

HAVA KİRLETİCİLERİN KARBONATLI YAPI MALZEMELERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Lokman Hakan TECER

Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 10020/Balıkesir

Geliş Tarihi : 17.02.2004

ÖZET

Her türlü enerji üretimi için fosil yakıt kullanımı sonucu atmosfere atılan kirletici emisyonlar, diğer çevresel problemlerin yanısıra yapı malzemeleri bozunmasına sebep olmaktadır. Özellikle SO₂ ve NO_x'ler dünyanın her yerinde karbonatlı kayaçlardan inşa edilmiş tarihi yapıları olumsuz etkilemektedir. Bu etkiler, kirleticilerin karbonatlı yapı malzemelerinin kimyasını değiştirerek bozunmasına sebep olmaları şeklinde görülmektedir. Bu çalışma, ana bileşeni CaCO₃ olan yapı malzemelerinin hava kirleticileri etkisiyle bozunumunu inceleyen çalışmaların sonuçlarını içermektedir. Kentsel bölgelerdeki tarihi binalar, malzeme karakteristiklerine bağlı olarak hava kirleticilerin ve meteorolojik koşulların etkisiyle tahrip olmaktadır. Söz konusu tahriplerin en önemli göstergesi taş malzeme yüzeyinden daha derinlere doğru ilerleyebilen jips oluşumlarıdır. Bunu takiben taş gözeneklerinde çevrimsel kristalizasyon ve erime, mikroçatlamlar ve malzeme kaybı meydana gelmektedir. Bu olumsuz etkiler artan kirlilik düzeyleriyle daha da ciddi boyutlara ulaşmaktadır.

Anahtar Kelimeler : Hava kirleticiler, Karbonatlı yapı malzemeleri, Malzeme bozunumu

THE EFFECTS OF THE AIR POLLUTANTS ON CARBONATED BUILDING STONE

ABSTRACT

The pollutant emissions that are thrown into the atmosphere as a result of the fossile fuel usage for either energy production, cause deterioration of the building stones in addition other environmental problems. Especially, SO₂ and NO_x have negative effects on the historical buildings in all over the world which are made of carbonate stones. These effects can be observed as the deterioration of the carbonate building stones by with the change of their chemical structures. This study presents the result of surveys which analyse the deterioration mechanism of CaCO₃ major-constituent building stones by air pollutants. The buildings in urban areas are destroyed by air pollutants and meteorological conditions depending on their material characteristics. The main sign of the mentioned destroy is the gypsum formation that can go from the surface of the stone to inner parts. In the following pores of the stones cyclic crystallizations and melting, micro cracks and a loss of material are formed. These deterioration effects become more serious with the increasing pollution levels

Key Words : Air pollution, Carbonated building stone, Material deterioration

1. GİRİŞ

Son yıllarda çeşitli kaynaklardan atmosfere bırakılan hava kirleticiler, özellikle kentsel bölgelerde pek çok

sisteme zarar vermektedir. Şehirlerin bir bakıma kimliklerini temsil eden tarihi anıtlar da kirleticilerin zararlarına maruz kalmaktadır. Ana bileşeni kalsiyum karbonat olan yapı malzemeleri, hem

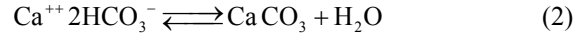
atmosferdeki kirleticiler hem de olumsuz meteorolojik koşullarla bozunma tehdidi altındadır. Yapı malzemelerinin bozunmasında rol oynayan tüm parametreler kompleks bir etki yapmakta ve yüksek oranda değişkenlik göstermektedir. Bunun için, doğal bir malzemenin bozunma davranışının belirlenmesi oldukça zordur (Steiger and Dannecker, 1993). Ancak bu konuda yapılan çeşitli çalışmaların sonuçları, malzemelerin bozunmasında; farklı tip hava kirleticiler, iklimsel bileşikler, mikrobiyolojik faktörler, metal oksitlere benzer katalizörler, kil mineralleri, SO₂, NO_x ve organik maddelerin hazır bulunmasının önemli rol oynadığını göstermektedir (Böke ve ark., 1992).

Bununla beraber malzemenin kimyasal tabiatı ve gözenek yapısı, malzemelerin kimyasal dayanımları, termal ve akustik yalıtkanlar olarak performansları gibi özellikleri de önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Daha önemlisi gözeneklerin birbirleri ile bağlantılı ağı malzemenin iç ve dış kısmı arasında su girişine imkan tanımakta ve su bozunma proseslerinin çoğu için temel faktör olmaktadır. Su, malzemenin çözülebilir bileşenlerini yıkayarak bünyesine alabilmekte ve bu işlem su içerisinde çözülmüş kirleticilerin varlığında daha kötü etkiler yapabilmektedir. Ayrıca suyun bu çözücü gücü, tuzları daha içerilere taşıma ve müteakip buharlaşma veya kimyasal tortulanma vasıtasıyla tuzların gözenekler içerisinde çökmesi imkanını vermektedir. Kış ayının yaşandığı ülkelerde soğuğa maruz kalmış gözenekli malzemelerdeki suyun donması oldukça tahrip edici dahili basınçları meydana getirebilmektedir. Ayrıca organik büyümeler, likenler, algler hatta çalılar ve ağaçlar bazen bina ve anıtların yapısal bozunumuna neden olabilmektedir (Haynes, 1986).

2. YAPI MALZEMESİ OLARAK KARBONATLI KAYAÇLAR

Karbonatlı kayaçlar, karbonatlardan ibaret olan tortul kayaçlara verilen genel bir addir. Kimyasal ve organik tortulanma yoluyla oluşurlar.

Kimyasal olarak karbonat kayaçları deniz ve tatlı sularda genellikle sıcak ve temiz bir su ortamında çökme sonucu oluşur (Genç, 1987). Karbondioksit gazı içeren meteorik kaynaklı sular (yağmur ve kar suları) karalar üzerindeki kalsiyum bileşiklerini eritirler. Erimiş halde suyun bünyesinde bulunan süspansiyon haldeki bu maddeleri derelere, çaylar ve nehirlere, göl veya denizlere götürürler. Bu şekilde çökme ortamlarında tortulaşma başlar ve karbonatlı kayaçlar oluşur (Arıkan, 1968). Bu oluşum şöyle açıklanabilir (Aygen, 1959);



Burada CaCO₃ çökelirken bitkileri örter. Örtülen bitkiler bir süre sonra ölür ve kırıntı halinde kayaç içinde kalır. Bitkilerin çürüyerek yok olan kısımlarının ve özellikle gövdelerinin yerleri kayaç içinde boşlukların ve ince kanalların oluşmasına neden olur (Arıkan, 1968).

Organik olarak; canlı organizmaların özellikle feraminiferler, mercanlar ve alglerin, iskelet, kabuk veya diğer parçaların bir araya gelmesi sonucu oluşurlar. Bu kayaçlar genelde okyanuslarda, sığ denizlerde ve göllerde çökler. Organik kayaçların en önemlileri CaCO₃ içeren organizmaların (alg, mercan) ölümü üzerine iskeletlerin parçalanması ve bu parçaların çökmesiyle oluşan kireçtaşlarıdır (Pomerol and Fouet, 1975).

Kireçtaşları oluşum şekline bağlı olarak çoğunlukla sünger gibi delikli ve kısmen hafif olup, içlerinde fosil, bitki ve yaprak kırıntıları bulunur (Bernard, 1976; Chafetz and Folk, 1984). Dekoratif görünümünden dolayı yapılarca inşaat taşı olarak kullanılmaktadır. Bugüne kadar birçok anıt, ev yapılmış, kaplamalarda değerlendirilmiştir. Oldukça sağlam bir yapıya sahiptir (Güney, 1994).

3. KİRLETİCİLERİN YAPILAR ÜZERİNE ETKİLERİ

Karbonatlı kayaçlar üzerine olumsuz etkileri bilinen belli başlı kirleticiler; SO₂, NO_x, organik asitler, Cl, asit yağmuru, CO₂ ve partikülmaddedir. Farklı şekillerde malzeme üzerine ulaşan ve burada biriken kirleticiler, malzeme karakteristikleri, iklimsel bileşikler gibi pek çok faktörlerle malzeme bozunumuna sebep olurlar.

3. 1. Kükürt Dioksitin Etkileri

Karbonat kayaçlarının bozunumuna etki eden en önemli kirleticisi SO₂ dir. SO₂ nin taşa etkisinin ürünü jipstir. SO₂ ve diğer kirleticiler gazlar malzeme yüzeyleri üzerinde kuru ve yaş depolanma şeklinde birikirler.

Kirleticilerin kuru birikimi; atmosferik sürece ve birikmeye başlayan kirleticiler türlerinin kimyasal

özelliklerine bağlıdır. Bu konudaki çalışmalar SO₂ birikiminde materyal yüzeylerin tampon asit kapasitesinin önemini olduğu kadar, nemli yüzey ve bağıl nemin de önemli olduğunu göstermiştir. SO₂ 'nin taş ve diğer yapı malzemeleri üzerindeki birikiminin veya emilmesinin iki farklı tesirle değişebileceği ileri sürülmektedir; bunlardan biri kirlilik konsantrasyonuna, rüzgar hızına, nemli yüzeye ve materyalin doğal yapısına bağlı olmasıdır. SO₂ emilimine tesir eden ikinci önemli faktör ise yüzeydeki nem miktarı ve yüzeyin kimyasal aktivitesidir ki, bunu da yüzeyin alkalinite derecesi belirlemektedir. Yapılardaki SO₂ birikimine yüzeylerdeki nem ve gün boyu güneş ışığı ve gece serin esintilerin sebep olduğu sıcaklık farklılıklarının daha güçlü etki yaptıkları rapor edilmektedir (Weber, 1985; Spiker et al., 1992).

Kirleticilerin yaş depolanması; havada asılı kirletici parçacıklarının yağmurla taşınması şeklinde olmaktadır (Garland, 1978). Yaş depolanma SO₂'nin derişimine, atmosferdeki konumuna, yağmur damlacıklarının büyüklüğüne ve pH'a bağlıdır (Hales, 1978).

Doğal kaynaklar ve insan faaliyetleri sonucu kirletici maddelerin atmosfere girişiyle başlayan yaş depolanmasının yağış sularıyla etkileşmesi sonucu oluşan yaş depolanma, başka bir ifadeyle asit yağışları pek çok yağış suyu analizlerinde yüksek asidite ve çözünmüş madde konsantrasyonuna sebep olmaktadır. Normal koşullarda yağışların pH'ının 7 dolaylarında olması beklenir. Ancak atmosferde doğal olarak bulunan CO₂, suda çözünerek yağışlara H₂CO₃ olarak girdiğinden normal yağış pH'ı 5,6 civarına düşer. Yağmur sularında daha küçük pH değerlerine çeşitli yanma olaylarıyla atmosfere karışan SO₂, NO_x ve SO₃ gibi kirleticilerden kaynaklanan kuvvetli mineral asitler olan H₂SO₄ ve HNO₃'ün sebep olduğu anlaşılmıştır (Gürpınar, 1986; Çakır, 1988). Nitekim Avrupa'nın sanayi bölgelerinde yağmurun pH'ı 4.5-5.5 arasında ölçülmüştür (Kuleli, 1985; Keppens et al., 1985).

Bu iki farklı mekanizmayla (kuru ve yaş depolanma) malzeme yüzeyine ulaşan SO_x ler taşın kimyasal bileşimine etki ederek bozunmasına neden olurlar. SO₂ ile taş arasındaki reaksiyon ürünü jipstir. SO₂ ye maruz kalan karbonatlı kayaçlarda kalsiyum (Ca) kaybı ve SO₄ zenginleşmesi, bir çok araştırmacı tarafından belirlenmiştir (Steiger and Dannecker, 1993; Wittenburg and Dannecker, 1994; Grossi et al., 1994).

Atmosferik SO₂ kuru ve yaş depolanma sırasında; çeşitli reaktif ve reaktif aramaddeleri yardımıyla, bazen de su damlacıkları içinde çözünmesiyle

homojen veya heterojen olarak H₂SO₄'e yükseltgenirler. H₂SO₄'e maruz kalan, ana bileşeni CaCO₃ olan karbonat kayaçların bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir (Eggleton and Cox, 1978; Beilke and Gravenhorst, 1978);



Bu tepkimede CaCO₃'ün bozunarak sülfatlara (CaSO₄) dönüşmesinde biyolojik ve meteorolojik katalizörler ve malzemenin karakteristikleri rol oynamaktadır.

3. 2. Azotoksitlerin Etkileri

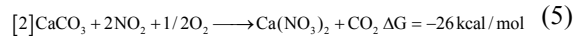
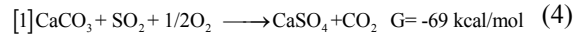
Azotoksitlerin karbonatlı yapı malzemelerine etkileri konusunda SO₂'ye nazaran geniş bilgi bulunmamaktadır. Kükürt dioksit çalışmalarının aksine azotoksitlerin zararının sıkça gözlemlenmemesinin bir nedeni; taşla reaksiyon ürünü olan kalsiyum nitratın ve diğer tepkime ürünlerinin çözünebilirliğinin yüksek olması nedeniyle taş yüzeyinden hızlı bir şekilde temizlenmesidir.

Şehir atmosferinde bulunan ve kükürt bileşiklerinin temeli olan kükürt dioksitin aksine azotun birkaç farklı oksitleri vardır ve günlük çevrime bağlı olarak relatif konsantrasyonları değişmektedir. NO ve NO₂ nin atmosferik konsantrasyonları üzerine elde edilen bilgilerin NO_x olarak bilinen tek bir değere eşitlenmesi alışıla gelmiş bir pratiktir. Atmosferde çeşitli azot oksitlerin yanında NO_x'lerin suyun bulunduğu bir ortamda oksidasyonu ile meydana gelen ve ikincil tür olan HNO₃ de bulunmaktadır.

Azot oksit (NO), azot dioksit (NO₂) ve gaz nitrik asitin (HNO₃) karbonatlı kayaçlar üzerinde kuru depolanması ve bunları takip eden oksidasyon, bina taşlarına nitrat girişine ve nitrat zenginleşmesine neden olmaktadır (Wittenburg and Dannacker, 1994). NO_x'lerin yapıtaşları üzerinde bulunan nitrat birikimlerini konu alan çalışmalarda mevcut belirsizlikler dikkate alındığında hemen hemen bütün durumlarda kireçtaşları analizlerindeki SO₄ konsantrasyonları NO₃ konsantrasyonlarını 10 kat veya daha fazla geçmektedir. Bu konu hakkında daha fazla bilgi, Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'nın bir çok kentsel bölgelerinde kontrollü koşullara maruz bırakılan taş örnekleri numuneleri kullanılarak yapılan çalışmaların sonuçlarında bulunmuştur. İki yıl boyunca muhtelif çevresel koşullara maruz bırakıldıktan sonra taş numunelerinde gözlenen SO₄/NO₃ oranının en düşük değeri New York City' de elde edilmiş ve SO₄/NO₃ oranı yaklaşık 4 olarak kaydedilmiştir. Avrupa'da bu

oranlar genellikle 10' dan daha büyüktür (Guidobali and Sandariga,1976; Gavri and Holdren,1981; Cheng and Castillo, 1984).

Karbonat taşı ve NO_x arasındaki reaksiyonların incelenmesi amacıyla çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bununla beraber, NO_x'in SO₂'ye nazaran karbonatça zengin kayaçlar ile nisbeten daha yavaş tepkime verdiği ileri sürülmektedir. Reaksiyonların içerdiği serbest enerjilerle bu durum desteklenmiştir. Reaksiyon şu denklemlerle açıklanabilir (Livingston, 1985; Vasillacos and Salta, 1993).



Denklem [4]'deki ΔG 'nin yüksek negatif değerde olması reaksiyonun kuvvetli bir şekilde sağa kaydığını açıklamaktadır. Diğer taraftan denklem [5]'de, reaksiyon ürünü olan kalsiyum nitratın oluşumu çok kuvvetli gerçekleşmemektedir. Sonuç olarak SO₂ taş yüzeyi tarafından kuvvetli bir şekilde kemisorbe edilirken, NO_x'in karbonat yüzeyinde fiziksel olarak zayıfça absorbe edildiği görülmektedir.

Gelecekte çeşitli sebeplerden dolayı NO_x'lerin kaynaklarının artmasının beklenmesi nedeniyle, NO_x'lerin taş bozunumunda daha önemli bir rol oynayabileceği ileri sürülmektedir (Gavri and Gwinn, 1982/1983).

NO_x'e ilaveten, karbonat taşı ile reaksiyona girebilecek diğer azot türleri de vardır ve bunların en önemlisi nitrik asittir. Atmosferde biraz nitrik asit bulunduğu bilinmektedir, fakat bunun rutin bir şekilde doğru ölçülmesi zordur. Kentsel bölgelerde yüksek seviyelerde NO_x mevcut iken, 10-20µg/m³ mertebesinde nitrik asit seviyeleri kaydedilmiştir. Kırsal bölgelerde bu değer 1 µg/m³ mertebesinde (Livingston, 1985).

NO_x'lerin oksidasyon ürünü olan ve fotokimyasal olarak üretilen nitrik asitin mermer ve kalkerli taşlara yaptığı etkiyi inceleyen laboratuvar çalışmaları; HNO₃'in diğer nitratlar ve azot içeren kirleticilerden daha saldırgan olduğunu göstermiştir. Bu da fotokimyasal kirlilikten etkilenen şehirlerde nitrik asitin (HNO₃) anıtların bozunumuna neden olan önemli bir kirlenici olduğu anlamına gelmektedir (Sikiotis and Kirkitsos, 1994).

3. 3. Karbon Dioksitin Etkileri

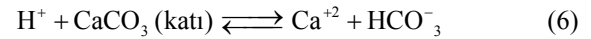
Yapı malzemesi karbonatlı kayaç olan abideler ve tarihi binalar, asidik hava kirleticilerine karşı savunmasızdırlar. Bir diğer kirlenici olan CO₂, kent atmosferinin bir bileşenidir. Ancak antropojenik kaynaklardan dolayı konsantrasyonu önemli miktarda artmıştır. Buna rağmen mermer anıtlar üzerine olan olumsuz etkileri daima küçük olmaktadır (Sikiotis and Kirkitsos, 1994).

Havadan ya da zemin sularından absorblanan CO₂ taşta karbonik asit (H₂CO₃) oluşturur. Bu ise kalsit, kaolinit, sodyum, potasyum ve kalsiyum montmorillonite ile reaksiyona girer. Kalsit ile reaksiyon sonucunda suda çözünen Ca(HCO₃)₂ açığa çıkar. Diğer minerallerle olan reaksiyon ürünleri ise karbonatlardır ve hidrolizleri sonucunda suda daha az çözünen hidroksitlerine dönüşürler. Havanın bileşimindeki CO₂ konsantrasyonunun hızlı artışı karbonatlı kayaçların bozunumunda ileride önemli faktör olabilecektir (Yılmaz, 1988).

3. 4. Asit Yağmurlarının Etkileri

Asit Yağmurları karbonatlı yapı malzemelerinin kimyasal yapısına etki ederek bozulmasına ve yüzey çekilimine sebep olur. Karbonatlı kayaçlar üzerine asit yağmurlarının etkilerini araştıran çalışmalar, Bu kayaçlarda kimyasal bozunma sonucu Ca kaybı, HCO₃ ve SO₄ birikmesini ortaya çıkarmıştır.

Asit yağmuru tarafından CaCO₃'ün çözünüm stokiometrisi şu şekilde yazılabilir (Caner and Seeley, 1979; Readdy ve ark., 1985).



Çevresel kirlilik konsantrasyonunda asidik yağışa maruz bırakılmış karbonatlı kayaçlar üzerinden sızan yağış suları analizleri genellikle Ca, HCO₃ ve SO₄'ın aşırı konsantrasyonlarda olduğunu göstermektedir. Bu durum iki farklı mekanizma tarafından açıklanmış; birincisi, asit yağmurlarının yüksek Ca çözübilirlik özelliğidir. İkincisi ise asitlerin veya asit öncülerinin (asit oluşumuna neden olan gazlar) kuru depolanmasıyla daha sonraki yağmurlar etkisiyle kolay çözünebilecek kalsiyum tuzlarının oluşmasıdır. Yağış suları analizlerindeki aşırı HCO₃ konsantrasyonu, asit yağmurlarının bu malzemelerde kalsit ayrışımına neden olduğunun bir göstergesidir (Steiger et al., 1993; Guidobaldi and Mecci, 1993).

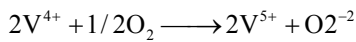
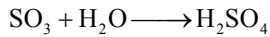
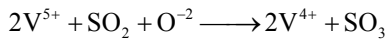
Asit yağmurunun sebep olduğu bozunma; yağış miktarı, yağış pH'ı, taş malzemenin su dengesi, gözenek hacmi dağılımı, rüzgar hızı ve yönü, yerel meteorolojik parametrelere bağlıdır. Bütün önemli parametreler kompleks bir şekilde etkileşirler ve

yüksek oranda değışkendirler. Birbiri ile ilişkili bütün işlemler lineer olmadığından doğal taşın davranışının belirlenmesi gerçek bina yüzeylerinde oldukça zordur.

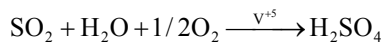
3. 5. Partikül Maddelerin Etkileri

Partikül maddenin kireçtaşlarına doğrudan etkisi taş tipi, depolanma miktarı ve partikül içeriğine bağımlı olmakla beraber, çok daha azdır. Ancak karbonat kayaçlarında jips oluşum sürecinde partikül madde, kirleticilerin oksidasyonunda katalizör rol oynamaktadır.

Petrol ve kömür yakan elektrik santralleri partikül maddenin en büyük nokta kaynaklarıdır; her iki tür kaynaktan alınan örnekler analiz edildiğinde, petrol yakan elektrik santrallerinden yayılan partiküllerde major elementler olarak Mg, Ni, V, Fe, ve minör elementler olarak da Pb, Cr, Ca, Al, K, Ti, Cu elementleri bulunmaktadır. Kömür yakan elektrik santralleri partikülleri, Ca, Al, K, Ti, ve Fe majör elementleri, V, Mg, Ni, ve Cu gibi minör elementleri içermektedir. Bu elementler içerisinde metalik bileşenlerin katalitik özellikleri bilinmektedir (Fe, V, Cr, Mn ve Cu gibi metaller). Partikül maddelerin SO₂'in sülfata oksidasyonunu hızlandırma kabiliyeti, partiküllerin içerdikleri metallere ve metallere oksidasyon şekillerinde iyi bir katalizör olmalarından ileri gelmektedir. Örneğin Vanadium (V) SO₂'nin SO₃'e oksidasyonunda kullanılmaktadır. Üstelik yüksek sıcaklıklarda daha kararlı oksidanttır. Ayrıca, kızgın bir baca gazındaki partiküllerin vanadium içerdiği de bilinmektedir. Bu nedenle SO₂'nin oksijen ve suyla vanadiumun varlığında H₂SO₄'e dönüşümü aşağıdaki gibi açıklanabilir (Cheng et al., 1987);



+



CrO, FeO ve diğer metal oksitlerinin SO₂'in sülfata dönüşmesinde benzer katalizörler olduğu da bilinmektedir. Bundan başka Mn, Cu, gibi geçiş metalleri de katalizör rol oynamaktadırlar (Hegh and Hobbs, 1978).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kent atmosferinde bulunan kirlenici gazlar ve partiküller ana bileşeni CaCO₃ olan yapı malzemelerinde bozunma sürecini hızlandırmaktadır. Taşların gözenekli sisteminde tuzların oluşumu ve zenginleşmesi taş tahribatına, asitlerin saldırısı da minerallerin ayrışımına neden olur. Kükürt dioksit ve sülfatlar bu malzemeler için en önemli bozucu maddelerdir. Yüksek radyasyonla birlikte artan trafik emisyonu, taşta nitrat birikimine neden olan fotokimyasal sis ve reaktif azot bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Gaz amonyak ve amonyum partiküllerinin taşta depolanması, taş yüzeyinde yaşayan bakteriler için bir tabaka meydana getirir (Wittenburg and Dannecker, 1994).

Karbonat kayaçların kirlenicilerle bozunumunun en alışımlı göstergesi sülfatlı siyah kabuk oluşumlarıdır. Genel olarak yaş ve kuru depolanmada mevcut bulunan asitler ve SO₂, yüzeyin nemli olduğu durumlarda bozunuma neden olan en önemli kirlenicilerdir. Sülfürik asit karbonat taşının yüzeyinde jips (CaSO₄.2H₂O) formasyonuna neden olmaktadır. Taşın gözeneklerine sülfatın kılcal taşınımı; taş bozunumunu ivmelendiren hacim artışlarına neden olabilmektedir (Reddy at al., 1985). Bunun yanında fotokimyasal kirliliğin yaşandığı şehirlerde ikincil bir kirlenici olan nitrik asidin de söz konusu yapıların bozunumunda önemli bir etkisi olmaktadır (Skotis and Kirkitsos, 1994).

Sonuç olarak özellikle tarihi binaların çoğunda kullanılan karbonat kayaç bozunumu; partiküller, asitler ve bunların öncü gazlarının etkisiyle, taş gözeneklerinde tuz zenginleşmesi, bunu takiben çevrimsel kristalizasyon ve erime, mikroçatlamalar ve malzeme kaybı şeklinde olmaktadır. Özellikle H₂SO₄ ve HNO₃, karbonat mineralleri ve kil minerallerinin ayrışımına, karbonat minerallerinin çözünebilir sülfat ve nitratlara dönüşmesine neden olur. Bu tuzlar (sülfat ve nitrat) yağış vasıtasıyla yıkanır ve taş parçacıklarıyla arasındaki bağ kopar. Tanecikler arası ayrılımlar, yüzeysel ve iç korozyonlar, çiçeklenmeler, kristaller, kristal büyümeleri ve küçük bitki büyümeleri taş malzemelerde taş zararı ve malzeme kaybını karakterize etmektedir (Çetintürk, 1985; Riganti et al., 1993). Söz konusu etkilerin artan kirlilikle birlikte uzun yıllar sürebileceği düşünüldüğünde, tarihi binaların çok daha büyük zararlar görebileceği açıktır.

5. KAYNAKLAR

- Arıkan, M. 1968. Mermer ve Mermercilik, Ankara Basım ve Cilt Evi, Ankara.
- Aygen, T. 1959. Speleoloji, Devlet Su İşleri Umum Müdürlüğü Neşriyat, Sayı 88, Ankara, s. 29.
- Bernard, E. 1976. Tortul Kayaçlar Terimleri Sözlüğü ve Atlası: Çev: Yüksel, S., KTÜ., Yayın No. 76, Kurtuluş Mat., İstanbul, 115 s.
- Bielke, S., Gravenhorst, G. 1978. Heterogeneous SO₂-Oxidation in the Droplet Phase. Atmospheric Environment V.12, 231-239.
- Böke, H., Caner, S. E., Göktürk, H. 1992. Gypsum Formation on Travertines in Polluted Atmosphere, 7th International Congress on Deterioration and conservation of Stone. V. 1, 237-246. Lisbon, Portugal.
- Caner, E. N., Seeley, N. J. 1979. "Dissolution and Precipitation of Limestone, 3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stone, Venice, 107-129.
- Chafetz, H. S. and Folk R. L. 1984. Travertines: Depositional Morphology and the Bacterially constructed Constituents", Journal of Sedimentary Petrology, V. 54, No.1, 289-316.
- Cheng, R. and Castillo, R. 1984. Investigation of Marble Deterioration at City Hall of Schenectady, New York, Journal of the Air Pollution Control Association, V. 34, No. 1, 14-19.
- Cheng, R.J., Ru Hwu, J. T., Show-Mei Lev, 1987. Deterioration of Marble Structures: The Role of Acid Rain ,Analytical Chemistry, V. 59. No 2, 104A-106A..
- Çakır, S. 1988. Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Asit Depolanması ve Çevrede Yaratacağı Olumsuz Etkileri, Çevre, 5, s. 35-44.
- Çetintürk, N., 1985. Yapılarda Kullanılan Taşların Bozulmasında Atmosferik Olayların Etkisi, Meteoroloji Dergisi, Sayı 21, s. 36-47.
- Eggleton, A. E. J. and Cox, R. A. 1978. Homogeneous Oxidation of Sulphur Compounds in the Atmosphere, Atmospheric Environment V. 12, 221-230.
- Garland, J. A. 1978. Dry and Wet Removal of Sulphur From the Atmosphere, Atmospheric Environ, V.12, 349-362.
- Gavri, K. and Holdren, G. 1981. Pollutant Effects on Stone Monuments, Environmental Science and Technology, V. 15, No. 9, 386-390.
- Gavri, K. and Gwinn, J. 1982/1983. Deterioration of Marble in Air Containing 5-10 ppm SO₂ and NO₂, Durability of Building Materials, V. 1, 217-223.
- Genç, S. 1987. Mineraller, Kayaçlar Jeolojik yapılar ve Saha Jeolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, yay.no.118, Trabzon s.34-40.
- Grossi, M.C., Lewry, J.A., Butlin, N. R., Esbest, M. R. 1994. Laboratory Studies on the Interaction between SO₂ Polluted Atmospheres and Dolomitic Building Stone, III. International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Edited by V. Fassina, Ott, H., Zezza, F., Venice. 22-25 June 1994. 227-232.
- Guidobaldi, F., and Santariga, G. 1976. Weathered Stones: Proposals for the Standardization of Surface Sample Taking and Analysis , the Conservation of Stone I. Ed. R. Rossi-Maneresi, Bologna, 777-789.
- Guidobaldi F. and Mecci, A. M. 1993. Corrosion of Ancient Marble Monuments by Rain:Evaluation of Pre-Industrial Recession Rates by Laboratory Simulations, Atmos Environ V. 27B, 339-351.
- Güney, E. 1994. Jeoloji Jeomorfoloji Terimleri Sözlüğü, Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Yayınları No. 6, Diyarbakır, 498 s.
- Gürpınar, T. 1986. Ormanları Kim Öldürüyor", Çevre ve İnsan Sayı 1, s. 23-27.
- Hales, J. M. 1978. Wet Removal of Sulphur Compounds from the Atmosphere, Atmospheric Environ. V. 12, s, 389-399.
- Haynes, J. M. 1986. Advances in Scientific Methodology for Preservation of Ancient Monuments: Conservation Versus Conservatism", The Science of the Total Environment. V. 55, 365-377.
- Hegg, D. A., Hobbs, P. V. 1978. Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Systems with Particular Reference to the Atmosphere. Atmos. Environ. V. 12, 241-253.

Keppens, E., Roeken, E., and Grieken, R.V. 1985. Effect of Pollution on Sandy Limestone of a Historical in Belgium, International Congress on Deterioration and Conservation of Stone 25-27.9.1985. V.1, 499-507.

Kuleli, Ö. 1985. Çocuklarımıza Nasıl Bir Dünya Bırakacağız, Kimya Müh. 14 (5-6),114-115, s. 3-5.

Livingston, R. A. 1985. The Role of Nitrogen Oxides in the Deterioration of Carbonate Stone, Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. V. 1. Lausanne, 509-516.

Pomerol, C., Fouet, R. 1975. Tortul Kayaçlar; Çev. Yüksel, S., KTÜ. Yayın no. 75, Kurtuluş mat., İstanbul, 91 s.

Reddy, M.M., Sherwood, S. and Doe, B. 1985. Limestone and Marble Dissolution by Acid Rain", Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne, V. 1, 517-526.

Riganti, V., Specchiarello, M., Rosetti, R., Tortelli, M., Veniale, F. Zezza, U. 1993. Air Pollution and Microclimate Influences on Stone decay of Monuments in Urban and Extra-Urban Areas (Pavia, Lombardy-Italy), Conservation of Stone and Other Materials, Edited by M.J. Thile. RILEM, London, V. 1, 196-203.

Sikiotis, D. and Kirkitos, P. 1994. The Adverse Effects of Gaseous Nitric Acid on stone Monuments. The conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Proceedings of the 3rd. International Symposium Venezia, 203-211.

Spiker, E. C., Comer, V. J., Hosker, R. P., Sherwood, S. I. 1992. Dry Deposition of SO₂ on Limestone and Marble: Role of Humidity, International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne, V. 1, 15-18 June, 397-406.

Steiger, M., Wolf, F., Dannecker, W. 1993. Deposition and Enrichment of Atmospheric Pollutants on Building Stones as Determined by Field Exposure Experiments, Conservation of Stone and Other Materials, Proceedings of The International Congress, RILEM/UNESCO Paris V. 2, 35-42.

Vasillacos, G., and Salta, A. 1993. Synergistic Effects of SO₂ and NO_x in their Action on Marbles Studied by Reserved Flow Gas Chromatography, Conservation of Stone and Other Materials, Edited by M.-J.T., RILEM, London, V. 1, 99-106.

Weber, J. 1985. Natural and Artificial of Austrian Building Stones Due to Air Pollution", Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. V. 1, 527-533.

Wittenburg, C., Dannacker, W. 1994. Salt Enrichment in Building Stones by Deposition of Sulphur and Nitrogen Containing Species from Urban Atmospheres, III. International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin Edited by. V.Fassina. H. Venice, 22-25 June.

Yılmaz, T. 1988. Hava Kirliliği ve Kültürel Eserler, Çevre ve İnsan, Yıl. 3. Sayı 8. s. 20-27.