



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

### SO<sub>2</sub> Buharına Maruz Bırakılmış Bazı Doğal Taşların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

**Zehra Funda AKBULUT\***<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye  
Zehra Funda AKBULUT, ORCID No:0000-0002-7621-7607

\*Sorumlu yazar e-posta: fundaakbulut@yyu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 10.03.2022  
Kabul: 15.04.2022  
Online Nisan 2022  
DOI:10.53433/yyufbed.1085965

#### Anahtar Kelimeler

SO<sub>2</sub> gazı,  
Doğal taşlar,  
Parlaklık,  
Pürüzlülük,  
Renk

**Öz:** Doğal taşların dayanım ve estetik özellikleri piyasada tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden birisidir. Kaplama olarak kullanılan doğal taşlar zaman içerisinde çeşitli atmosferik etkilere maruz kalmakta ve bozulmaya uğramaktadır. Özellikle hava kirliliğinin fazla olduğu yerlerin havasında bulunan SO<sub>2</sub> ve NO<sub>2</sub> gibi gazlar doğal taş yüzeyinde önemli oranda hasara sebep olmaktadır. Bu çalışmada, asit yağmurlarının kaplama taşı olarak kullanılan bazı mermer, kireçtaşı, granit ve siyenitlerin yüzey özellikleri üzerinde meydana getirdiği değişiklikler araştırılmıştır. Bu amaçla iki farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. A çözeltisinin hazırlanmasında, 500 ml %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 150 ml de iyonize su kullanılırken B çözeltisinin hazırlanmasında ise 150 ml %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 500 ml deiyonize su kullanılmıştır. Doğal taşlar, hazırlanan asit çözelti buharında 21 gün boyunca bekletildikten sonra renk, parlaklık ve pürüzlülük özelliklerinde meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, asit buharı maruziyeti karşısında parlaklık ve renk değişiminden en fazla etkilenen numunenin MW olduğu ve en az etkilenen numunenin ise DB olduğu tespit edilmiştir. MW'nin diğer karbonatlı doğal taşlara kıyasla asit buharından daha fazla oranda etkilenmesinde; kristal tane boyutunun, içerisinde bulunan safsızlıkların ve renginin etkili olduğu belirlenmiştir. Buna ilave olarak, doğal taş çeşidi ve sülfürik asit konsantrasyon oranının da doğal taş yüzey özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür.

### Investigation of Surface Properties of Some Natural Stones Exposed to SO<sub>2</sub> Vapor

#### Article Info

Recieved: 10.03.2022  
Accepted: 15.04.2022  
Online April 2022  
DOI:10.53433/yyufbed.1085965

#### Keywords

SO<sub>2</sub> gas,  
Natural stones,  
Gloss,  
Roughness,  
Colour

**Abstract:** The strength and aesthetic properties of natural stones are among the most important reasons they are preferred in the market. Natural stones used as coatings are exposed to various atmospheric effects and deteriorate over time. Especially gases such as SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in the air of places with high air pollution cause significant damage to the natural stone surface. This study investigated the changes caused by exposure to SO<sub>2</sub> vapor on the surface properties of some marble, limestone, granite, and syenite used as facing stones. For this purpose, two different concentration solutions were prepared. In the preparation of solution A, 500 ml of 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 150 ml of ionized water were used, while in solution B, 150 ml of 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 500 ml of deionized water were used. After the natural stones were kept in the prepared acid solution vapor for 21 days, the changes in the color, brightness, and roughness properties were determined. As a result of the study, it was determined that the sample that was most affected by the brightness and color change in the face of acid vapor exposure was MW. The least affected sample was DB. In the fact that MW is more affected by acid vapor than other carbonated natural stones, the crystal grain size, impurities, and color were adequate. In addition, it has been observed that the natural stone type and the sulfuric acid concentration ratio play an essential role in the natural stone surface properties.

## 1. Giriş

Doğal taşlar bina ve yapılarda yapısal ve dekoratif amaçlar için iç ve dış cephe kaplama malzemesi olarak antik çağlardan beri yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Doğal taşların dayanıklılık ve estetik görünüm özelliklerini kullanım ömürleri boyunca korumaları istenmektedir. Ancak yapılarda dış cephede kaplama malzemesi olarak kullanılan doğal taşlar zaman içinde su, nem, rüzgâr, sıcaklık, güneş ışınları ve hava kirliliği gibi atmosferden kaynaklı çeşitli etkilere maruz kalır ve bozulmaya uğrarlar (Emidio ve ark., 2014; Xu & Li, 2015; Sassoni ve ark., 2018; Murru ve ark., 2018; Paneiro ve ark., 2021;). Özellikle sanayinin ve trafiğin yoğun olduğu yerlerin havasında CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> gibi kirletici gazlar yüksek seviyede bulunmaktadır. Bu kirleticiler ıslak ve kuru biriktirme şeklinde doğal taş yüzeyinde çökerek taşın bozunmasına neden olurlar. Islak çökme, gazların yağmur bulutları içerisinde çözünerek yağış şeklinde yeryüzüne inmesi ve doğal taş yüzeyinde birikmesini içerirken kuru çökme ise gaz halindeki kirleticilerin veya partiküllerin rüzgâr ve yerçekimi ile kuru olarak doğal taş yüzeyinde birikmesi ile gerçekleşir. Islak çökme sürecinde, asidik özelliği artmış olan yağmur suları doğal taşların gözenek kanallarına nüfuz ederek doğal taşın yüzeyinin zaman içerisinde bozulmasına neden olur. Özellikle, mermerlerin ana bileşeni olan kalsit mineralleri yüksek çözünürlük özelliği nedeniyle bu bozunmadan çok daha fazla etkilenebilmektedir Mermerlerde çözünme kaynaklı hasarlar oluşabilmektedir. Mermerlerin atmosfer kaynaklı çözünmesine neden olan üç etken vardır. Birincisi saf yağmur kaynaklı çözünme, ikincisi; SO<sub>2</sub> gibi atmosferik kirleticilerin varlığından dolayı yağmur suyu pH'ın asidikleşmesinden kaynaklı çözünme ve sonuncusu ise SO<sub>2</sub> gibi gaz halindeki atmosferik kirleticilerin mermer yüzeyinde kuru birikimi sonucu çözünmedir. Havada bulunan SO<sub>2</sub> su ile birleşerek zayıf bir asit olan H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ü, SO<sub>3</sub> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ü meydana getirir. Meydana gelen bu asitler mermerlerdeki kalsit (CaCO<sub>3</sub>) mineralleri ile kimyasal tepkimeye girerek suda çözünebilir CaSO<sub>4</sub> ve CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O oluşumuna neden olur (Eyssautier-Chuine ve ark., 2016; Graziani ve ark., 2017; Aslanidou ve ark., 2018; Comite & Fermo 2018; Chiu ve ark., 2020; Huang ve ark., 2021; Sitzia ve ark., 2021;). Temiz yağmur suyunun pH değeri CO<sub>2</sub> 'in suda çözünmesi sebebiyle 5,7 dir. Asit yağmurlarının pH'ı ise endüstriyel hava emisyonlarından kaynaklanan sülfürik asit nitrik asit ve hidroklorik asit sebebiyle 2'nin altına kadar düşebilmektedir. Sonuç olarak mermerlerin maruz kaldığı suların asidikleşmesi ve pH'ın düşmesi kalsit minerallerinin çözünmesinin artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda ise doğal taşın yapısında bulunan doğal bağlayıcı çimento yok olarak taşın yüzeyinde pullanma, kabuk oluşumu ve dökülme gibi hasarlara neden olmaktadır (Rosso ve ark., 2016; Chiu ve ark., 2020).

Doğal taş yüzeyinde görülen kimyasal bozulmalar yüzey parlaklık, yüzey renk değişimi ve pürüzlülük özelliklerini etkileyerek taşın estetik açıdan ömrünün kısılmasına neden olabilir. Bu nedenle doğal taşlarda SO<sub>2</sub> maruziyetinin ne oranda gerçekleşeceğinin önceden bilinmesi amacıyla doğal taşlara laboratuvar ortamında yapay yaşlandırma testleri yapılır ve doğal taşların bozulmaları araştırılır. Bu konuda yapılan çalışmalar sayesinde asit yağmurlarının doğal taş özelliklerine olan etkileri önceden belirlenir ve doğal taş kullanım ömrü ve kullanım yeri seçiminde hem kullanıcılar hem de üreticiler için önemli katkılar sağlar.

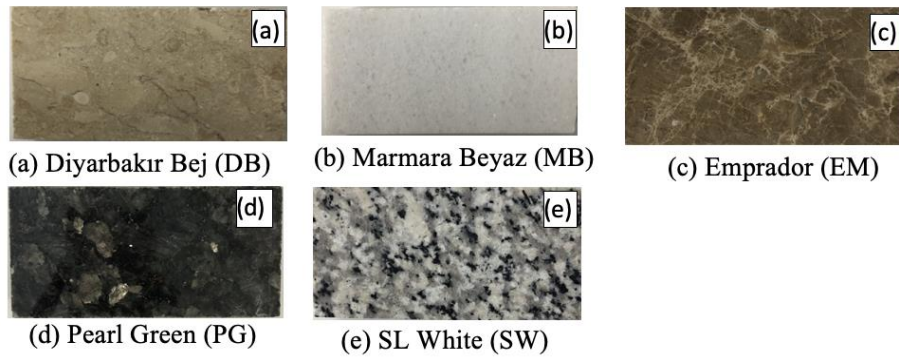
Literatürde birçok araştırmacı doğal taşların SO<sub>2</sub> buharına maruziyeti sonrası mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri araştırmıştır (Böke ve ark., 1992; Tecer, 2005; Sarıcı & Özdemir, 2017). Ancak literatür çalışmaları incelendiğinde doğal taşların SO<sub>2</sub> maruziyeti sonrası parlaklık, pürüzlülük ve renk değişim özellikleri ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır (Rosso ve ark., 2016; Gomes ve ark., 2018; Çetintaş, 2020). Rosso ve ark. (2016)' de yapmış oldukları çalışmada mermerlerin hızlandırılmış asidik ortamlara maruz bırakılmışlardır. Maruziyet sonrasında mermerlerin pürüzlülük, parlaklık, renk değişikliği ve güneş ışınları gibi optik özelliklerinde meydana gelen değişimleri belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda, özellikle mermer ve traverten gibi karbonat içeriği yüksek doğal taşlarda hava kirliliği etkisinin fazla olduğunu buna karşın granit gibi silis içeriği yüksek doğal taşlarda ise bu etkinin sınırlı düzeyde olduğunu belirtmişlerdir. Gomes ve ark. (2018)'de yaptıkları çalışmalarında, doğal taş kaplamada yaygın olarak kullanılan Roza porino isimli granitin SO<sub>2</sub> maruziyeti sonrası bozulma etkisini araştırmışlardır. Granitin SO<sub>2</sub> ile maruziyeti sonrasında yaptıkları Sem analizleri neticesinde granit örneklerinin mikro yapısında kalsiyum sülfat oluşumunu tespit etmişlerdir. Çetintaş & Akboğa (2020)'de bazı doğal taşların SO<sub>2</sub> maruziyeti sonrası pürüzlülük ve renk değişimlerini incelemiştir. Mermerlerin granitlere oranla daha fazla pürüzlülük değişimlerinin olduğunu tespit etmiştir. Frasca & Yamamoto (2006)'da yapmış oldukları çalışmada granitlere termal şok ve asit saldırısı gibi hızlandırılmış bozunma deneyleri uygulamışlar ve deney sonrası görsel özelliklerindeki

değişiklikleri araştırmışlardır. Çalışmalarında pH'ı 1.5-2 olan bir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine granitleri kısmi olarak daldırmışlardır. Deneyler sonunda, granit numunelerinin aside bağlı olarak renk değişimine uğradıklarını ve renk değişimine granitlerin içindeki koyu renkli minerallerin sebep olduğunu belirtmişlerdir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Malzemeler

Bu çalışmada, dünyada ve ülkemizde kaplama amacıyla yaygın olarak kullanılan 5 farklı renk ve dokuya sahip doğal taşın (fosilli kireçtaşı, mermer, dolomitik kireçtaşı, siyenit ve granit) SO<sub>2</sub> buharına maruziyeti sonrası yüzey özelliklerinde meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır. Deneylerde 120x60x20 mm boyutlarında prizma numuneler kullanılmıştır. Doğal taş numunelerinin ticari isimleri ve görünüşleri Şekil 1(a-e)'de verilmiştir.

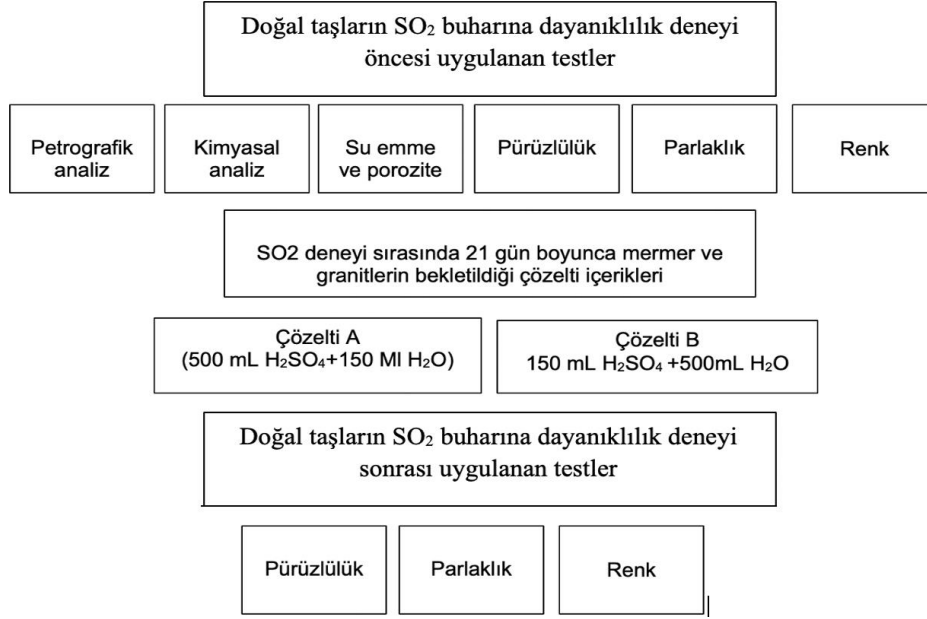


Şekil 1. Doğal taş numunelerinin ticari isimleri ve görünüşü.

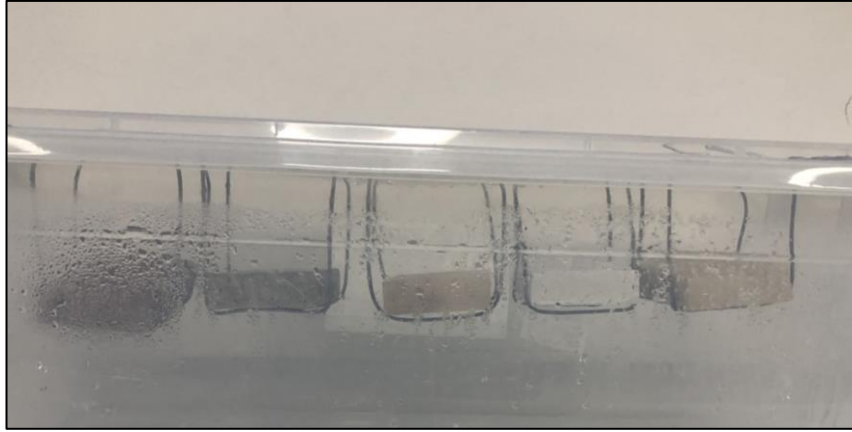
### 2.2. Yöntem

#### 2.2.1. SO<sub>2</sub> buharına dayanıklılık analizi

Doğal taşların, SO<sub>2</sub> buharına dayanıklılık özelliklerini belirlemek amacıyla TS EN 13919 standardından yararlanılmıştır. (TS EN 13919,2004). SO<sub>2</sub> buharına dayanıklılık testlerinden önce tüm numunelerin kimyasal bileşimleri, petrografik analizleri, yoğunluk, su emme, porozite, pürüzlülük parlaklık ve renk değişim özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada, doğal taş numunelerin SO<sub>2</sub> buharına dayanıklılığını özelliğini belirlemek amacıyla iki farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. A çözeltisinin hazırlanmasında, 500 ml %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ve 150 ml de iyonize su kullanılırken B çözeltisinin hazırlanmasında ise 150 ml %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 500 ml deiyonize su çözeltisi kullanılmıştır. Numunelerin bir bölümü A asit çözeltisinin bulunduğu kaba ve diğer bölümü ise B asit çözeltisinin bulunduğu kaptaki mesnetler üzerine parlak yüzeyleri çözeltiliye bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Tüm numuneler kapağı kapalı şekilde 21 gün boyunca SO<sub>2</sub> buharına maruz bırakılmıştır. Deney sonunda, tüm numuneler deiyonize su ile yıkanmış ve sabit kütleye gelinceye kadar etüv içerisinde kurutulmuştur. Etüv kurusu numunelerin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Doğal taş numunelerinin sülfürik asit çözeltileri öncesi ve sonrasında uygulanan testler Şekil 2'de gösterilmiştir. Ayrıca, sülfürik asit deney düzeneği Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. Sülfürik asit çözeltileri öncesi ve sonrasında uygulanan testler.



Şekil 3. Sülfürik asit test deney düzeneği.

### 2.2.2. Mineralojik analiz ve petrografik inceleme

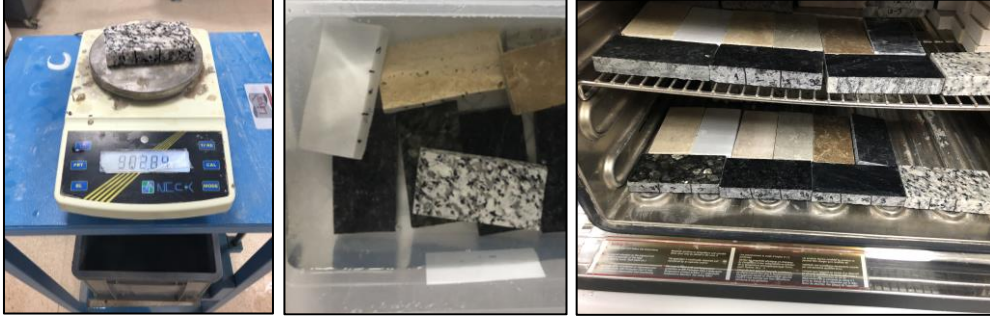
Çalışma kapsamında kullanılan doğal taşların mineralojik bileşimleri ve dokusal özelliklerini belirleyebilmek amacıyla numuneler üzerinde X-ışını kırınımı (XRD) analizi ve petrografik analiz gerçekleştirilmiştir. Doğal taş numunelerinin petrografik analizini yapmak üzere ilk olarak ince kesitler hazırlanmış ve ardından mermer ve granit numuneleri üzerinde polarizan mikroskop yardımıyla petrografik inceleme gerçekleştirilmiştir. Petrografik incelemeler sadece işlem görmemiş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş olup, her bir doğal taşın ait mineral bileşimleri Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilmiştir.

### 2.2.3. Kimyasal analizler

Çalışmada kullanılan doğal taş numunelerinin kimyasal bileşimleri Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü laboratuvarındaki XRF cihazı (X-ışını floresans) yardımı ile belirlenmiştir.

#### 2.2.4. Su emme ve gözeneklilik

Doğal taş numunelerinin kuru birim hacim ağırlık, su emme ve görünür porozite gibi özelliklerinin belirlenmesinde TS EN 1936 standardı kullanılmıştır (TS EN 1936, 2006). Bu ölçümlerin her biri için 3'er adet numune test edilmiş ve ortalama değerleri alınmıştır. Numunelerinin su emme ve gözeneklilik deneylerine ait görünüşler Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Su emme ve gözeneklilik deneylerine ait görünüşler.

#### 2.2.5. Pürüzlülük ölçümleri

Doğal taş optik özelliklerini belirleme yöntemlerinden birisi de pürüzlülük ölçümüdür. Numunelerin pürüzlülük ölçümleri için her bir numune üzerinde 6 okuma yapılmıştır. Pürüzlülük parametre ölçümlerinde en sıklıkla kullanılan parametre Ra (ortalama pürüzlülük)'dir. Bu çalışma kapsamında da numunelerin ortalama pürüzlülük (Ra) ölçümü belirlenmiştir. Numunelerin pürüzlülük ölçümlerine ait görünüş Şekil 5a'te verilmiştir.

#### 2.2.6. Parlaklık ölçümleri

Parlaklık ölçümleri için PCE marka bir dijital parlaklık ölçer kullanılmıştır (Şekil.5b). "1 Parlaklık Birimi (1 Gloss Unit)" değeri üzerinden ölçümler yapılmıştır. Ölçümler her numunenin dört köşe noktası üzerinde gerçekleştirilmiş ve çalışmada 60° ölçüm açısı kullanılmıştır.

#### 2.2.7. Renk ölçümleri

Doğal taşların ticari olarak satış koşullarını etkileyen parametrelerden birisi de renk ölçümüdür. Doğal taşlar renk ve desen özelliklerine göre ticari olarak adlandırılarak doğal taş pazarına sunulmaktadır. Doğal taşlar çeşitli minerallerin birleşmesinden meydana gelmişlerdir ve bünyelerinde çeşitli safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıklar nedeniyle mermer ve granitlerde farklı renkler ölçülmektedir. Numunelerin renk ölçümleri PCE marka bir kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil. 5c). Her numune üzerinde üç okuma yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Kalorimetre renk ölçüm cihazı ile numunelerin L, a ve b değerleri belirlenmiştir. CIELAB renk sistemine göre; L, parlaklığı (L:0 siyah; L:100 beyaz), a ve b parametreleri ise kromatik koordinatları ifade etmektedir. (a: yeşilden kırmızıya ve b: sarıdan maviye). Numunelerin toplam renk değişimleri ( $\Delta E$ ) bu parametreler kullanılarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin asit buharı maruziyeti öncesi ve sonrasında renk parametre ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

$$\Delta L=(L_1-L_0), \Delta a=(a_1-a_0), \Delta b=(b_1-b_0) \quad (1)$$

$L_1$ ,  $a_1$  ve  $b_1$ : asit buharına maruziyet sonrası ölçülen renk parametreleri ve  $L_0$ ,  $a_0$  ve  $b_0$ : asit buharına maruziyet öncesi ölçülen renk parametreleridir. Bazı araştırmacılar, toplam renk farkı değeri ( $\Delta E$ ) <5 ise farkın insan gözüyle ayırt edilmediği kabul ederken bazı araştırmacılar ise 2'nin üzerinde bu farkın ayırt edilebileceğini kabul etmişlerdir. Bu çalışma 5'in üzerindeki toplam renk değişimleri göz ile ayırt edilebildiğinden sınır değer olarak kabul edilmiştir. Numunelerin pürüzlülük, parlaklık ve

renk ölçümleri sırasında kullanılan cihazlar ve numune ölçümlerine ait görüntüler ise Şekil 5 (a-c)'de verilmiştir.

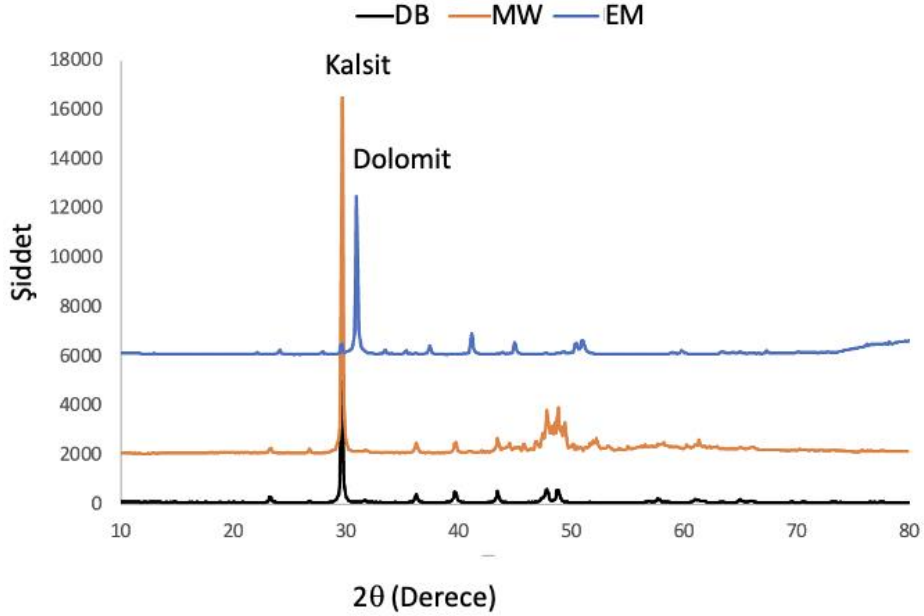


Şekil 5. Çalışmada kullanılan cihazlar (a) pürüzlülük, (b) parlaklık (c) renk ölçüm cihazlarının görünümü.

### 3. Bulgular

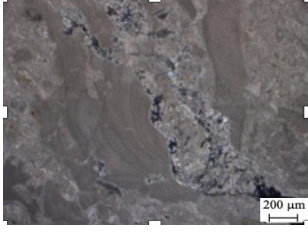

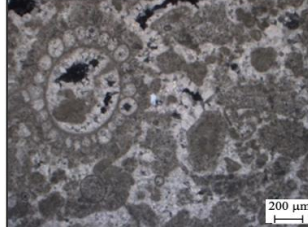
#### 3.1. Mineralojik ve petrografik analiz sonuçları

Doğal taş numunelerinin asit buharı maruziyeti öncesi kristal yapıları ve petrografik özellikleri yapılan X-ışını kırınımı analizi ve petrografik analizler ile belirlenmiştir. DB, MW ve EM doğal taş numunelerine ait XRD paternleri Şekil 6'da ve petrografik tanımlama ve görüntüleri ise Çizelge 1'de verilmiştir.

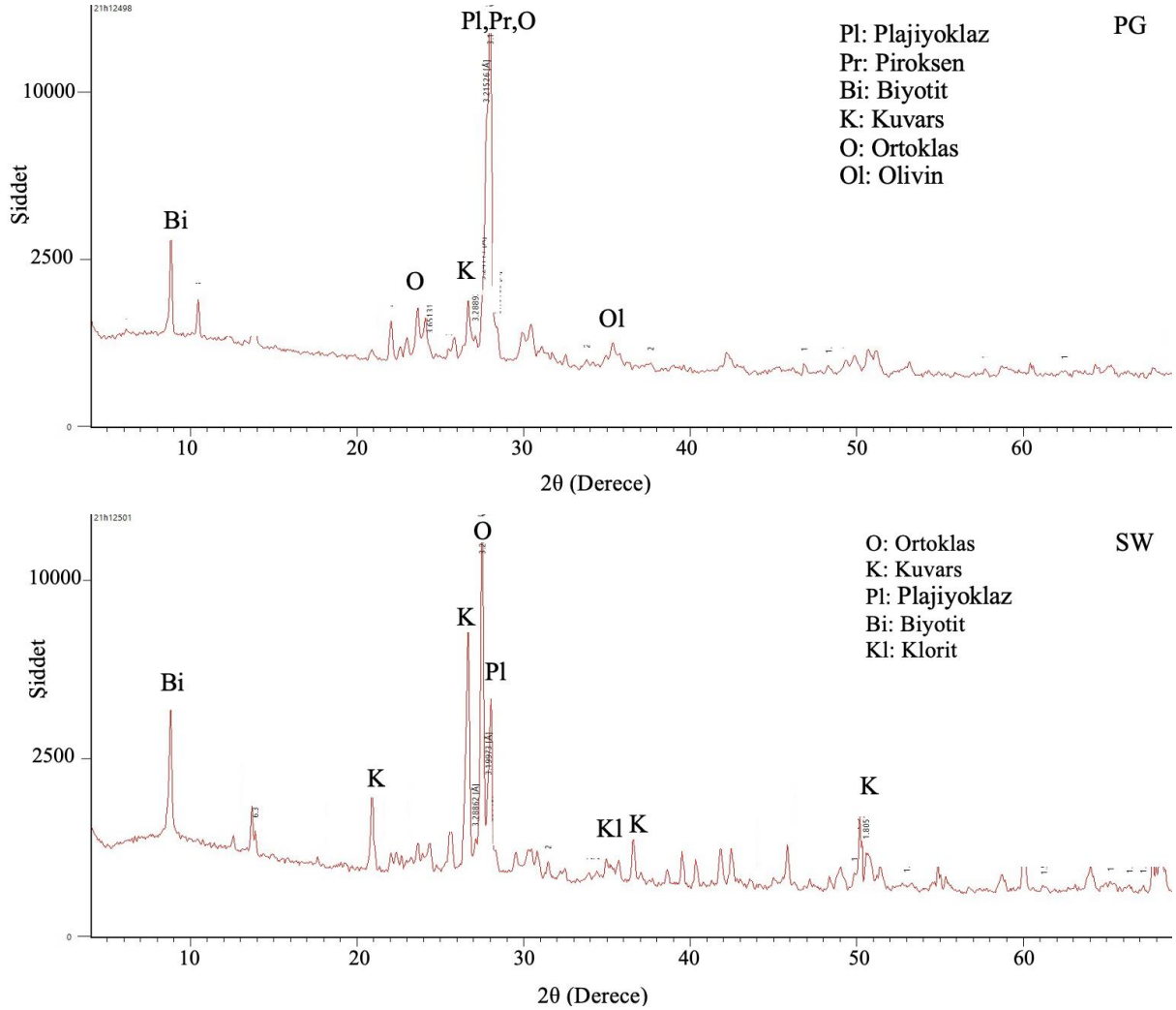


Şekil 6. DB, MW ve EM doğal taş numunelerinin XRD paternleri.

Çizelge 1. DB, MW ve EM doğal taş numunelerinin petrografik tanımlama ve görünümü


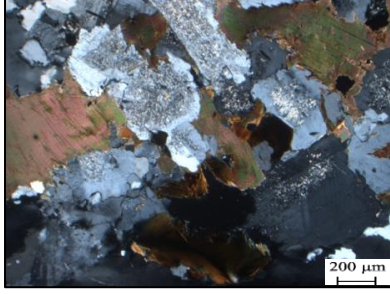
Numune Kodu	DB	MW	EM
Petrografik görünüm			
Petrografik Tanımlama	Sınıflama: Fosilli kireçtaşı, Doku: Mikrokristalin, Kristal boyutu: Orta ve iri, Ana mineral: Kalsit	Sınıflama: Mermer, Doku: Granoblastik, Kristal boyutu: iri, Ana mineral: Kalsit	Sınıflama: Dolomitik kireçtaşı, Doku: Mikrokristalin, Kristal boyutu: ince, Ana mineral: Kalsit Tali mineral: Dolomit

PG ve SW doğal taş numunelerine ait XRD paternleri Şekil 7’de ve petrografik tanımlama ve görünümü ise Çizelge 2’de verilmiştir.



Şekil 7. PG ve SW doğal taş numunelerinin XRD paternleri.

Çizelge 2. Doğal taş numunelerinin petrografik tanımlaması ve görünüşleri

Numune Kodu	PG	SW
Petrografik görünüm		
Petrografik Tanımlama	Sınıflama: Alkali Felspat siyenit, Doku: Granular holokristalin, Kristal boyutu: iri, Ana mineral: Ortoklas, Olivin, Piroksen, Biyotit, Kuvars, Plajioklad, Olivinlerde iddingişitleşme	Sınıflama: Granit, Doku: Granular holokristalin, Kristal boyutu: iri, Ana mineral: Kuvars, Plajioklad, Ortoklas, Biyotit, Tali mineral: Klorit, Biyotitlerde killeşme

### 3.2. Kimyasal analiz sonuçları

Deneylerde kullanılan doğal taşların kimyasal bileşimleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Deneylerde kullanılan doğal taşların kimyasal bileşimleri

Kod	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Kızdırma kaybı (%)
DB	1.4	1.1	0.3	0.4	0.1	53.7	44.18
MW	0.6	1.0	0.5	0.9	0.1	53.5	42.86
EM	1.2	0.5	0.1	17.2	0.2	33.2	47.80
PG	60.4	17.3	5.0	1.3	0.7	4.2	4.03
SW	66.1	16.1	3.8	0.8	5.8	2.7	3.81

### 3.3. Yoğunluk, su emme ve gözeneklilik deney sonuçları

Doğal taş numunelerinin yoğunluk, su emme ve görünür gözeneklilik değerleri Çizelge 4'te verilmiştir.

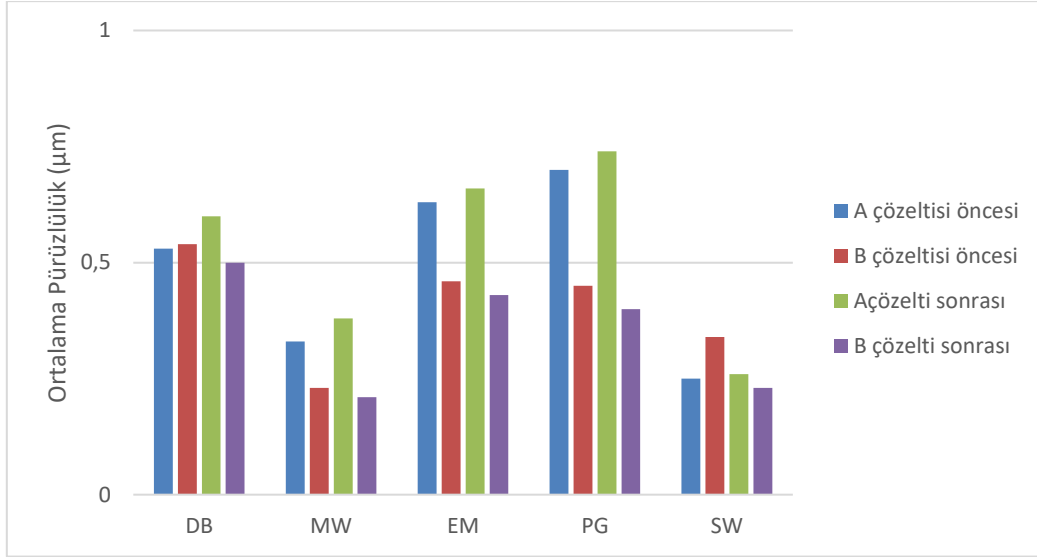
Çizelge 4. Doğal taşların su emme ve görünür gözeneklilik değerleri

	DB	MW	EM	PG	SW
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	2.38	2.50	2.49	2.35	2.88
Görünür gözeneklilik (%)	1.16	0.16	0.88	0.2	0.47
Su emme (%)	0.74	0.14	0.61	0.21	0.27

### 3.4. Pürüzlülük deney sonuçları

Doğal taş numunelerinin yüze pürüzlülük ölçüm sonuçlarına ait grafik Şekil 8'de verilmiştir.



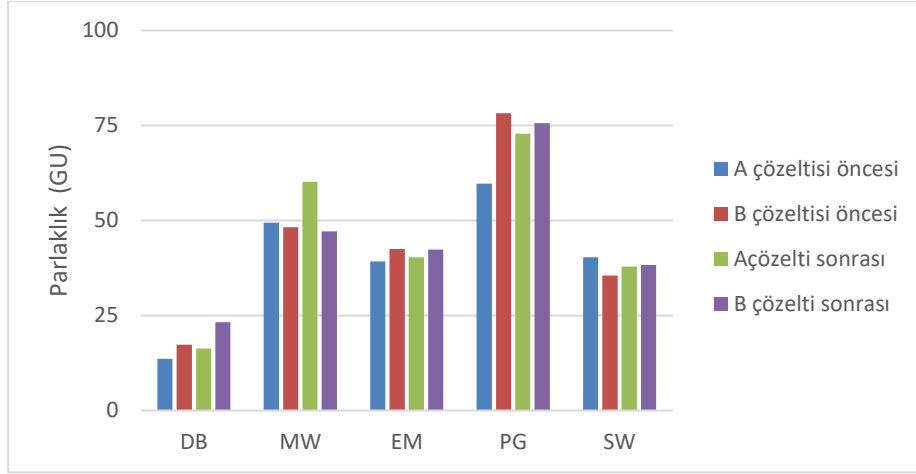


Şekil 8. Doğal taş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.

A çözeltisi sonrası tüm numunelerinin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) 0.26µm ile 0.74 µm arasında iken, B çözeltisinde 21 gün boyunca bekletilen numunelerinin (Ra) değerleri 0.21µm ile 0.50 µm arasındadır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, A çözeltisi sonrası numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinde çok küçük oranlarda bir artış olduğu gözlenmiştir. B çözeltisi sonrasında ise tüm numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri arasında anlamlı bir artış veya azalış olmamıştır. Genel olarak, her iki çözeltinin de numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Bunun nedeni asit buharının numune yüzey pürüzlülüğünü artıracak oranda hasara neden olmamasıdır. Asit buharına maruziyet sonrası hiçbir numune yüzeyinde parça kopması veya mineral bozunması gibi hasarlar tespit edilmemiştir. Benzer şekilde Vazquez ve ark. (2016) yılında SO<sub>2</sub> ile muamele edilen kireçtaşı numunelerinin yüzey pürüzlülük değerlerinde belirgin bir oranda değişikliğin olmadığı belirtilmiştir.

### 3.5. Parlaklık deney sonuçları

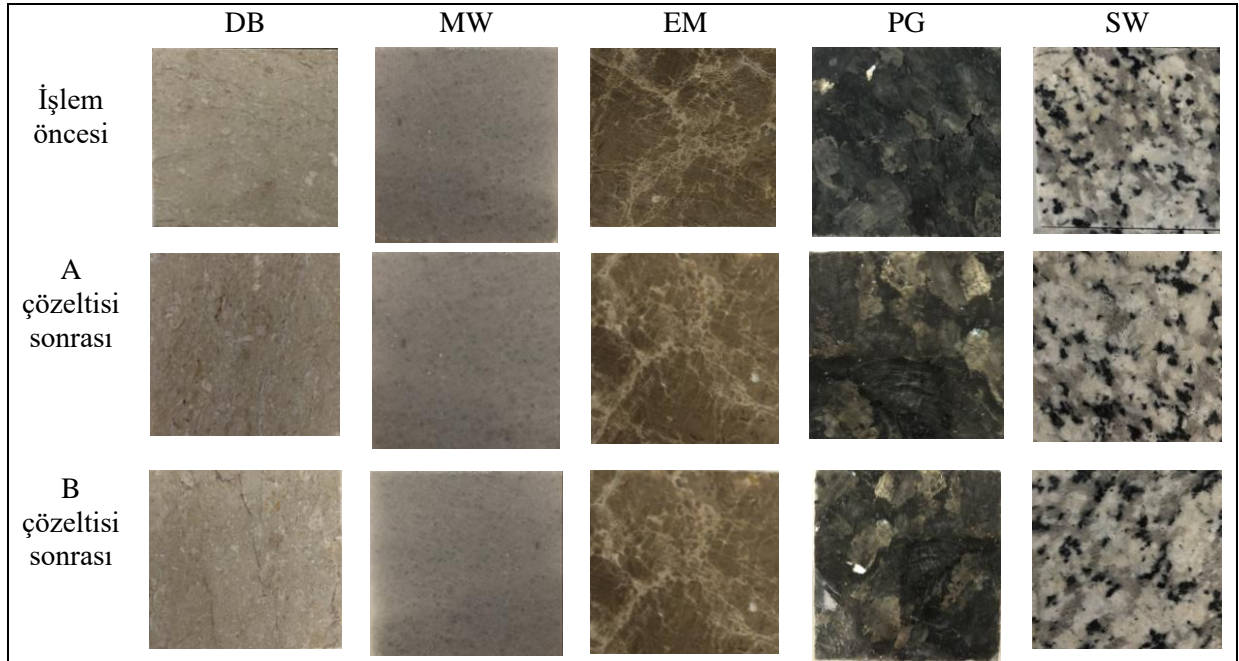
Doğal taş numunelerinin yüzey parlaklık ölçüm sonuçlarına ait grafik Şekil 9'da verilmiştir. Çalışma sonunda, A çözeltisi sonrası tüm numunelerinin ortalama yüzey parlaklık değerleri (GU) 16.3 ile 72.8 GU arasında ölçülürken, B çözeltisinde 21 gün boyunca bekletilen numunelerinin (Ra) değerleri 23.2 ile 75.6 GU arasında ölçülmüştür. Deneyler sonunda, A çözeltisi buharına maruz bırakılan mermer numuneleri arasında en yüksek parlaklık değişimi MW numunesinde görülürken en düşük parlaklık değişimi PG numunesinde görülmüştür. Çalışma sonucunda MW mermer numunesinin A asit çözeltisinden en fazla oranda etkilendiği belirlenmiştir. Parlaklık değerinin değişmesinde numunenin rengi, tane boyutu, gözenekliliği, damarlı bir yapısının olması ve kimyasal bileşim gibi birçok faktör etkili olabilmektedir. MW numunesin diğer karbonatlı doğal taşlara kıyasla daha küçük kristal tane boyutuna sahip olması ve yapısında bulunan safsızlıkların çözünmesi asit korozyonundan daha fazla oranda etkilenmesinde yol açmıştır. Benzer şekilde, PG numunesinin kimyasal bileşimi ve mineralojik yapısı SW numunesi ile kıyaslandığında asitler karşısında daha kolay çözülebilir bileşenlerinin fazla olduğu bu nedenle bozulmanın daha fazla oranda olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Eyssautier-Chuine ve ark., 2016; Vazquez ve ark., 2016).



Şekil 9. Doğal taş numunelerinin parlaklık değişimleri.

### 3.5. Toplam renk değişimi analizi

Doğal taş numunelerinin asit buharına maruziyet öncesi ve A ve B asit çözeltilerine maruziyet sonrası görünümleri Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Doğal taş numunelerinin asit buharına maruziyet öncesi ve sonrasına ait görünümler.

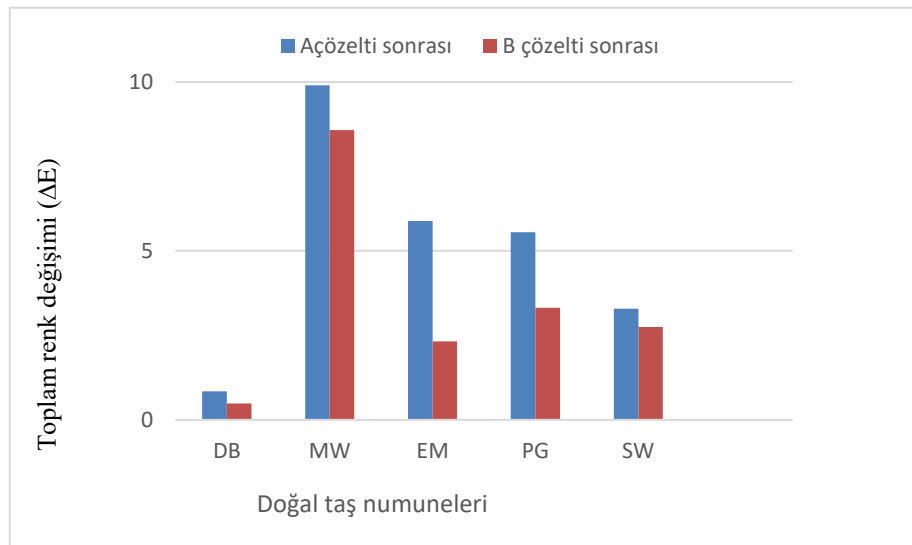
Asit yağmurlarının temel bozunma etkilerinden birisi de doğal taş renk değişimidir. Bu çalışmada, A ve B çözeltilerine maruziyet sonrası DB, MW ve EM numuneleri arasında toplam renk değişiminin en az görüldüğü numune DB ve toplam renk değişiminin en fazla görüldüğü numune ise MW olarak belirlenmiştir. Bunun iki sebebinin olduğu düşünülmektedir. Birincisi, mermer gibi karbonatlı kayaların sülfürik asitle reaksiyonu sonucunda yüzeyinde sülfat içeren kristaller oluşabilmektedir. Bu kristaller ise şeffaf bir görünümde olup, gerçek doğal taş renginin değişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle de yeni oluşan kristaller ışığın yansımalarını bozabilmekte ve renk değişimine neden olabilmektedir. MW numunesinde renk değişiminin diğerlerine kıyasla çok fazla olmasının bir diğer nedeni de numunenin yapısında bulunan demirin asit buharı maruziyeti ile oksidasyona uğraması olabilir. Ayrıca, kayaların renk değişiminde renk, doku, tane boyutu, gözeneklilik, yapı (damarlı veya

damarsız bir yapısının olması) ve kayacın damar ve çatlaklarında bulunan safsızlıkların etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerden dolayı DB numunesinin asit buharından daha az oranda etkilendiği düşünülmektedir. PG (siyenit) numunesinde görülen renk değişikliği sebebinin ise numunenin kimyasal bileşiminde bulunan metal oksitlerin asit ile tepkimeye girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Doğal taş numunelerin renk değişim değerleri Çizelge 5’te ve toplam renk değişim grafiği ise Şekil 11’de verilmiştir.

Çizelge 5. Doğal taş numunelerinin renk değişim değerleri

	Kod	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
A Çözeltisi	DB	0.83	-0.09	-0.10	0.84
	MW	-9.90	0.07	0.16	9.90
	EM	-5.72	-0.83	-1.14	5.89
	PG	-5.50	0.47	-0.59	5.55
	SW	-1.67	0.04	-2.83	3.29
B Çözeltisi	DB	0.39	-0.28	-0.02	0.48
	MW	-8.58	0.10	0.22	8.58
	EM	-2.30	-0.11	-0.24	2.32
	PG	-3.27	0.55	-0.11	3.32
	SW	1.24	0.20	2.45	2.75

A çözeltisi sonrası DB, MW, EM, PG ve SW numunelerinin toplam renk değişimleri ( $\Delta E$ ) sırasıyla 0.84, 9.9 ve 5.89, 5.55 ve 3.29 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, B çözeltisinde 21 gün boyunca bekletilen DB, MW, EM, PG ve SW numunelerinin toplam renk değişimleri ( $\Delta E$ ) ise sırasıyla 0.48, 8.58 ve 2.32, 3.32 ve 2.75 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, toplam renk değişimi 5’in altında olan numunelerde görsel olarak bir fark belirlenemediği için sınır değer kabul edilmiştir. Kireçtaşlarının SO<sub>2</sub> maruziyeti sonrası toplam renk değişimlerinin araştırıldığı bir çalışmada, dolomitik kireçtaşının  $\Delta E$  değeri yaklaşık 5 ve fosilli kireçtaşının  $\Delta E$  değeri ise yaklaşık 20 olarak hesaplanmıştır (Vazquez, 2016). PG numunesinin SW numunesine göre daha fazla toplam renk değişimi olmasının nedeni ise PG’nin daha az oranda SiO<sub>2</sub> içeriğine sahip olması ve daha fazla oranda MgO ve CaO bileşimine sahip olması ile açıklanabilir. Bu nedenle PG numunesinin yüzeyinde bozulma tespit edilmiştir. Simão ve ark. (2006)’da yapmış oldukları çalışmada granit ve siyenit numunelerini SO<sub>2</sub>’ye maruz bırakmışlar ve siyenitlerde daha fazla bozunma olduğunu belirtmişlerdir. Numunelere ait toplam renk değişim grafiği Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 9. Numunelerin toplam renk değişimleri.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada, doğal taş sektöründe yaygın olarak kullanılan 5 farklı doğal taşın SO<sub>2</sub> buharına maruziyet sonrası yüze özelliklerindeki değişiklikler araştırılmıştır. Doğal taş numuneleri hazırlanan iki farklı sülfürik asit çözelti buharında 21 gün boyunca bekletilmiş ve daha sonra numunelerin yüze parlaklık, pürüzlülük ve renk değişim özellikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde, A çözeltisi buharına maruz kalan numunelerin B çözeltisi buharına maruz kalan numunelere kıyasla, parlaklık ve renk değişimden çok daha fazla oranda etkilendikleri ve bunun sülfürik asit çözeltisi konsantrasyon artışına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Karbonatlı doğal taşlar arasında asit buharı maruziyeti karşısında parlaklık ve renk değişiminden en fazla etkilenen numunenin MW olduğu ve en az etkilenen numunenin ise DB olduğu tespit edilmiştir. MW'nin diğer karbonatlı doğal taşlara kıyasla asit buharından daha fazla oranda etkilenmesinde; kristal tane boyutunun, içerisinde bulunan safsızlıkların ve renginin etkili olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, magmatik kayac grubu içerisindeki numuneler arasında en fazla parlaklık ve renk değişiminden etkilenen numunenin PG olduğu ve en az oranda etkilenen numunenin ise SW olduğu görülmüştür. Doğal taşların, asit yağmuru etkilerine karşı dayanıklılık özelliklerinin önceden bilinmesi hem üreticiler hem de kullanıcılar açısından son derece önemlidir. Bu sayede kaplama olarak kullanılacak taşın doğru yerde kullanılması ile kullanım ömrü uzar. Ayrıca, doğal bakım-onarım gibi ortaya çıkabilecek ek maliyetlerin oluşması engellenmiş olur.

#### Teşekkür

Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2021-FHD-9842No'lu proje ile desteklenmiş olup, desteklerinden dolayı YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

#### Kaynakça

- Aslanidou, D., Karapanagiotis, I., & Lampakis, D. (2018). Waterborne superhydrophobic and superoleophobic coatings for the protection of marble and sandstone, *Materials*, 11, 585. doi: 10.3390/ma11040585
- Böke, H., Caner, S. E., & Göktürk, H. (1992, Haziran). *Gypsum formation on travertines in polluted atmosphere*, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. V. 1, 237-243. Lisbon.
- Chiu, Y. C., Chen, P. H., & Liao, W. C. (2020). Impact of subtropical island climate on the appearance and aesthetics of white marble buildings. *Journal of Building Engineering*, 31, 101334. doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101334
- Comite, V., & Fermo, P. (2018). The effects of air pollution on cultural heritage: the case study of Santa Maria delle Grazie al Naviglio Grande (Milan). *E.P.J. Plus* 556(12), 1–10. doi: 10.1140/epjp/i2018-12365-6
- Çetintaş, S., & Akboğa, Z. (2020). Investigation of resistance to ageing by SO<sub>2</sub> on some building stone. *Construction and Building Materials*, 262, 120341. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120341
- Emídio, F., de Brito, J., Gaspar, P. L., & Silva, A. (2014). Application of the factor method to the estimation of the service life of natural stone cladding. *Construction and Building Materials*, 66, 484-493. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.073
- Eyssautier-Chuine, S., Marin, B., Thomachot-Schneider, C., Fronteau, G., Schneider, A., Gibeaux, S., & Vazquez, P. (2016). Simulation of acid rain weathering effect on natural and artificial carbonate stones. *Environmental Earth Sciences*, 75(9), 1-19.
- Gomes, V., Dionísio, A., & Pozo-Antonio, J. S. (2018). The influence of the SO<sub>2</sub> ageing on the graffiti cleaning effectiveness with chemical procedures on a granite substrate. *Science of the Total Environment*, 625, 233-245. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.291
- Graziani, G., Sassoni, E., Scherer, G. W., & Franzoni, E. (2017). Resistance to simulated rain of hydroxyapatite-and calcium oxalate-based coatings for protection of marble against corrosion. *Corrosion Science*, 127, 168-174.

- Huang, Z., Zeng, W., Gu, Q., Wu, Y., Zhong, W., & Zhao, K. (2021). Investigations of variations in physical and mechanical properties of granite, sandstone, and marble after temperature and acid solution treatments. *Construction and Building Materials*, 307, 124943. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.020
- Murru, A., Freire-Lista, D. M., Fort, R., Varas-Muriel, M. J., & Meloni, P. (2018). Evaluation of post-thermal shock effects in Carrara marble and Santa Caterina di Pittinuri limestone. *Construction and Building Materials*, 186, 1200-1211.
- Paneiro, G., Dionísio, A., & Luis, A. (2021). Felicity ratio as a fingerprint of the thermal-induced decay on a Portuguese granite. *Journal of Building Engineering*, 43, 103158. doi: 10.1016/j.jobeb.2021.103158
- Rosso, F., Jin, W., Pisello, A. L., Ferrero, M., & Ghandehari, M. (2016). Translucent marbles for building envelope applications: Weathering effects on surface lightness and finishing when exposed to simulated acid rain. *Construction and Building Materials*, 108, 146-153. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.041
- Sarıcı, D. E., & Özdemir, E. (2017). Termal değişikliklerin mermerlerde renk ve yüzey pürüzlülüğüne etkilerinin belirlenmesi. *Yer Bilimleri*, 38, 57-70.
- Sassoni, E., Graziani, G., Franzoni, E., & Scherer, G. W. (2018). New method for controllable accelerated aging of marble: Use for testing of consolidants. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(9), 4146-4157. doi: 10.1111/jace.15522
- Simão, J., Ruiz-Agudo, E., & Rodriguez-Navarro, C. (2006). Effects of particulate matter from gasoline and diesel vehicle exhaust emissions on silicate stones sulfation. *Atmospheric Environment*, 40 (36), 6905-6917. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.016
- Sitzia, F., Lisci, C., & Mirão, J. (2021). Accelerate ageing on building stone materials by simulating daily, seasonal thermo-hygrometric conditions and solar radiation of CSA Mediterranean climate. *Construction and Building Materials*, 206. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121009
- Tecer, L. K. (2005). Hava kirleticilerin karbonatlı yapı malzemeleri üzerine etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11, 231-237.
- TS EN 13919. (2004). Doğal taşlar – Deney metotları – Nemli ortamda SO<sub>2</sub> yıpratmasına karşı direncin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 1936 (2006). Doğal Taşlar-Deney Yöntemleri-Gerçek Yoğunluk, Görünür Yoğunluk, Toplam ve Açık Gözeneklilik Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12407 (2019). Doğal taşlar-Deney yöntemleri-Petrografik inceleme, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Vazquez, P., Carrizo, L., Thomachot-Schneider, C., Gibeaux, S., & Alonso, F. J. (2016). Influence of surface finish and composition on the deterioration of building stones exposed to acid atmospheres. *Construction and Building Materials*, 106, 392-403. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.125
- Xu, F., & Li, D. (2015). Effect of different type of acid rain on carbonate stone. *Fresen. Environ. Bull.*, 8, 2637-2642.