

CivilTech

International Symposium on Innovations in
Civil Engineering and Technology

23-25 OCTOBER 2019
AFYONKARAHİSAR-TURKEY

BOOK OF PROCEEDINGS

VOLUME I

EDITORS

Hüseyin AKBULUT
Cahit GÜRER
Gökhan GÖRHAN
Gökhan KÜRKLÜ
B. Enis KORKMAZ



**1st International Symposium on
Innovations in Civil Engineering
and Technology**

I CIVILTECH 2019

BOOK OF PROCEEDINGS

VOLUME 1

**Afyonkarahisar
October 23-25, 2019**

BOOK OF PROCEEDINGS

First International Symposium on Innovations in Civil Engineering and Technology
(1ST I CIVILTECH)

THEME: Innovations in Civil Engineering and Technology

PUBLISHER: Prof. Dr. Hüseyin AKBULUT

EDITED BY: Hüseyin AKBULUT, Cahit GÜRER, Gökhan GÖRHAN, Gökhan KÜRKLÜ and Burak Enis KORKMAZ

COMPILATION BY: Şule YARCI, Süleyman GÜCEK, Ayfer ELMACI and Merdan Törehan TURAN

PLACE OF PUBLICATION: Afyonkarahisar - TURKEY

DATE: 16.12.2019

VOLUME: 1

ISBN: 978-605-031-372-7

COPYRIGHT: This work is subject to copyright. All rights are reserved, whether the whole or part of the material is concerned. Nothing from this publication may be translated, reproduced, stored in a computerized system or published in any form or in any manner, including, but not limited to electronic, mechanical, reprographic or photographic, without prior written permission from the publisher www.iciviltech.com s.iciviltech@gmail.com. The individual contributions in this publication and any liabilities arising from them remain the responsibility of the authors. The publisher is not responsible for possible damages, which could be a result of content derived from this publication.



Investigation of the Effect of SO₂ on the Deterioration of Döğer (İhsaniye-Afyonkarahisar) Tuff Used as Building Stone

Mustafa Yavuz Çelik^{*1}, Murat Sert², Zeyni Arsoy³

**Corresponding author's email address
(mycelik@hotmail.com; mycelik@aku.edu.tr)*

Abstract

Natural building stones are exposed to environmental impacts as well as atmospheric effects for many years. The various gases forming the air pollution affect the natural stones as atmospheric pollution. Due to these effects, negative changes occur in physical and mechanical properties as well as surface color changes. In this study, the changes of the sulfur gases (SO₂) which can be found in the atmosphere on the tuffs used as building stone were investigated by experimental laboratory studies. Determination of resistance to SO₂ action in the presence of humidity was carried out according to TS EN 13919 standard. In addition to normal specimens, surface protective silane-based chemicals were used for reducing the SO₂ degradation effect. In the post-experiment samples, the weight change in the samples decreased by 1,61% in untreated samples and by 0,557% in treated samples. The effect of SO₂ in the tuff samples used in the experiments was investigated by SEM (Scanning Electron Microscope) and sulphate minerals formed on the surface were determined. As a result of experimental studies, it can be said that Döğer tuffs are resistant to SO₂ deterioration due to low mass loss.

Keywords: Döğer tuff, building stone, deterioration, SO₂ effect, protect chemical.

Yapı Taşı Olarak Kullanılan Döğer (İhsaniye-Afyonkarahisar) Tüfünün Ayrışmasında SO₂ Etkisinin İncelenmesi

Özet

Doğal yapı taşları bulunduğu ortamda uzun yıllar boyunca çevresel etkilerin yanı sıra atmosfer etkilerine de maruz kalmaktadır. Hava kirliliğini oluşturan çeşitli gazlar, atmosferik kirlilik olarak doğal taşları etkilemektedir. Bu etkiler nedeniyle yüzeysel renk değişimlerinin yanı sıra, fiziksel ve mekanik özelliklerde de olumsuzlar ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada, atmosferde bulunabilen kükürtlü gazların (SO₂) yapı taşı olarak kullanılan tüfler üzerinde meydana getirdiği değişiklikler,

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon Meslek Yüksek Okulu, Doğal Yapı Taşları Programı, Afyonkarahisar, Türkiye

² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye (speaker author)

³ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

deneysel laboratuvar çalışmaları ile incelenmiştir. Nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deneyleri TS EN 13919 standardına göre yürütülmüştür. SO₂ yıpratma etkisinin azaltılmasına yönelik olarak normal örneklerin yanı sıra yüzey koruyucu silan esaslı kimyasal maddeler sürülmüş örnekler de kullanılmıştır. Deney sonrası örneklerde kütle ağırlık değişimi ortalama olarak, normal örneklerde %1,961, koruyucu sürülmüş örneklerde %0,557 azalmıştır. Deneylerde kullanılan tuf örneklerinde meydana gelen SO₂ etkisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile de incelenmiş ve yüzeyde oluşan sülfat mineralleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda Döğer tüflerinin SO₂ yıpratmasına karşı kütle kaybının düşük olmasından dolayı bu etkiye karşı dayanıklı olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Döğer tüfü, yapı taşı, ayrışma, SO₂ etkisi, koruyucu kimyasal madde.

1. Giriş

Türkiye, Neojen ve Kuvaternerde başlayıp tarihsel çağlara kadar uzanan dönemde oldukça şiddetli ve yaygın bir volkanik faaliyete sahne olmuştur. Bu olaylar sonucunda volkanizma ürünü olan lav, tuf, aglomeralar Türkiye yüz ölçümünün yaklaşık %10'unu kaplamaktadır. Batı ve Orta Anadolu'da çok geniş alanlar kaplayan tuf oluşumları vardır. Erzurum, Sivas, Kayseri, Ürgüp, Nevşehir, Konya dolaylarının tüfleri Selçuklu mimarisinin esas yapı taşları olarak tüm eserlerinde kullanılmıştır. Günümüzde ise Foça, Çeşme, Çanakkale, Afyon, Nevşehir tüfleri ekonomik olarak kullanılmakta ve değerlendirilmektedir [1].

Türkiye'deki bütün volkanik arazilerde piroklastik kayalara rastlanır ve bu kayalar andezit, dasit ve trakitler arasında veya genelde birlikte bulunurlar. Tüfler, volkanik patlamalar sırasında katı halde dışarı püsküren, tane boyutu 2 mm' nin altında ve %75'in üzerinde piroklastik malzeme içeren, başlıca volkan camı parçaları, kristal ve kayaç parçaları şeklinde olan malzemelerdir [2]. Tüfler, içerdikleri volkan camı, kayaç parçası ve kristal içeriklerine göre sınıflandırıldıklarında vitrik, litik ve kristal tuf olarak adlandırılmıştır. Vitrik tuf tamamen volkan camından oluşmakta olup, yer yer kayaç parçaları yanı sıra az miktarda kuvars, biyotit ve hornblend mineralleri içermektedir. Litik tüfler, yaklaşık %30-60 oranında volkan camı ile kuvars, plajiyoklaz, biyotit fenokristalleri ile kayaç parçalarından oluşmaktadır. Kristal tuf, yaklaşık %25-45 oranında volkan camı ile kuvars, plajiyoklaz, biyotit ve hornblend fenokristallerinden oluşmaktadır [3].

Volkanik kökenli olan tüfler, doğal yapı taşı olarak kullanılan önemli yapı malzemelerinden birisidir. Özellikle Selçuklu ve Osmanlı mimarisinde cami, medrese, kervansaray, han, çeşme gibi günümüze kadar gelebilmiş çok sayıda yapıda tüflerin kullanıldığı görülmektedir. Tüflerin çok yaygın olarak bulunmasının yanı sıra kolay işlenebilmesi bu tercihin en önemli sebeplerindedir. Afyonkarahisar yöresinde Ayazini, Seydiler ve Döğer yörelerinde tuf ocakları işletilmekte ve üretilen bu tüfler bölgede yapı taşı olarak kullanılmaktadır. Döğer tüflerinin yapı taşı olarak kullanıldığı tarihi ve güncel yapılara örnekler Şekil 1'de verilmiştir.

Doğal yapı taşlarının ayrışmasında, petrografik, mineralojik, yapısal ve dokusal özellikler gibi taşın kendi yapısından kaynaklanan faktörlerin yanı sıra sıcaklık, nem, çeşitli gazlar ve hava kirliliği gibi atmosferik kirlenmeler de etkili olmaktadır. Atmosferden kaynaklanan çeşitli gaz ve bileşikler kapsamında CO₂, NO₂, SO₂, SO₃, su buharı ve tuz buharı sayılabilir. Yapılarda ve özellikle tarihi binalarda bu etkileri önleyerek doğal taşların daha uzun süre ayrışmadan kalabilmelerini sağlamak amacıyla su itici ve koruyucu kimyasal maddeler kullanılmaktadır.

Literatürde tüflerle ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı tüflerin yapı taşı olarak kullanımı, mühendislik özellikleri ve restorasyon çalışmaları ile ilgilidir. Literatürde atmosferik etkiler nedeniyle doğal yapı taşlarında meydana gelen ayrışmaları inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır [4-10]. Bunların büyük bir çoğunluğu SO₂ emisyonlarıyla ilgilidir. Attewell ve Taylor [11], kirli bir çevrede yapı taşlarının zaman bağımlı atmosferik ayrışmasını incelemişlerdir. Spiker vd. [12], kireçtaşı ve mermer üzerinde SO₂ birikmesine nem ve yüzey değişkenlerin etkisini laboratuvar ortamında değerlendirmişlerdir. Mayerhofer vd. [4], Avrupa'da SO₂ ve NO emisyonlarının neden olduğu maddi hasarların ekonomik olarak değerlendirilmesi prosedürünü açıklamışlardır. Vella vd. [13], Malta'daki kiliselerin dış duvarlarının kireçtaşı yüzeyleri üzerindeki sülfat konsantrasyonunun, sülfür dioksit kirliliğinin ana kaynağı olan bir enerji santrali ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Frasca ve Yamamoto [14], Brezilya ticari granitlerinde, asidik çözeltilere daldırmak suretiyle, iklim değişikliğinin (termal şok), atmosferik kirlleticilerin (SO₂), tuz buharının (iklim odacıklarındaki) ve tuz kristalleşmesinin (çiçeklenme) etkisini incelemişlerdir. Olaru vd. [8], İspanya'da anıtsal yapı malzemesi olarak kullanılan dolomitik kireçtaşının nemli ortamda SO₂ kuru birikme özelliklerini ve 3 farklı koruyucu kimyasal maddenin koruma potansiyelini değerlendirmişlerdir. Torok vd. [15], çeşitli teknikler kullanılarak kireçtaşlarında toz ve kabuk oluşumunu incelemek için yeni bir yaklaşım sunmuşlardır. Çalışmada, toplam poliaromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonunun, malzemelerin mineralojik bileşimine, ana ve eser element dağılımındaki farklılıklara ve farklı hava kirleticilerinin maruz kalma özelliklerine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Germinario vd. [10], kentsel yapılarda kullanılan trakitinin ayrışmasındaki hava kalite koşullarını incelemişlerdir.



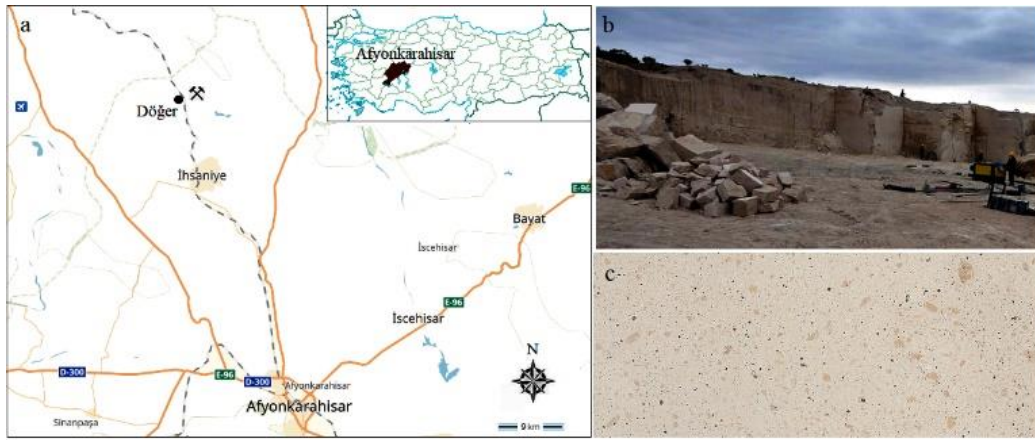
Şekil 1. Afyonkarahisar yöresinde Döğer tüflerinin tarihi ve güncel yapılarda kullanımı. a. Döğer Kervansarayı (1440), b. Mevlevi Türbe Cami (1905), c. Çakır köyü Cami (1970), d. bir köy evi

Afyonkarahisar (Türkiye) yöresinde yapıtaşı olarak kullanılan Döğer tüflerinin atmosferik ve çevresel etkilere göre ayrışmasını konu alan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada elde edilecek verilerin literatürde bu boşluğu dolduracağına inanılmaktadır. Bu çalışmada Afyonkarahisar yöresinde hem geçmişte hem de günümüzde yapı taşı olarak kullanılan Döğer tüflerinin nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncine bağlı olarak ayrışması incelenmiştir. Su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örnekler üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Atmosferik etkilere dolaylı sülfürlü gazların Döğer tüfleri üzerindeki ayrışma etkileri, laboratuvar ortamında yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan tüf örnekleri, Döğer – İhsaniye’de bulunan Alimoğlu Mad. San. ve Tic. Ltd. Şti.’nin taş ocağından alınmıştır. Örneklerin alındığı ocağın lokasyonu ve görünümü Şekil 2’de verilmiştir. Alınan bloklar Afyon Meslek Yüksekokulu mermer atölyesinde deneylerin yapılacağı standartlara uygun boyutlara getirilmiştir. Nemli ortamda SO₂ tayini deneyi için kütlece %5 kükürt dioksit ihtiva eden sülfüroz asit, yüzey koruyucu kimyasal madde olarak Teknosil marka şeffaf, siloksan esaslı, solvent bazlı ticari kimyasal madde kullanılmıştır. Su itici kimyasal madde; örnekler yıkanıp kurutulduktan sonra yüzeyine fırça ile tüm yüzeylere bir kat olarak uygulanmıştır. Tüf örnekleri, polimerizasyon işlemini sağlaması için 48 saat bekletildikten sonra deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 2. Deneylerde kullanılan tüfün üretildiği ocağın konumu (a), ocağın (b) ve tüfün görünümü (c)

2.2. Yöntem

Deneylerde kullanılan tüflerin malzeme karakterizasyonu için örnekler kimyasal, mineralojik (XRD) analizleri uygulanmıştır. Kimyasal analizler, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği bölümü Doğaltaş Analiz Laboratuvarında bulunan Rigaku/ZSX Primus II marka XRF cihazında yapılmıştır. SEM analiz için örnekler karbonla kaplanmış ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430 VP model SEM cihazı ile incelenmiştir. XRD analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

2.2.1. Nemli Ortamda SO₂ Yıpratmasına Karşı Direncin Tayini Deneyi

Çalışmada kullanılan Döğer tüf örneklerinin nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deneyleri TS EN 13919 [16] standardına göre belirlenmiştir. Deneylerde 120x60x10 mm boyutlarında biri referans örnek olmak üzere 6 adet örnek kullanılmıştır. Etüvde 70±5 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirilen örnekler kuru ağırlıkları alındıktan sonra, 24 saat 20±5 °C sıcaklıktaki su içerisinde bekletilmiştir. Her bir deney için farklı iki çözelti hazırlanmıştır. Çözelti A’da 150±10 ml deiyonize suya 500±10 ml sülfüroz asit (H₂SO₃) ilave edilerek hazırlanırken, Çözelti B 500±10 ml deiyonize suya 150±10 ml sülfüroz asit (H₂SO₃) ilave edilerek hazırlanmıştır. 24 saat suda bekletilen örneklerin 3 adeti A çözeltisinin bulunduğu kaba, diğer 3 adeti B çözeltisinin bulunduğu kaptan mesnetler üzerine yerleştirmiş ve kapağı kapatılmıştır. Örnekler 21 gün sonra kaptan alınıp, deiyonize su ile yıkanmış ve yeniden sabit kütleyle gelinceye kadar kurutulmuştur. Kuru örneğin son kütlesi tartılmıştır (m₁). Kütledeki değişim, %0,01 yaklaşımla Denklem 1’e göre hesaplanmıştır.

$$\Delta m = \frac{m_o - m_f}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

m_o : Deney öncesi kuru örneğin kütlesi, (g), m_f : deney sonrası kuru örneğin kütlesi, (g), Δm : kurutulmuş örneğin kütlesindeki değişim, (%)

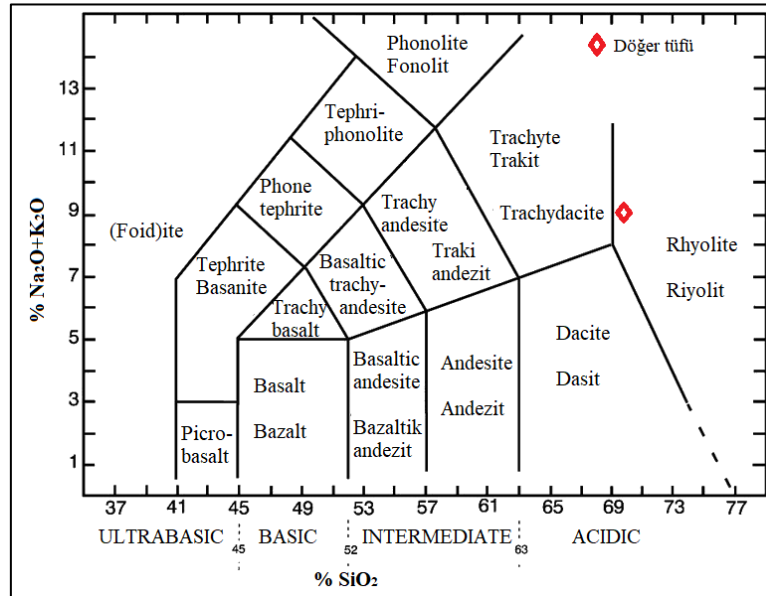
3. Bulgular ve Tartışmalar

3.1. Kimyasal Analiz

Deneylerde kullanılan Döğer tüfünün XRF yöntemiyle yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Döğer tüfünün en büyük kimyasal bileşeni SiO_2 ’dir. Bunu Al_2O_3 , K_2O ve Na_2O izlemektedir. Volkanik kayaların kökenini bulmak amacıyla TAS (toplam alkali-silis) diyagramları kullanılmaktadır. Le Bas vd. [17] tarafından önerilen TAS diyagramına göre Döğer tüfünün riyolit kökenli olduğu belirlenmiştir (Şekil 3).

Tablo 1. Döğer tüfü kimyasal analizi

Kimyasal bileşim	(%)
SiO_2	70,36
Al_2O_3	13,53
Fe_2O_3	1,43
MgO	0,15
CaO	1,65
Na_2O	2,34
K_2O	6,85
TiO_2	0,05
P_2O_5	0,01
SrO	0,006
A.Z.	3,18

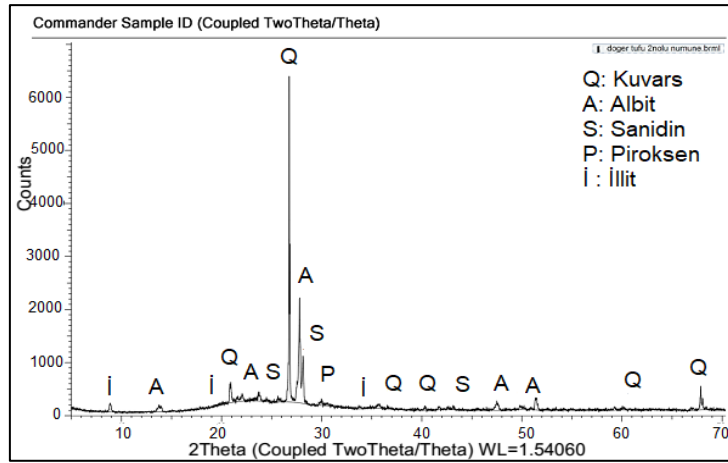


Şekil 3. Deneylerde kullanılan Döğer tüflerin Le Bas vd. [17] diyagramında (toplam alkali içeriğine karşı silis) sınıflandırılması.

3.2. Döğer Tüflerinin Mineralojik Özellikleri

3.2.1. XRD analizi

Döğer tüfünün mineral bileşimini belirlemek amacıyla yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 4’de verilmiştir. XRD analizi sonucunda tüflerin feldispat (albit ve sanidin), kuvars, illit ve piroksen minerallerinden meydana geldiği belirlenmiştir. Bir kil minerali olan İllitin bileşimde tespit edilmesi feldispatların yer yer ayrışarak kile dönüştüğünü göstermektedir. XRD grafiğinde tüflerde $2\theta=18^\circ$ den itibaren zemin yükselmesi görülmekte olup bu durum ince kesitlerde de belirlenen volkanik camı işaret etmektedir.



Şekil 4. Döğer tüfünün mineral bileşiminin XRD piklerinin görünümü

3.3. SO₂ Etkisi

Asit yağmurlarının başlıca bileşenleri yağmur suyunda çözünür kükürt dioksit (SO₂), kükürt trioksit (SO₃), karbondioksit (CO₂) ve azot dioksittir (NO₂). Bu bileşenler kuru ve ıslak çökeltiler olarak doğal yapı taşları yüzeyinde çökeler. Yağmurda suda çözünen bu atmosferik kirleticiler çeşitli asitleri oluştururlar. Bu asitlerden kükürt dioksit yoluyla oluşturulan sülfüroz asit reaksiyonu Denklem 2’de verilmiştir [18].



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. 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 [19].

3.4. Nemli Ortamda SO₂ Yıpratmasına Karşı Direncin Tayini Deneyi Sonuçları

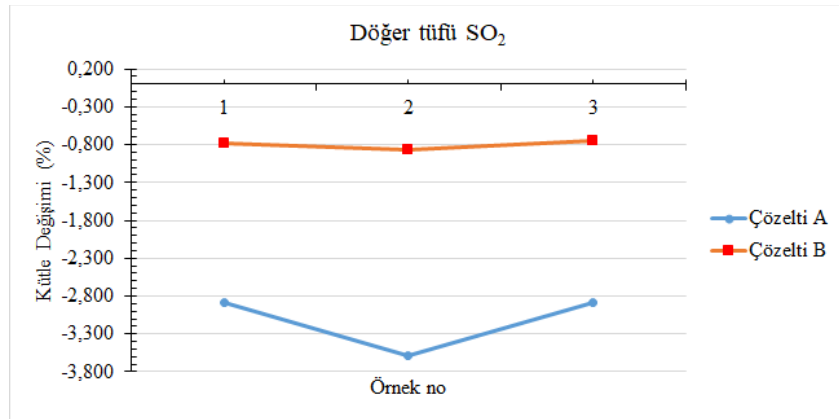
3.4.1. Normal Örnekler

Normal Döğer tüfü örneklerinde SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deneyi sonunda da ölçülen ağırlık değişimleri grafiği Şekil 5'de verilmiştir. Normal tüf örneklerinin nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deney sonuçlarına göre ortalama %1,961 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Deneylerde kullanılan 2 farklı çözelti değişik sülfüroz asit (H₂SO₃) miktarı içerdiği için ağırlık kaybı değerleri de farklılık göstermiştir. 150 ml su+500 ml sülfüroz asit içeren Çözelti A için ağırlık kaybı değeri %3,119 olurken, 500 ml su+150 ml sülfüroz asit içeren B çözeltisinde bu kayıp %0,802 olarak gerçekleşmiştir. Sülfüroz asit (H₂SO₃) oranı yükseldikçe kütle kaybı değeri de yükselmiştir.

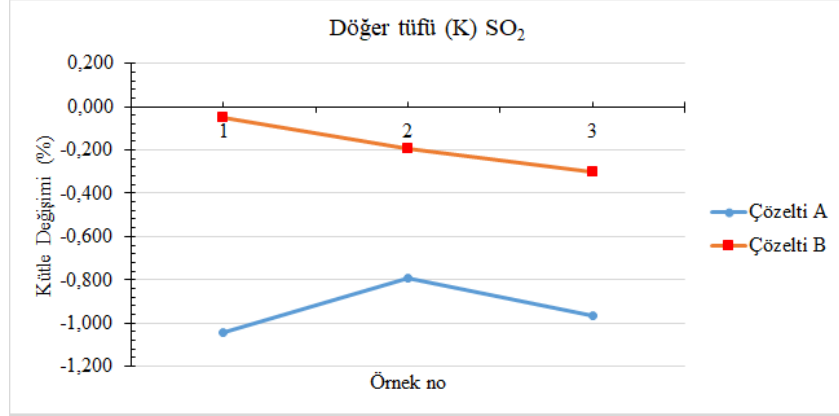
3.4.2. Kimyasal Koruyuculu Örnekler

Kimyasal koruyucu sürülmüş Döğer tüfü örneklerinde SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deneyi sonunda da ölçülen ağırlık değişimleri grafiği Şekil 6'de verilmiştir. Kimyasal koruyucu sürülmüş Döğer tüfü örneklerinin nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deney sonuçlarına göre ortalama %0,557 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Deneylerde kullanılan 2 farklı çözelti değişik sülfüroz asit (H₂SO₃) miktarı içerdiği için ağırlık kaybı değerleri de farklılık göstermiştir. 150 ml su+500 ml sülfüroz asit içeren Çözelti A için ağırlık kaybı değeri %0,933 olurken, 500 ml su+150 ml sülfüroz asit içeren B çözeltisinde bu kayıp %0,181 olarak gerçekleşmiştir.

Kimyasal koruyucu sürülmüş Döğer tüfü örneklerinde ağırlık değişimleri yaklaşık 2,5 kat azalmıştır. Bu durumda silan esaslı koruyucu kimyasal madde, Döğer tüfünün SO₂ tahribatını önemli ölçüde azaltmıştır.



Şekil 5. Normal Döğer tüfü örneklerinin nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deneyi kütle değişimi grafiği



Şekil 6. Koruyucu sürülmüş Döğer tufünün nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deneyi kütle değişimi grafiği

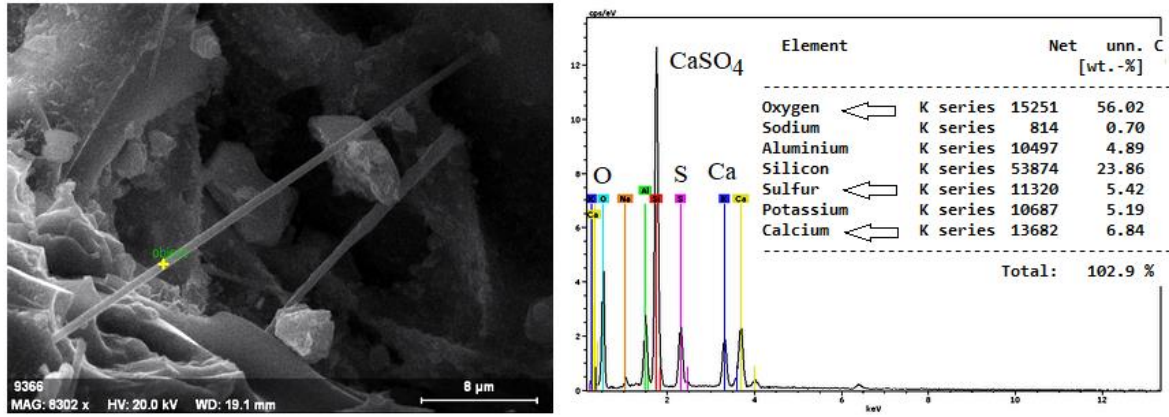
3.5. Nemli Ortamda SO₂ Yıpratmasına Karşı Direncin Tayini Deneyi Sonrası SEM İncelemeleri

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 [20].

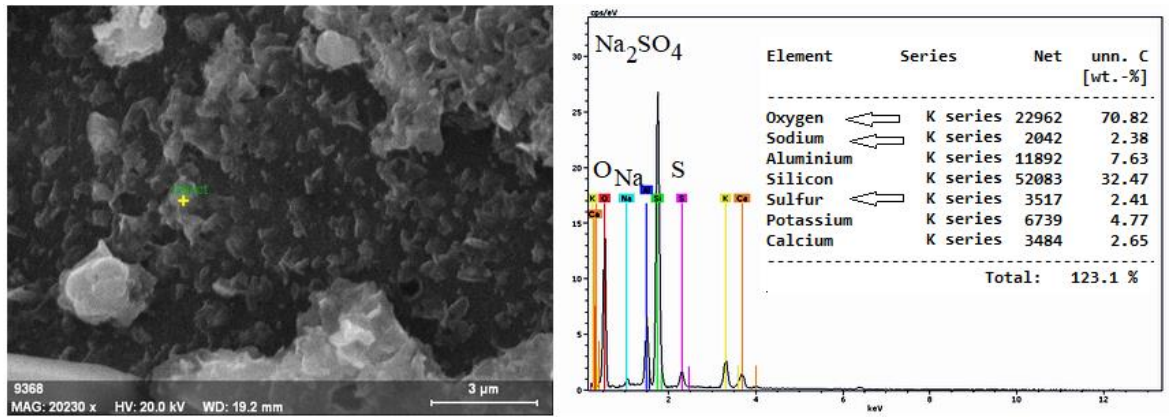
Granit, bazalt ve diğer volkanik kayalar, asitlere dirençli olan kristal silika (kuvars), silis ve alüminanın çeşitli metal oksitler (kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum) ile birleştiği çeşitli siliko-alüminat mineralleri içerirler. Bu mineraller atmosferik su ve asitler ile ıslandığında çeşitli kimyasal tepkimelerden etkilenebilir. Sülfürik asit, çakmak taşı ve kuvars dışında diğer silisli taş türlerinde de "siyah kabuk" oluşumuna yol açabilir. Bu tür taşlar buldukları asidik ortamlarda bünyelerindeki Ca, Mg, Na ve K'u kaybederek kile dönüşürler. Ayrıca bu tür taşlarda CaO ve MgO ile CaCO₃ tepkimeye girerek MgCO₃ (magnezyum karbonat) ve CaSO₄ 2H₂O (kalsiyum sülfat = alçıtaşı = jips) oluşur. Taş bünyesinde yer alan sodyum oksit (Na₂O) ve potasyum oksit (K₂O) gibi alkali oksitler, asitlerle tepkimeye girerek sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve potasyum sülfat (K₂SO₄) gibi tehlikeli tuzları oluşturabilir [21, 22].

Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası normal ve koruyucu madde sürülmüş Döğer tufü örnekleri yüzeyinde meydana gelen yeni mineral oluşumları SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu) yöntemi ile incelenmiştir.

Kimyasal koruyucu sürülmeyen Döğer tufünün yüzeyinde yapılan SEM incelemesi sonucunda Na₂SO₄ (tenardit) ve CaSO₄ (jips) minerallerinin varlığı belirlenmiştir. Döğer tufünün mineralojik bileşiminde yer alan ve XRD incelemeleri sonucunda belirlenen plajiyoklas (albit) ((Na, Ca) Al Si₃O₈) gibi feldispat minerallerinin Ca içerdiği ve bu içeriğin (CaO) kimyasal bileşimde %1,65 oranında yer aldığı görülmektedir. Steiger, (2003) tarafından belirtilen feldispatların bozuluşması sonucunda açığa çıkan Ca iyonu, deney ortamında bulunan SO₂ ve O ile birleşerek CaSO₄ bileşimini yani Jips/anhidrit mineralini oluşturmuştur. Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası normal tuf örnekleri yüzeyinde meydana gelen uzun yassı levhamsı şekilli kristaller halinde Ca-sülfat (Jips/anhidrit) minerali görünümü Şekil 7'de verilmiştir. Döğer tufü kimyasal bileşiminde bulunan Na₂O (%2,34) içeriğine bağlı olarak oluşan kısa prizmatik şekilli kristalin (Na-sülfat) elementel analizi de Şekil 8'de verilmiştir.

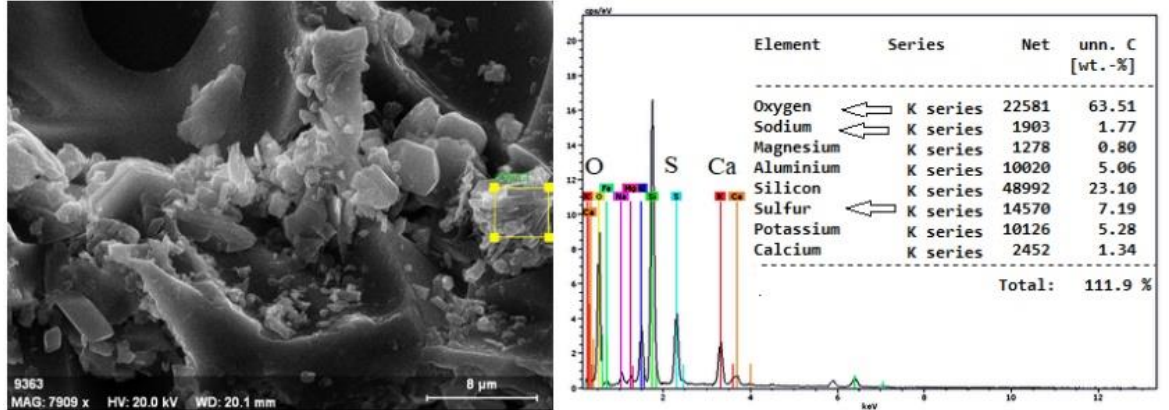


Şekil 7. Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası normal tuf örnekleri yüzeyinde meydana gelen Ca-sülfat (CaSO₄-jips) minerali görünümü ve bu mineralin EDX analizi element bileşimi



Şekil 8. Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası normal tuf örnekleri yüzeyinde meydana gelen Na-sülfat (Na₂SO₄-tenardit) minerali görünümü ve bu mineralin EDX analizi element bileşimi

Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası kimyasal koruyuculu tuf örnekleri yüzeyinde yeni oluşan mineraller SEM-EDX yöntemi ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda tuf yüzeyindeki silan esaslı kimyasal su itici maddenin yer yer çatlaklar oluşturduğu ve bu çatlakların SO₂ buharı geçişine izin verdiği gözlenmiştir. Yüzeylerde Ca ve Na-sülfat minerallerinin olduğu gözlenmiştir. Oluşan Na-sülfat bileşimli mineraller kısa prizmatik, agregatlar şeklinde, Ca-sülfat minerallerini de uzun yassı levhamsı şekilli kristaller halinde olduğu tespit edilmiştir. Nitekim bu uzun yassı kristaller üzerinde yapılan SEM-EDX analizi sonucunda sodyum, kalsiyum, sülfür ve oksijen elementleri varlığı belirlenmiş ve Jips/anhidrit (CaSO₄) minerali olduğu teyit edilmiştir (Şekil 8).



Şekil 9. Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası normal Döğer tufu örnekleri yüzeyinde meydana gelen Na sülfat minerali görünümü ve bu mineralin EDX analizi element bileşimi

4. Sonuçlar

Bu alışmada, Afyonkarahisar yöresinde gerek eskiden gerekse günümüzde yapı taşı olarak kullanılan Döğer tüfünün yaşlandırma deneyleri yapılarak tüflerin ayrışma parametreleri nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direnç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler standartlara uygun olarak normal tüflerin yanı sıra su itici ve koruyucu özelliğe sahip olan silan esaslı kimyasal madde sürülen örneklere de yapılmıştır. Bu deneylerin yanı sıra SO₂ deneyinde tf yüzeyinde meydana gelen mineralleri belirleyebilmek amacıyla tüflerin kimyasal ve mineralojik özellikleri de incelenmiştir. Deneysel alışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Deneylerde kullanılan tf örneklerinin kimyasal ve mineralojik analizi sonucunda tüflerin riyolit bileşimli olduğu belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda tüflerde feldispat (albit ve sanidin), kuvars, illit ve piroksen mineralleri tespit edilmiştir.

Deneylerde kullanılan 2 farklı sülfüroz asit zeltisi, içerdiği H₂SO₃ miktarına göre farklı ağırlık kaybı değerleri göstermiştir. 150 ml su+500 ml sülfüroz asit içeren zelti A için ağırlık kaybı değeri %3,119 olurken, 500 ml su+150 ml sülfüroz asit içeren B zeltisinde bu değer %0,802 olarak llmştir. Tüflerde zelti A ve B için ortalama %1,961 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Kimyasal koruyuculu tf örneklerinin nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini deney sonuçlarına göre ortalama %0,557 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu durumda kimyasal koruyucu madde Döğer tüfü örneklerinin ağırlık kaybını yaklaşık 2,5 kat azaltmıştır.

Nemli ortamda SO₂ yıpratma deneyi sonrası meydana gelen değişikliklerin SEM-taramalı elektron mikroskopu ile incelenmesi sonucunda sülfat (Na₂SO₄ ve CaSO₄) mineralleri belirlenmiştir. Kısa prizmatik şekilli, tuz kristallerinin Na sülfat, uzun yassı levhamsı şekilli kristallerin de Ca sülfat (Jips/anhidrit) mineralleri olduğu tespit edilmiştir.

Ülkemizin tarihi miras nitelikli tarihi eserleri içerisinde taş yapıların önemli bir yer tuttuğu görülmektedir. Afyonkarahisar yöresindeki bu yapılarda kullanılan yapı taşlarından birisi de Döğer tfleridir. Döğer tflerine uygulanan nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direnç deneyleri sonuçlarına göre; bu doğal taşların kullanım yerlerinde, uzun yıllar bozulmadan görevlerini yerine getirebilecekleri belirlenmiştir. Uzun süreli kullanım amaçlanması veya restorasyon işlemlerinde koruyucu kimyasal maddeler sürülerek kullanılması durumunda ömrü daha da uzun olacaktır. Deneysel alışmalar sonucunda elde edilen bu bilgiler, tüflerin yapı taşı olarak kullanılacağı yeni yapılarda ve restorasyon çalışmalarında da büyük önem taşımaktadır.

Kaynaklar

- [1] D. Erkanol, A. Aydındağ, Türkiye geneli doğal taş potansiyel alanlarının belirlenmesi projesi, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 16 (2013) 147-156.
- [2] M.E. Karaman, Y. Kibici, Temel Jeoloji Prensipleri, Belen Yayıncılık ve Matbaacılık, Ankara, (2008) 335 sf.
- [3] Kadir, S. Karakaş, Z. Konya Miyosen yaşlı volkanik birimlerin mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelemesi ile neoform kil mineral oluşumlarının irdelenmesi, MTA Dergisi.122 (2000) 95-106.

- [4] P. Mayerhofer, M. Weltschev, A. Trukenmuller, R. Friedrich, A methodology for the economic assessment of material damage caused by SO₂ and NO_x emissions in Europe. *Water, Air, Soil Pollution*, 85 (1995) 2687–2692.
- [5] C. Sabbioni, Mechanisms of air pollution damage to stone. In: Brimblecombe P, editor. *The effects of air pollution on the built environment*, vol. 2. London: Imperial College Press; (2003) p. 63–106.
- [6] R. Kumar, A. Rani, K.M. Kumari, S.S. Srivastava, Atmospheric dry deposition to marble and red stone. *Journal of atmospheric chemistry* 50 (3) (2005) 243-261.
- [7] C.M. Grossi, P. Brimblecombe, Effect of long-term changes in air pollution and climate on the decay and blackening of European stone buildings. In: Pşikryl R, Smith BJ, editors. *Building stone decay: from diagnosis to conservation*, vol. 271. London: Geological Society, Special Publications; (2007) p. 117–30.
- [8] M. Olaru, M. Aflori, B. Simionescu, F. Doroftei, L. Stratulat, Effect of SO₂ dry deposition on porous dolomitic limestones. *Materials*, 3 (2010) 216-231.
- [9] B. Graue, S. Siegesmund, P. Oyhantcabal, R. Naumann, T. Licha, K. Simon, The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments—a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals. *Environ Earth Sci.* 69 (2013) 1095–124.
- [10] L. Germinario, S. Siegesmund, L. Maritan, K. Simon, C. Mazzoli, Trachyte weathering in the urban built environment related to air quality. *Herit. Sci.* 5 (2017) 44.
- [11] P.B. Attewell, D. Taylor, Time-dependent atmospheric degradation of building stone in a polluting environment. *Environ Geol Water Sci*, 16(1) (1990) 43-55.
- [12] E.C. Spiker, R.P. Hosker, V.C. Weintraub, S.I. Sherwood, Laboratory study of SO₂ dry deposition on limestone and marble: Effects of humidity and surface variables. *Water Air Soil Pollut* 85 (1995) 2679.
- [13] A.J. Vella, A. Camilleri, J.P. Tabone Adami, Limestone surfaces in built-up environment as indicators of atmospheric pollution. *Environ Geochem Health.* 18(4) (1996) 165-70.
- [14] MHBO. Frasca, J.K. Yamamoto, Ageing tests for dimension stone-experimental studies of granitic rocks from Brazil. In: *Proceedings 10th IAEG international congress*. The Geological Society of London, IAEG2006 (2006) Paper number 224.
- [15] A. Torok, T. Licha, K. Simon, S. Siegesmund, Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation. *Environ Earth Sci.* 63 (2011) 675–693.
- [16] TS EN 13919. Doğal taşlar, deney metotları, nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini, TSE, Ankara. 2004
- [17] M.J. Le Bas, R.W. Le Maitre, A.R. Woolley, The construction of the total alkali-silica chemical classification of volcanic rocks, *Miner. Petrol*, (1992) 46:1-22.

- [18] M. Wondyfraw, Mechanisms and effects of acid rain on environment, *J Earth Sci Clim Change*, (2014) 5:6
- [19] A.D. Öcal, 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).
- [20] M. Steiger, A.E. Charola, K. Sterflinger, Weathering and deterioration. In *Stone in Architecture: Properties, Durability*, ed. S. Siegesmund, R. Snethlage, and E. Winkler. (2010) Berlin, Germany: Springer.
- [21] G. Torraca, *Lectures on materials science for architectural conservation*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute. (2009)
- [22] C. Çetin, Kültür varlıkları koruma ve onarım bölümü, Taş malzeme bilgisi ve bozulmaları ders notu, Ankara Üniversitesi, (2017) (<https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=105>).