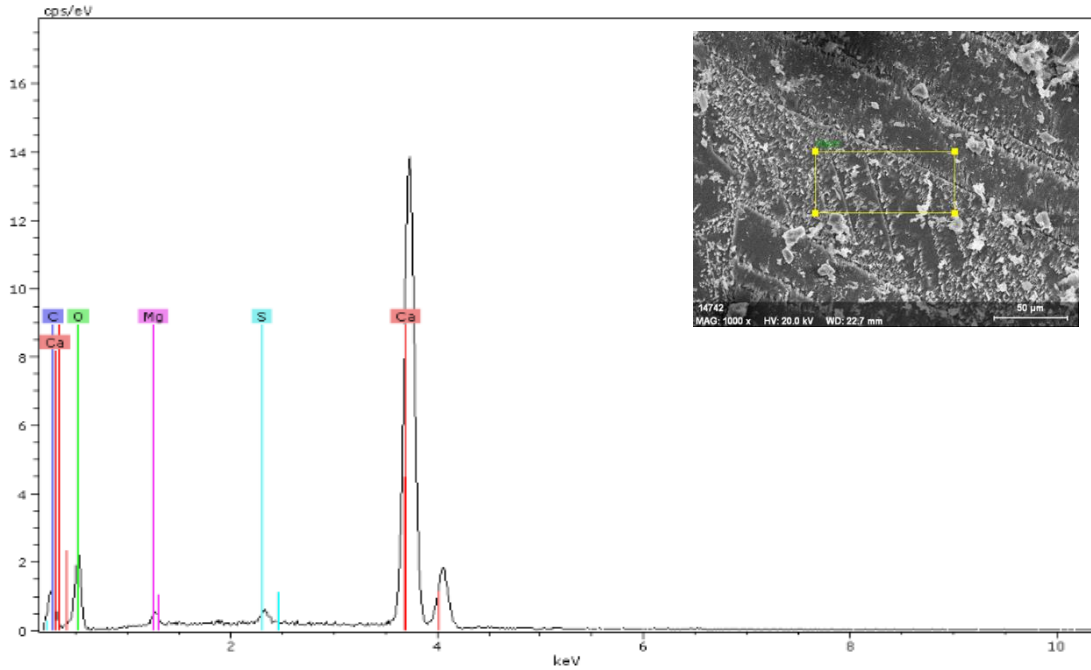
Şekil 4.51 N2 S1 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

f. N2 S3 numunesi

Mermer numunesi ilk olarak derişik SO_2 (150 ml su 500 ml SO_2) sonra derişik HNO_3 (150 ml su 500 ml HNO_3) çözeltilisinde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında mermer numunesi yüzeyinde meydana gelen değişim Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te verilmiştir.



Şekil 4.52 (b) N2 S3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

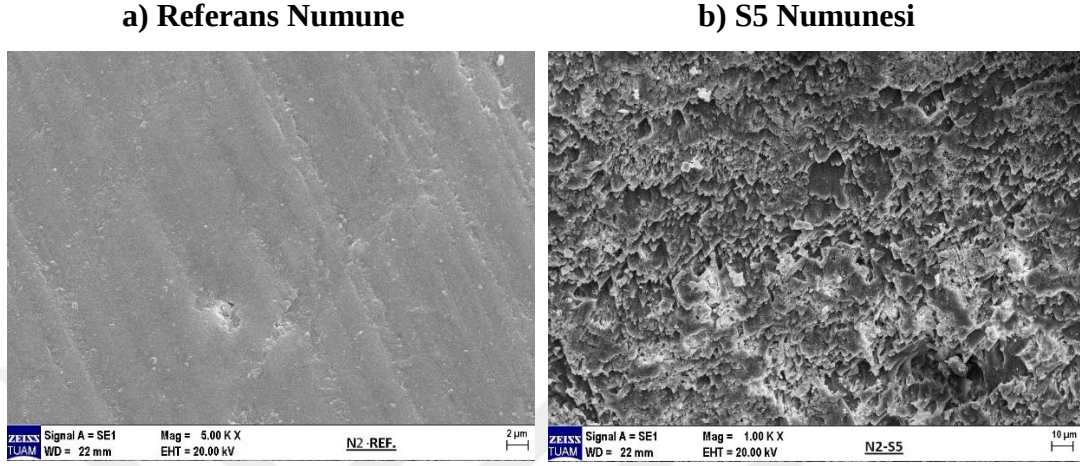


Şekil 4.53 N2 S3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

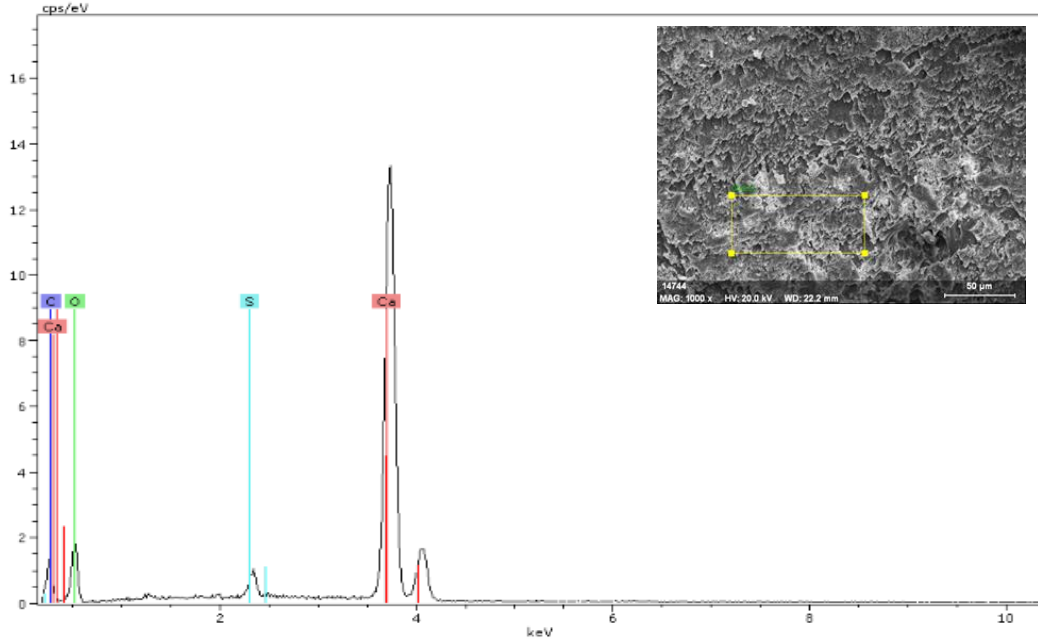
g. N2 S5 numunesi

Mermer numunesi ilk olarak seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) sonra seyreltik HNO_3

(500 ml su 150 ml HNO_3) çözeltisinde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında mermer numunesi yüzeyinde meydana gelen değişim Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te verilmiştir.



Şekil 4.54 (b) N2 S5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

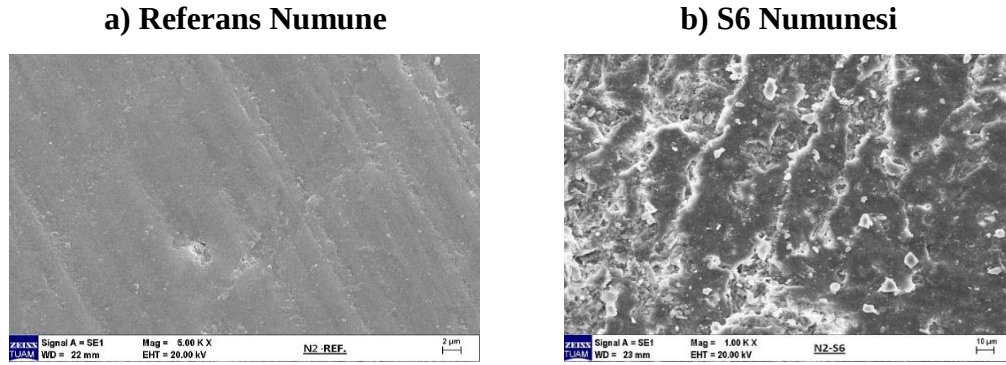


Şekil 4.55 N2 S5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

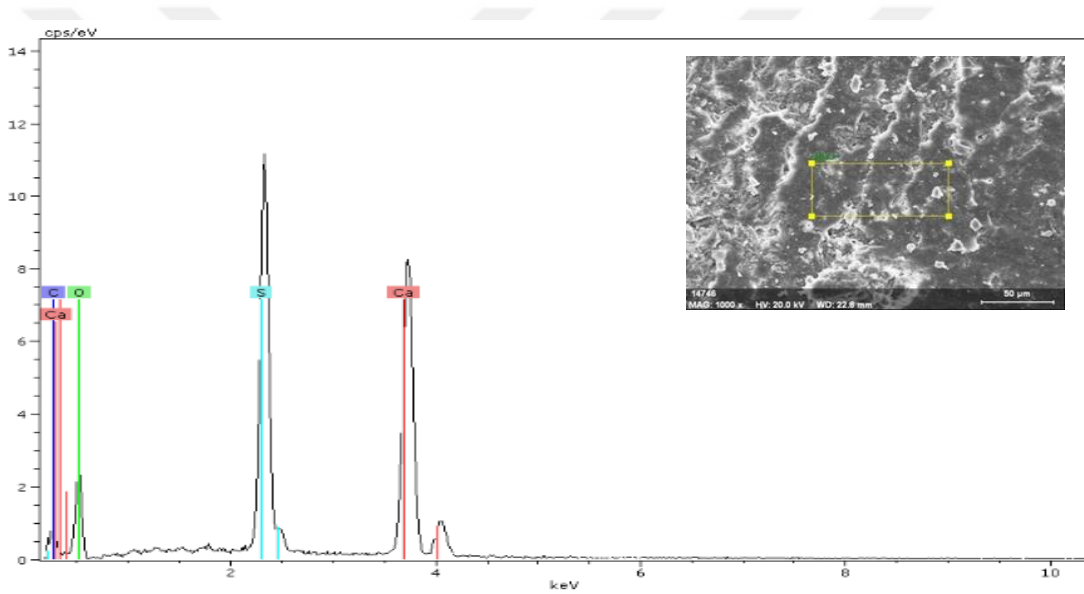
h. N2 S6 numunesi

Mermer numunesi seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) çözeltisinde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında mermer numunesi yüzeyinde

meydana gelen değişim Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.56 (b) N2 S6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



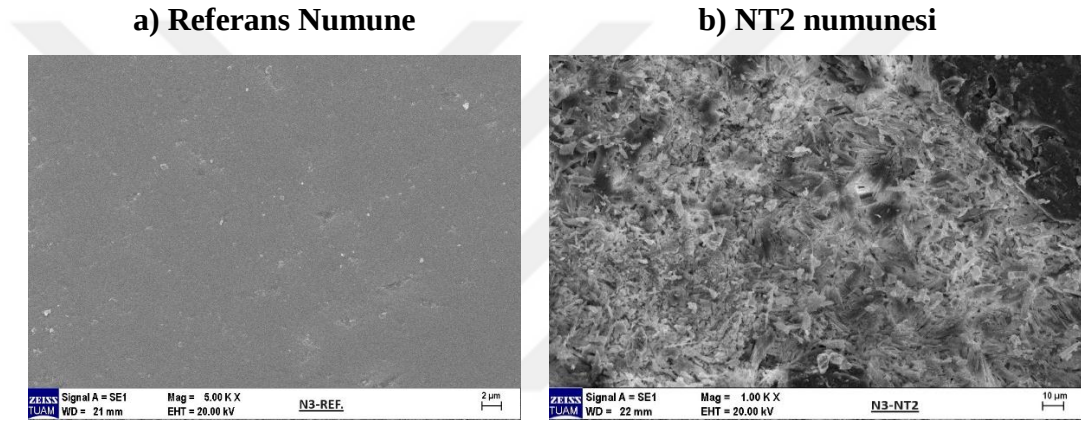
Şekil 4.57 N2 S6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

N2 numunesinde meydana gelen yüzey tahribatlarının N1 numunesine göre daha fazla olduğu saptanmıştır. SEM görüntülerinde bu tahribatlar gözlemlenirken EDX analizlerinde bu değişimler sonrasında oluşan yapıların elementel dağılımları net olarak analiz edilememiştir. Bunun nedeni yeni oluşan minerallerin hacimce mevcut minerallerden fazla olması nedeniyle parça kopmalarının meydana gelmesidir.

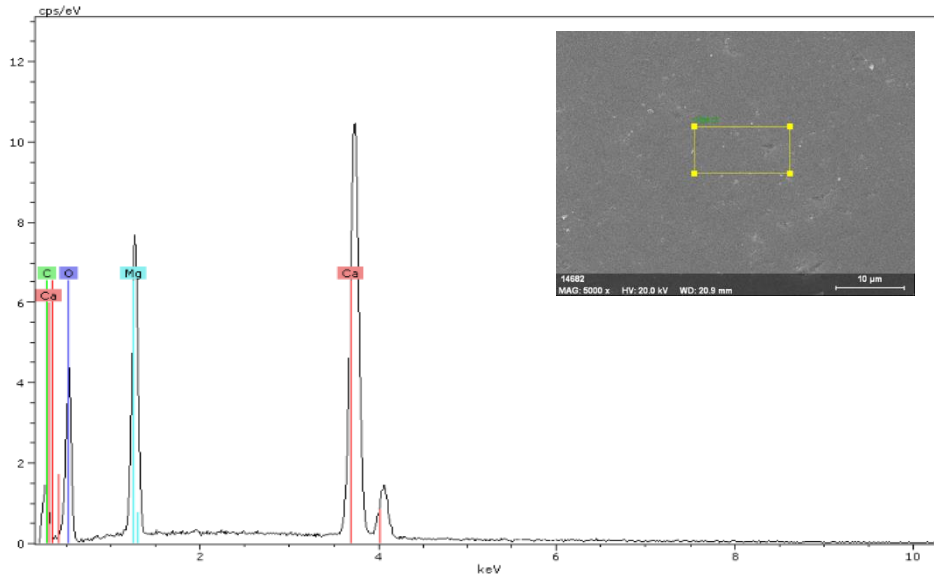
4.6.3 N3 Mermer Numunesi Sonuçları

a. N3 NT 2 numunesi

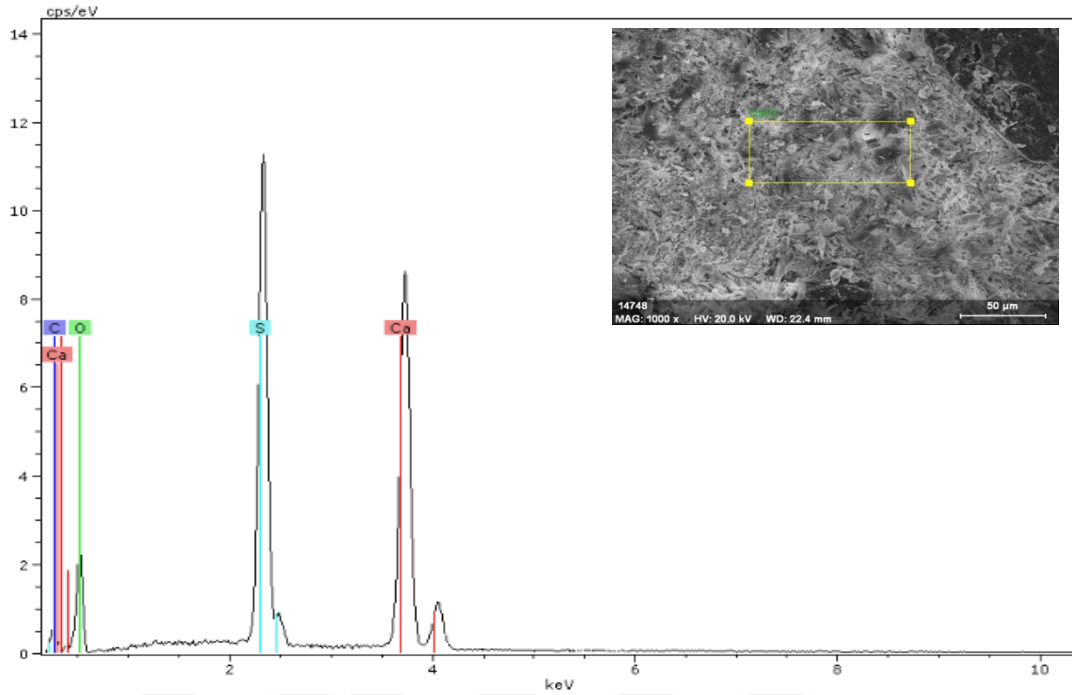
Mermer numunesi ilk olarak derişik HNO_3 (150 ml su 500 ml HNO_3) sonra derişik SO_2 (150 ml su 500 ml SO_2) çözeltisinde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında mermer numunesi yüzeyinde meydana gelen değişim Şekil 4.58 ve Şekil 4.59’da verilmiştir. Şekil 4.60 incelendiğinde mermer numunesinde çok fazla tahribatın meydana geldiğı saptanmıştır. N3 numunesi Dolomitik ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) mermer olduğundan SO_2 reaksiyonu sonucunda Magnezyum sülfata dönüşmektedir.



Şekil 4.58 (b) N3 NT2 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.59 N3 NT2 referans numunesinin yüzey görüntüsü ve EDX grafiğı.

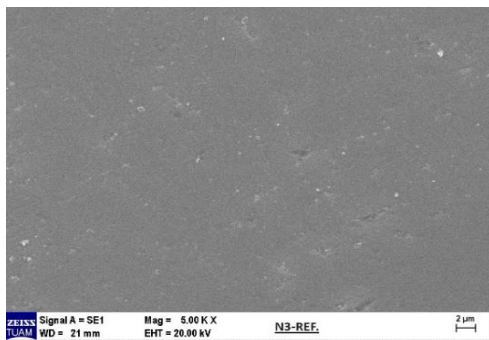


Şekil 4.60 N3 NT2 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

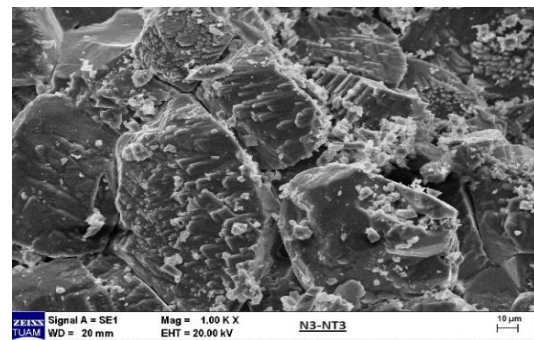
Şekil 4.60 incelendiğinde mermer yüzeyinde ayrışmaların çok fazla olduğu görülmektedir. EDX analizinde ayrışmada SO_2 'nin etkili olduğu saptanmıştır. Reaksiyon sonucunda mermer yüzeyinde magnezumsülfat'ın oluştuğunu söylemek mümkündür N3 NT 3 numunesi

Mermer numunesi derişik HNO_3 (150 ml su 500 ml HNO_3) çözeltisine maruz bırakılmıştır. Numunenin yüzey görüntüsü ve EDX analizi Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de verilmiştir. Şekil 4.62 incelendiğinde numune yüzeyinde bozuşmaların ve kopmaların olduğu görülmektedir.

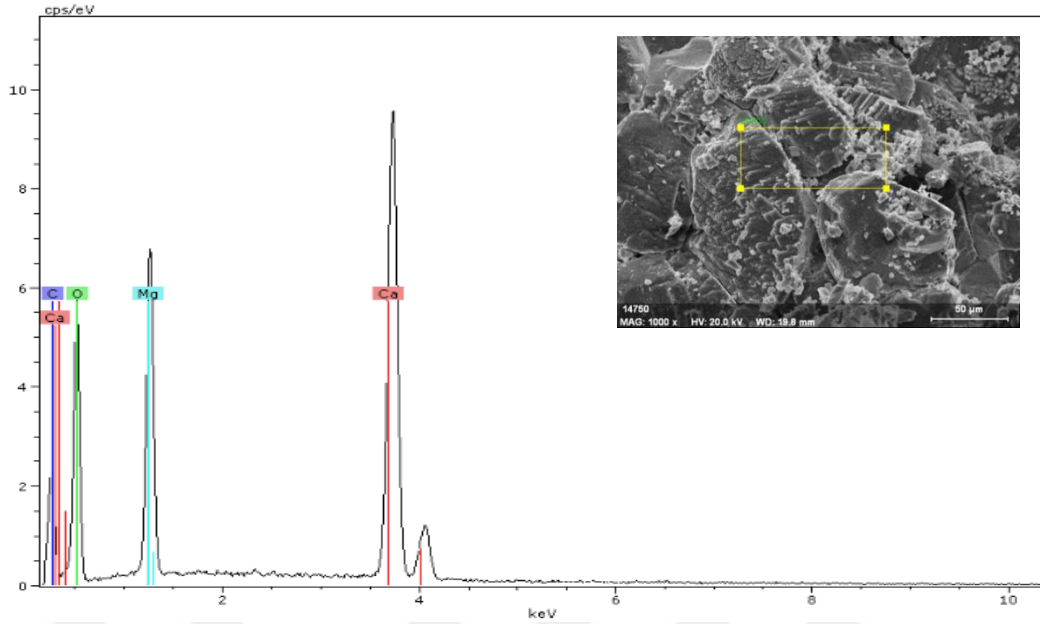
a) Referans Numune



b) NT3 numunesi



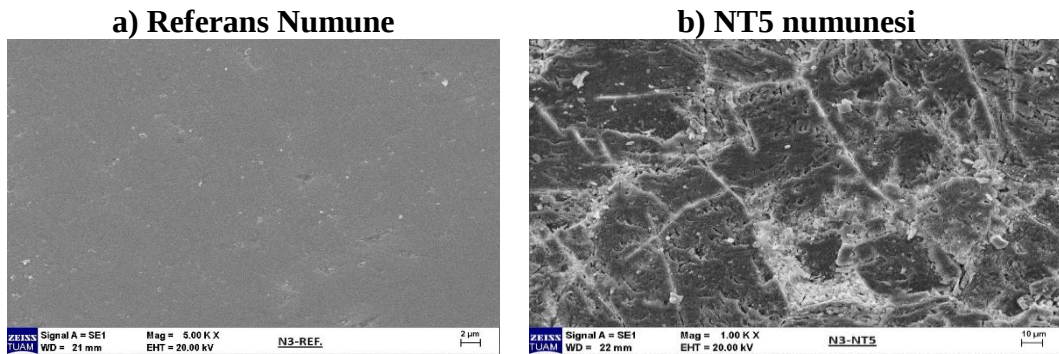
Şekil 4.61 (b) N3 NT3 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



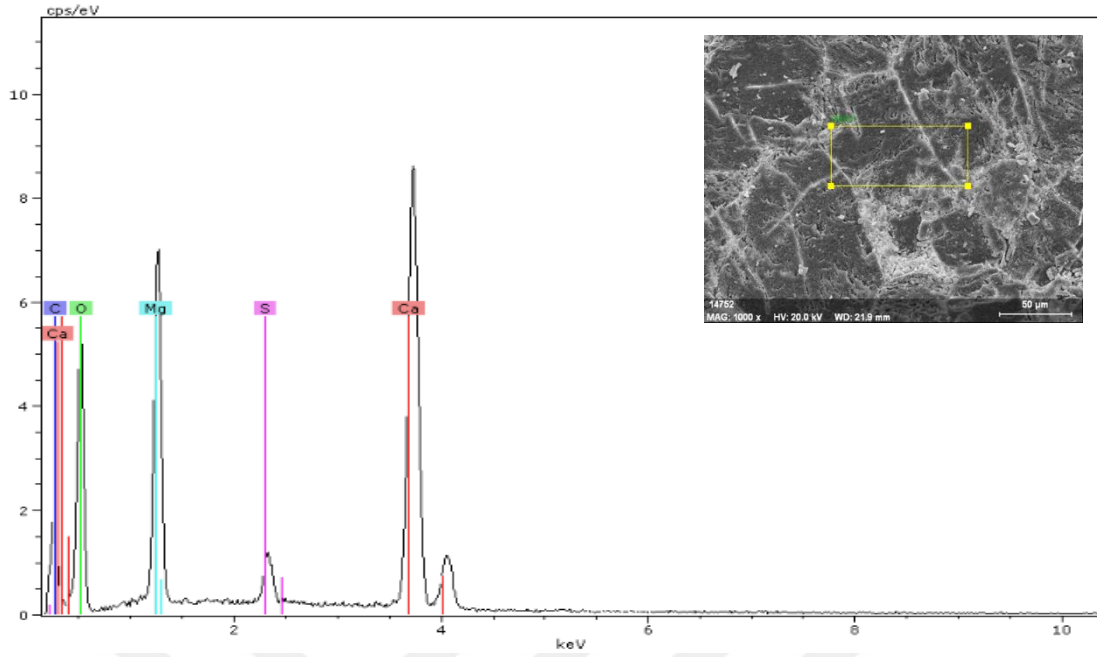
Şekil 4.62 N3 NT3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

b. N3 NT 5 numunesi

Mermer numunesi ilk olarak seyreltik HNO_3 (500ml su 150 ml HNO_3) daha sonra seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) çözeltisine maruz bırakılmıştır. Numunenin yüzey görüntüsü ve EDX analizi Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te verilmiştir. Şekil 4.64 incelendiğinde yüzeyde ayrışmaların meydana geldiği ancak yüzey boşalmalarının çok fazla olmadığı saptanmıştır. Bunun nedeninin N3 numunesinin dolomitik mermer olmasıdır. Dolomitik mermerlerin aside karşı dayanımının Kalsitik mermerlere göre daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur (Akbulut, 2022). Doğaltaşları oluşturan kristallerinin tane boyutu, kimyasal içerik ve mineral içerikleri doğaltaşların aside karşı dayanımını doğrudan etkilediğini söylemek mümkündür.



Şekil 4.63 (b) N3 NT5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

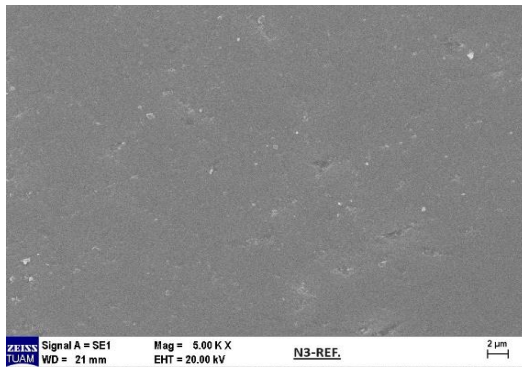


Şekil 4.64 N3 NT5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

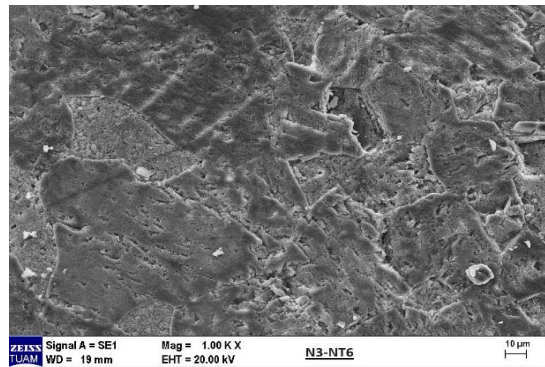
c. N3 NT 6 numunesi

Mermer numunesi seyreltik HNO_3 (500ml su 150 ml HNO_3) çözeltisinde bekletilerek yüzeyinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Numuneye ait SEM ve EDX analizleri Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da verilmiştir. Seyreltik HNO_3 asidin mermer numunesinin yüzeyinde çok fazla tahribat oluşturmadığı ancak azda olsa yüzeyde aşınmalara neden olduğu saptanmıştır.

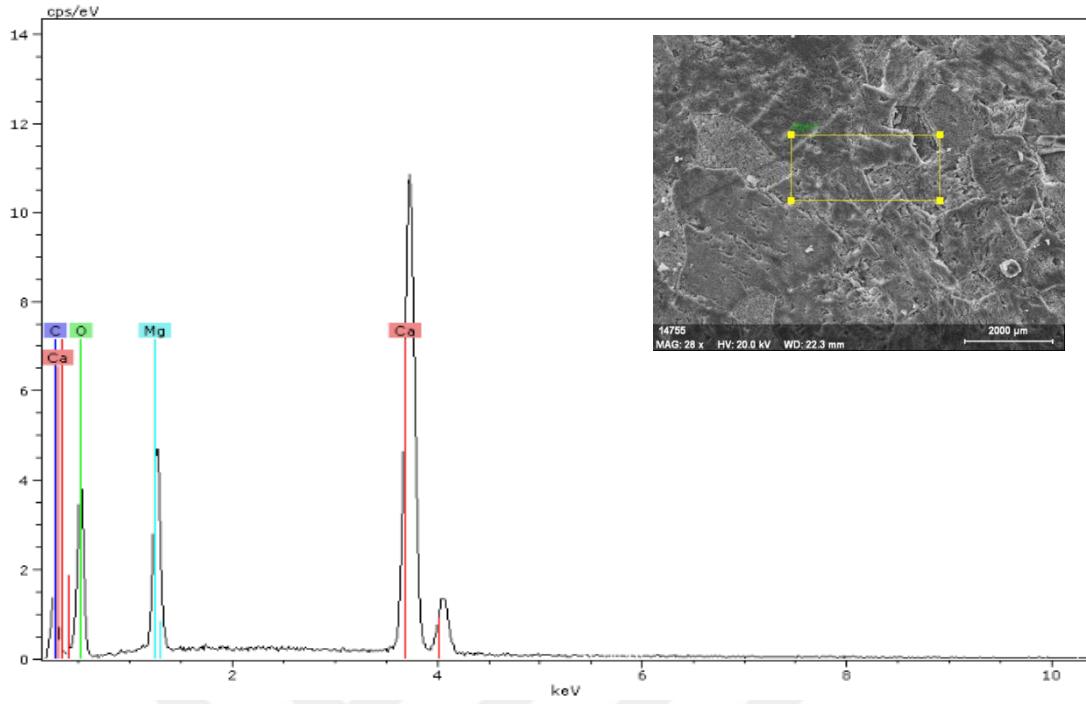
a) Referans Numune



b) NT6 numunesi



Şekil 4.65 (b) N3 NT6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

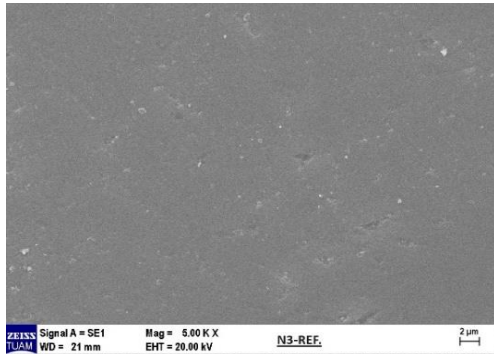


Şekil 4.66 N3 NT6 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

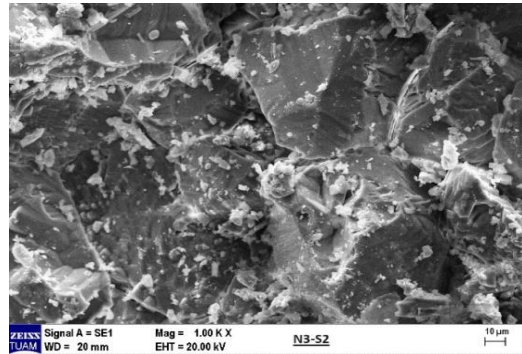
d. N3 S2 numunesi

Mermer numunesi ilk olarak derişik SO_2 (150 ml su 500 ml SO_2) sonra derişik HNO_3 (150 ml su 500 ml HNO_3) çözeltisinde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında mermer numunesi yüzeyinde meydana gelen değişim Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de verilmiştir. Şekil 4.68 incelendiğinde mermer numunesinde çok fazla tahribatın meydana geldiği saptanmıştır. Mermer numunesinin yüzeyinde parça kopmaları ve magnezyum sülfat oluşumu gözlemlenmiştir.

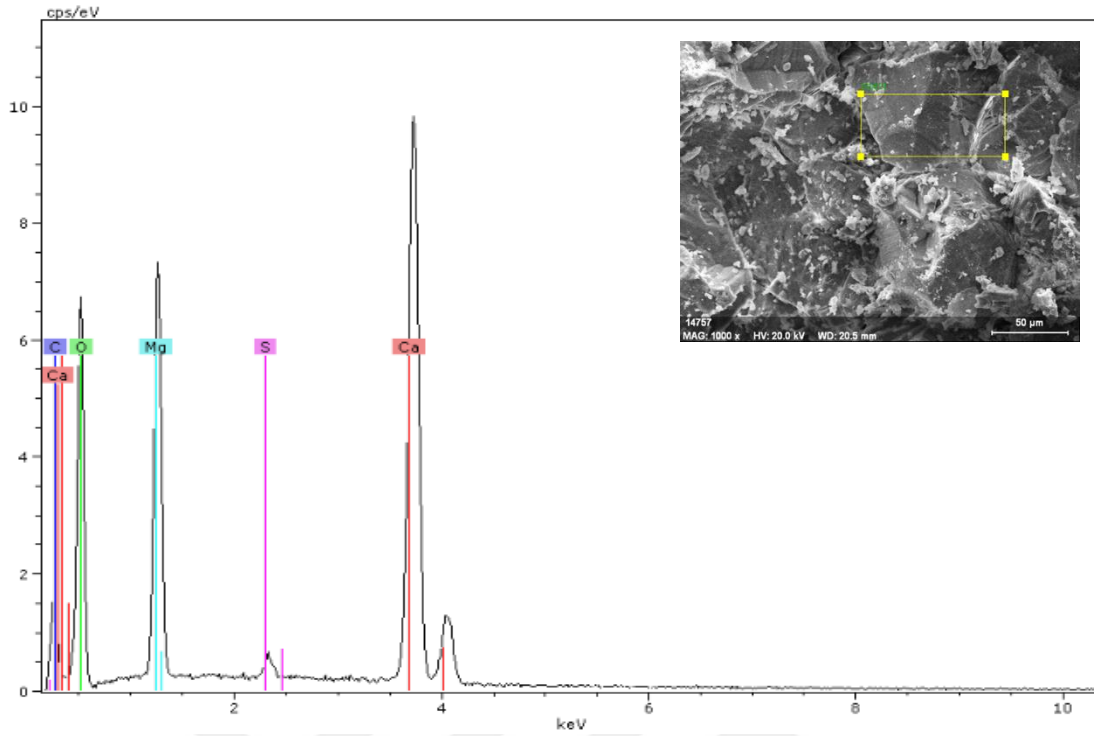
a) Referans Numune



b) S2 numunesi



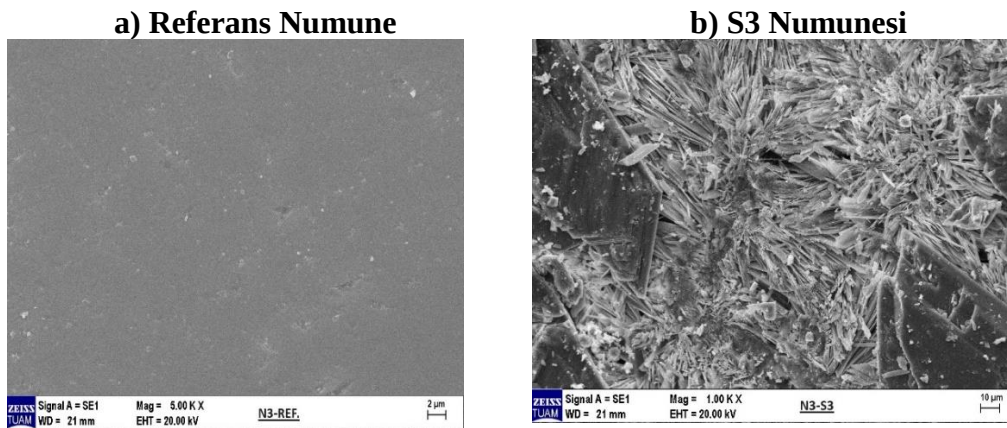
Şekil 4.67 (b) N3 S2 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



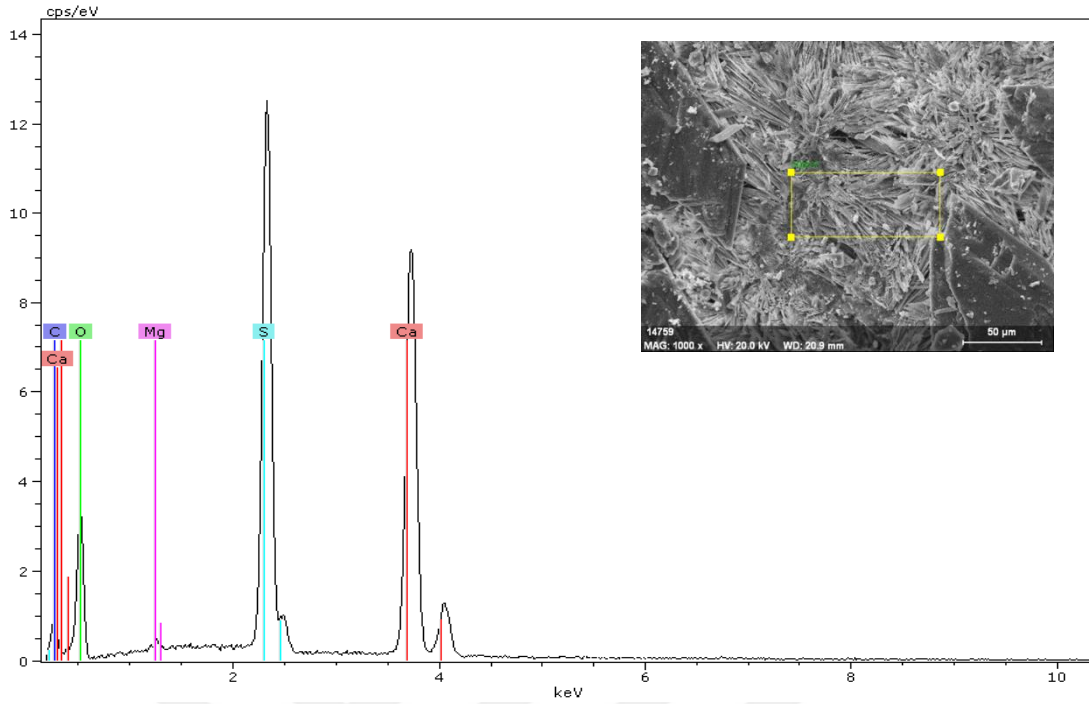
Şekil 4.68 N3 S2 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

e. N3 S3 numunesi

Mermer numunesi derişik SO₂ (150 ml su 500 ml SO₂) çözeltisinde bekletilerek yüzeyinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Numuneye ait SEM ve EDX analizleri Şekil 4.69 ve Şekil 4.70’de verilmiştir. Derişik SO₂ ortamının numune yüzeyinde çok fazla tahribatlara neden olduğu saptanmıştır. SEM fotoğrafları incelendiğinde numune yüzeyine SO₂ ortamın HNO₃ ortamına göre daha fazla zarar verdiğini söylemek mümkündür.



Şekil 4.69 (b) N3 S3 numunesi (a) referans ve yaşılandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

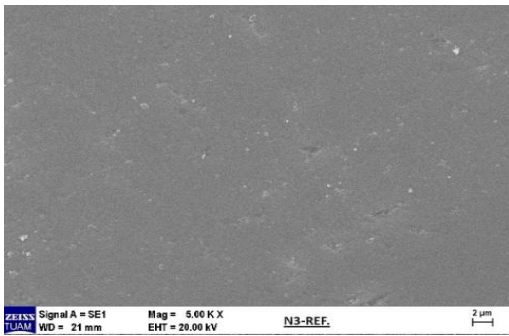


Şekil 4.70 N3 S3 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

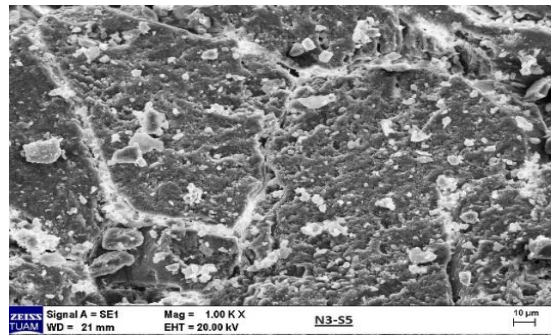
f. N3 S5 numunesi

Mermer numunesi ilk olarak seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) daha sonra seyreltik HNO_3 (500ml su 150 ml HNO_3) çözeltisine maruz bırakılmıştır. Numunenin yüzey görüntüsü ve EDX analizi Şekil 4.71 ve Şekil 4.72’de verilmiştir. Şekil 4.72 incelendiğinde yüzeyde ayrışmaların meydana geldiği ve mermer numunesi yüzeyinde kılcal boşlukların oluştuğu saptanmıştır. Bu boşlukların kimyasal reaksiyon sonrası oluşan yeni bileşiklerin koparak numune yüzeyinden ayrılması sonucunda oluştuğunu söylemek mümkündür.

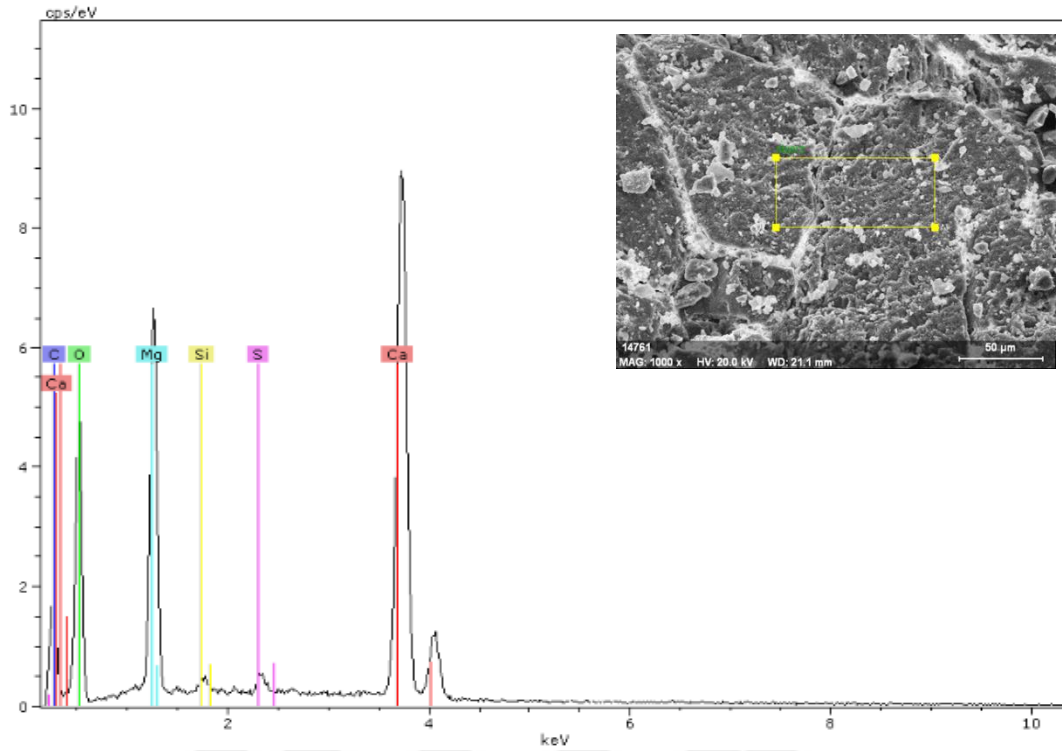
a) Referans Numune



b) S5 Numunesi



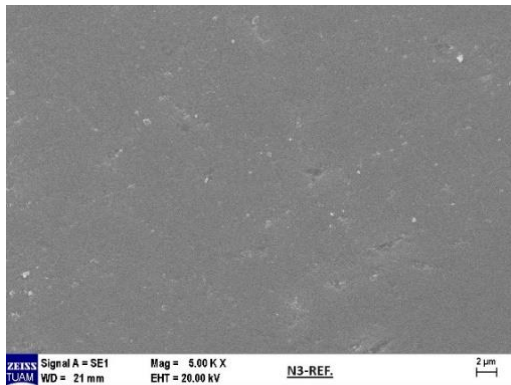
Şekil 4.71 (b) N3 S5 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



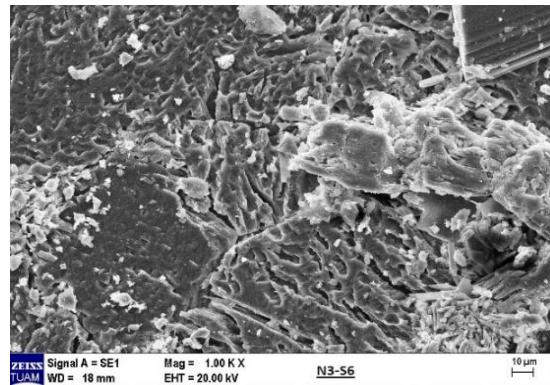
Şekil 4.72 N3 S5 numunenin yüzey görüntüsü ve EDX grafiği.

g. N3 S6 numunesi
Mermer numunesi seyreltik SO_2 (500 ml su 150 ml SO_2) çözeltisinde bekletilerek yüzeyinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Numuneye ait SEM ve EDX analizleri Şekil 4.73 ve Şekil 4.74'te verilmiştir. Seyreltik SO_2 ortamının numune yüzeyinde tahribatlara neden olduğu saptanmıştır.

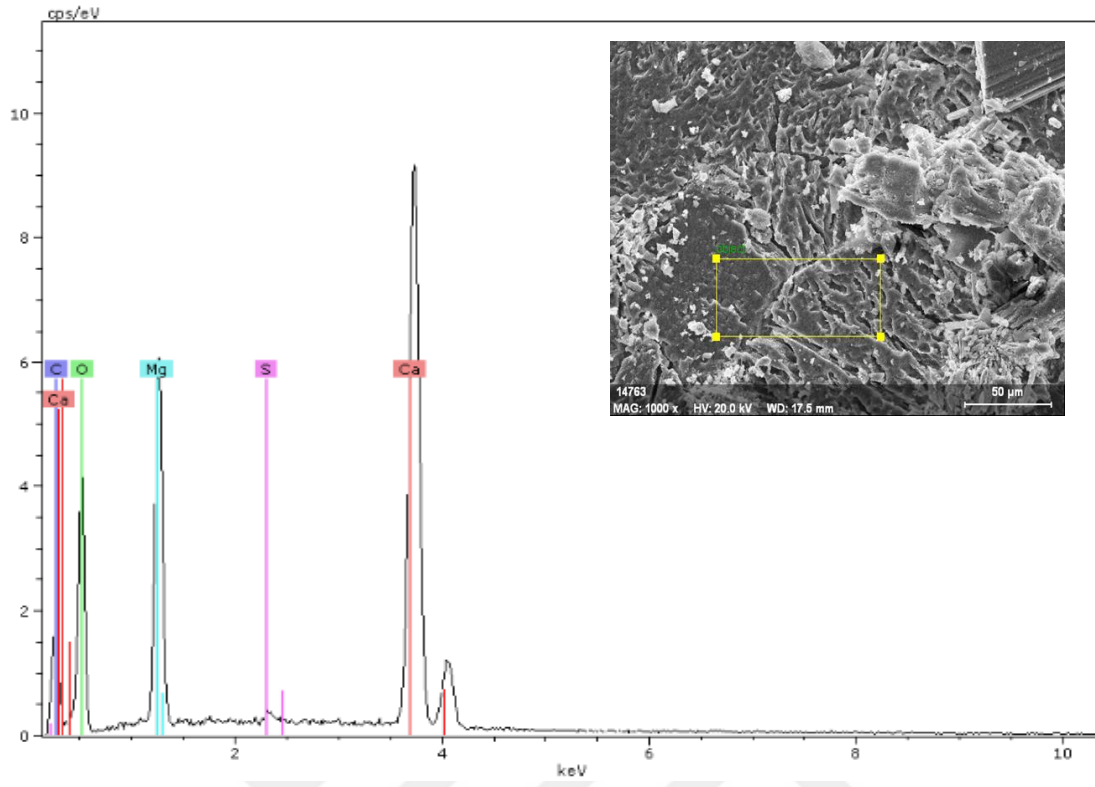
a) Referans Numune



b) S6 Numunesi



Şekil 4.73 (b) N3 S6 numunesi (a) referans ve yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.74 N3 S6 numunesi yaşlandırma işlemi sonrası SEM görüntüsü.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada karbonat kökenli doğaltaşlarda asit yağmurlarının içeriğinin meydana getireceği ayrışma ve bozuşmalar incelenmiştir. Çalışma kapsamında farklı derişimdeki H_2SO_4 ve HNO_3 ayrı ayrı ve ardışık olarak kombinasyon halinde değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda;

- İnce tane boyutuna sahip doğaltaşların iri tane boyuna sahip doğaltaşlara göre asit yağmurlarına karşı daha dayanıklı olduğu,
- Sülfürük asidin (SO_2), Nitrik (HNO_3) göre doğaltaşlara daha fazla zarar verdiği,
- Dolomitik ve Kalsitik doğaltaşların asit yağmurlarına dayanımları arasında fazla bir farkın olmadığı,
- Ardışık olarak yapılan yaşlandırma testi ile ardışık yapılan testler arasında çok fazla değişimin olmadığı,
- Derişik asitlerin seyreklik asitlere göre doğaltaşa daha fazla zarar verdiği belirlenmiştir.
- Dolomitik mermer olan N3 numunesinde, Kalsitik mermer olan N1 ve N2 numunelerine göre aside karşı dayanımının daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.
- Dolomitik taşların beyazlık değerlerinde fazla bir değişimin olmadığı, Kalsit içerikli doğaltaşların derişik ortamlarda beyazlık değerlerinin arttığı,
- Parlaklık değerlerinin asidik ortamda düştüğü en fazla düşüşün derişik SO_2 ortamda meydana geldiği,
- Asit etkileşimi doğaltaşların yüzey özelliklerini bozduğu, yüzeylerde ayrışma ve aşınmalara sebep olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada farklı asit ortamları denenmiş ancak derişik asidik ortamdan çıkan yine derişik ortamlı asitte, seyreklik asitten çıkan seyreklik ortamdaki asitte yaşlandırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Etkileşimi daha net göre bilmek için her numune girdiği derişimin yanı sıra diğer ortamda da yaşlandırmaya tabi tutularak yeniden deneyler yapılabilir. Yani derişik ortamdan çıkarılan numune hem farklı ortamdaki derişik, seyreklik ortam ve kendi derişik ortamının asidinin seyreklik ortamına konularak yüzey özellikleri incelenmelidir bu sayede asidik ortamın yüzey özelliklerine net katkısı ortaya konmuş olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Akbulut, Z. F. (2022). SO₂ buharına maruz bırakılmış bazı doğal taşların yüzey özelliklerinin incelenmesi. *YYU FBED*, 27(168-180).
<https://doi.org/10.53433/yyufbed.1085965>
- Alves C, Figueiredo C, Maurício A (2017) Petrolojik özelliklerin duyarlılığının değerlendirilmesi için tuz aşınması laboratuvar testlerinin eleştirel bir tartışması. *Procedia Earth and Planetary Science* 17:324–327
- Ausset, P., Lefèvre, R.A., Del Monte, M., & Girardet, F. (2000). Early mechanisms of development of sulphated black crusts on carbonate stone. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, 19-24 June 2000. Retrieved from file-Rh5sEDZ0iCuIPPyT60sZWvkq.pdf.
- Benavente, D., Martínez-Verdu, F., Bernabeu, A., Viqueira, V., Fort, R., García del Cura, M. A., Illueca, C., & Ordóñez, S. (2003). Influence of surface roughness on color changes in building stones. *Color Research & Application*, 28(5), 343-351.
<https://doi.org/10.1002/col.10178>
- Bonazza, A., Messina, P., Sabbioni, C., Grossi, C.M. and Brimblecombe, P., (2009) Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe, *Science of The Total Environment*, 407(6), 2039-2050.
- Böke, H., & Gauri, K. L. (2003). Reducing marble-SO₂ reaction rate by the application of certain surfactants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 142(59-70).
<https://doi.org/10.1007/BF01186239>
- Ceylan, H. R., Çiftçi, H., Gürsoy, M., Arsoy, Z., & Evcin, A. (2020). Effects of various cleaning chemicals on the surface properties of marbles. *AKÜ FEMÜBİD*, 20(331-339). <https://doi.org/10.35414/akufemubid.643334>
- Cobourn, W. G., Gauri, K. L., Tambe, S., Li, S., & Saltik, E. (1993). Laboratory measurements of sulfur dioxide deposition velocity on marble and dolomite stone surfaces. *Atmospheric Environment*, 27B(2), 193-201.
[https://doi.org/10.1016/0957-1272\(93\)90028-8](https://doi.org/10.1016/0957-1272(93)90028-8)

- Çelik, M. Y., Arsoy, Z., & Sert, M. (2019). The effect of SO₂ on the deterioration of İscehisar (Afyonkarahisar) andesite used as building stone. *10th International Marble and Natural Stones Congress and Exhibition*, Bursa, Turkey.
- Çelik, M. Y., Ersoy, M., Sert, M., Arsoy, Z., & Yeşilkaya, L. (2021). Investigation of some atmospheric effects in the laboratory tests on deterioration of andesite (İscehisar-Turkey) used as the building stone of cultural heritages. *Arab Journal of Geosciences*, 14(103).
- Çelik, M. Y., Sert, M., & Arsoy, Z. (2019). Investigation of the effect of SO₂ on the deterioration of Döğer (İhsaniye-Afyonkarahisar) tuff used as building stone. 1st International Symposium on Innovations in Civil Engineering and Technology.
- Çelik, M. Y., & Sert, M. (2020). An Assessment of Pore Size Distribution Changes of the Andesite (İscehisar, Turkey) Used as Building Stone of Cultural Heritages in Relation to the Artificial Accelerated Ageing Factors. *Geoheritage*, 12, 71.
- Çetin C., Kültür varlıkları koruma ve onarım bölümü, Taş malzeme bilgisi ve bozulmaları ders notu, Ankara Üniversitesi, (2017)
- Çetintaş, S., & Akboğa, Z. (2020). Investigation of resistance to ageing by SO₂ on some building stone. *Construction and Building Materials*, 262, 120341. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120341>
- Del Monte, M., & Sabbioni, C. (1986). Chemical and biological weathering of an historical building: Reggio Emilia Cathedral. *The Science of the Total Environment*, 50, 165-182.
- Del Monte, M., Sabbioni, C., & Zappia, G. (1987). The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *The Science of the Total Environment*, 67, 17-39.
- Dionísio, A., & Ribeiro, T. (2013). When graffiti is not art: the damage of alkyd sprays on calcareous stones employed in Cultural Heritage. *Chapter 1 in Graffiti Issues in Cultural Heritage*.
- Franzoni, E. and Sassoni, E. (2011). Correlation between microstructural characteristics and weight loss of natural stones exposed to simulated acid rain, *Science of The Total Environment*, 412–413, 278-285.

- Gauri, K. L., & Gwinn, E. R. (1982-83). The effect of grain size and relative humidity on the reaction between marble and SO₂. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15(3), 245-256.
- Gomes, V., Dionísio, A., & Pozo-Antonio, J. S. (2018). The influence of the SO₂ ageing on the graffiti cleaning effectiveness with chemical procedures on a granite substrate. *Science of the Total Environment*, 625, 233-245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.291>
- Katsanos, N. A., De Santis, F., Cordoba, A., Roubani-Kalantzopoulou, F., & Pasella, D. (1999). Corrosive effects from the deposition of gaseous pollutants on surfaces of cultural and artistic value inside museums. *Journal of Hazardous Materials A*, 64, 21-36.
- Lipfert, F. W. (1989). Dry Deposition Velocity as an Indicator for SO₂ Damage to Materials. *JAPCA*, 39(4), 446-452.
- Liu, vd. (2021). Building stone has widespread use in construction materials. *Journal of Construction*, 10(2), 123-134.
- Liu, N., Li, H., & Zhang, Y. (2021). Dynamic fracture behaviors and failure characteristics of rock under chemical corrosion. *Journal of Hazardous Materials*, 64, 21-36. Retrieved from file-V9r4LSxBSKw9wO9EdG0vwk0s.pdf.
- Liu, X., Wang, Y., & Zhao, J. (2022). Modelling the penetration of SO₂ within natural stones and its aging effects. *Journal of Environmental Sciences*, 34(5), 678-690. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.02.012>
- Liu, Y., Zhang, X., Wang, J., & Zhao, L. (2021). The effects of sulfur dioxide on the roughness and aging of natural stones. *Journal of Environmental Engineering*, 145(6), 04019022.
- Meierding, T.C. (1993). Inscription legibility method for estimating rock weathering rates. *Geomorphology*, 6, 273-286.
- Ocak, Y. (2007). Protection of the marble monument surfaces by using biodegradable polymers. *Master's Thesis, İzmir Institute of Technology*.

- Öcal, A. D., & Dal, M. (2012). Doğal Taşlardaki Bozunmalar. Mimarlık Vakfı İktisadi İşletmesi.
- Öcal A.D., Kayaçtan yapılmış eski eser koruma çalışmalarına arkeometrik bir yaklaşım: ayrışma durumu haritası. Türkiye ve Kolombiya'daki anıt eserlerin bozunma analizi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2010) 119 s. (Yayımlanmamış).
- Rodríguez-Navarro, C., & Sebastian, E. (1996). Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *The Science of the Total Environment*, 187, 79-91.
- Rodríguez-Navarro, C., Rodríguez-Navarro, A., Elert, K., & Sebastian, E. (2004). Role of marble microstructure in near-infrared laser-induced damage during laser cleaning. *Journal of Applied Physics*, 95(7), 3350-3358.
- Rosso, H. (2016). Acid rain effects on the roughness, gloss, and color of marble surfaces. *Journal of Building Materials*, 144(2), 655-660.
- Skoulidakis, T. H., & Papakonstantinou-Ziotis, S. (1981). Gypsum formation on sulfated marble. *Atmospheric Environment*, 15(3), 289-297.
- Spiker, E. C., Hosker Jr., R. P., Weintraub, V. C., & Sherwood, S. I. (1995). Laboratory study of SO₂ dry deposition on limestone and marble: Effects of humidity and surface variables. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(2679-2685). <https://doi.org/10.1007/BF01186239>
- Steiger M., Charola A.E., Sterflinger K., Weathering and deterioration. In *Stone in Architecture: Properties, Durability*, ed. S. Siegesmund, R. Snethlage, and E. Winkler. (2010) Berlin, Germany: Springer.
- Tecer, L. (1999). Laboratory experiments on the investigation of the effects of sulphuric acid on the deterioration of carbonate stones and surface corrosion. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114: 1–12. Retrieved from file-5X10aPlSggyverzOaAr6Lvem.pdf.
- Torraca G., Lectures on materials science for architectural conservation. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute. (2009)

Wondyfraw M., Mechanisms and effects of acid rain on environment, J Earth Sci Clim Change, (2014) 5:6

Zhang, Y., Cao, C., Du, H., Huang, J., Guo, X., Luo, Q., & Ren, J. (2023). Investigation into the Gaseous SO₂ Attack on Sandstone in the Yungang Grottoes. *Minerals*, 13(123). <https://doi.org/10.3390/min13010123>

