

**T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİT YAĞMURLARININ MARDİN ve ÇEVRESİNDEKİ TARİHİ  
ESERLERE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Betül SARITOP**

**Anabilim Dalı: Kimya**

**Programı: Anorganik Kimya**

**MART-2010**

**T.C**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİT YAĞMURLARININ MARDİN ve ÇEVRESİNDEKİ TARİHİ ESERLERE**  
**ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Betül SARITOP**

**Anabilim Dalı: Kimya**

**Programı: Anorganik Kimya**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa BOYBAY**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:08/02/2010**

**MART-2010**

**T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİT YAĞMURLARININ MARDİN ve ÇEVRESİNDEKİ TARİHİ ESERLERE  
ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Betül SARITOP**

**(05117104)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.02.2010  
Tezin Savunulduğu Tarih : 02.03.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa BOYBAY (F.Ü)**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN (F.Ü)**

**Doç. Dr. Ökkeş YILMAZ (F.Ü)**

**MART-2010**

## ÖNSÖZ

Son yıllarda artan nüfus ve hızlı endüstrileşme sonunda atmosfer büyük bir hızla kirlenmektedir. Atmosferde biriken kükürt, azot gibi gazlar, havadaki nemle birleşip oksitlerine dönüşmektedirler ve yağmur suyunun asitliğinin artmasına sebep olmaktadır. Asit yağmurları canlılara, toprağa zarar verdiği gibi tarihi eserlerimize de zarar vermektedir. Asit yağmurlarının önlenmesi için uluslar arası boyutta çalışmalar yapılmalı ve önlemler alınmalıdır. .

Asit yağmurlarının Mardin tarihi eserleri üzerinde yapmış olduğu zararları incelemek amacıyla yapmış olduğum çalışmalarda verdiği desteklerinden dolayı hocam Sayın **Prof. Dr. Mustafa BOYBAY**'a, Sayın **Prof. Dr. Mustafa ARSLAN**'a ve Sayın doç. Dr. **Habibe ÖZMEN**'e teşekkür ederim.

Laboratuvar imkânlarından yararlanmama izin veren ve çalışmalarımın tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen Sayın **Halit KARABOĞA** ve MARTEST ANALİZ LABORATUAR'ı çalışanlarına teşekkür ederim.

ICP analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma görevlisi Ersin KILIÇ'a teşekkür ederim

**ELAZIĞ-2010**

**Betül SARITOP**

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET .....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VII
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Genel Bilgiler .....	2
1.1.1. Mardin Ve Tarihi Eserleri.....	2
1.1.1.1. Ulu Camii.....	3
1.1.1.2. Reyhaniye Camii .....	3
1.1.1.3. Zinciriye Medresesi .....	3
1.1.1.4. Deyr’ul Zafaran Manastırı .....	3
1.1.1.5. Deyr’ul Umur Manastırı .....	3
1.1.1.6. Kasımiye Medresesi .....	4
1.2. Asit Yağmurlarının Oluşumu .....	4
1.2.1. Kükürt Oksitleri (SO <sub>2</sub> ve SO <sub>3</sub> ).....	5
1.2.2. Karbonmonoksit (CO).....	5
1.2.3. Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) .....	5
1.2.4. Azot Oksitleri (NO, NO <sub>2</sub> ) .....	6
1.2.4.1. Yükseltgenme Reaksiyonları .....	6
1.2.4.2. Gazların Su Tarafından Absorpsiyonu .....	6
1.2.4.3. Asit baz reaksiyonları .....	8
1.2.4.4. Aerosollerin Oluşumu .....	8
1.3. Asit Yağmurlarının Tarihi Eserlere Etkileri.....	8
1.4. Tarihi Eserlerin Karakterizasyonu.....	10
1.4.1. ICP Spektrometresi.....	11
<b>2. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>12</b>
2.1. Örneklerin Alınması.....	12

	<b><u>Sayfa No</u></b>
2.2. Örneklerin Analize Hazırlanması .....	12
2.3. Örneklerin Analizi .....	12
2.3.1. Nem Tayini.....	12
2.3.2. Örneklerin Çözünürleştirilmesi (Eritiş) .....	12
2.4. Örneğin Asidik Ve Bazik Çözeltilerle Etkileşmesi .....	13
2.4.1. Asidik ve Bazik çözeltilerin hazırlanması .....	13
2.4.2. Ağırlık Kaybı Tayini .....	14
2.4.3. pH 'ın etkisi.....	14
2.4.4. Temas Süresinin Etkisi .....	14
2.4.5. Sıcaklığın Etkisi .....	15
2.5. Etkileşimlerle İlgili Hesaplamalar .....	15
2.5.1. Çözeltiye geçen iyonların konsantrasyonları.....	15
2.5.2. Toplam Madde Miktarına Göre Yüzde Metal Oksitle .....	16
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>17</b>
3.1. Örneğin Analizleri .....	17
3.2. Örnekteki Ağırlık Kayıpları .....	17
3.2.1. pH 'ın etkisi: .....	17
3.2.2. Temas Süresinin Etkisi .....	18
3.2.3. Sıcaklığın Etkisi .....	19
3.3. Çözeltiye Geçen İyon Konsantrasyonları .....	20
3.3.1. pH 'ın etkisi.....	20
3.3.2. Temas Süresinin Etkisi .....	24
3.3.3. Sıcaklığın Etkisi .....	28
3.4. Toplam Madde Miktarına Göre Çözeltiye Geçen Metal Oksit Miktarları.....	31
3.4.1. pH'ın Etkisi.....	31
3.4.2. Temas Süresinin Etkisi .....	32
3.4.3. Sıcaklığın Etkisi .....	33
<b>4. SONUÇLAR.....</b>	<b>34</b>
<b>5. ÖNERİLER .....</b>	<b>35</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>36</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>38</b>

## ÖZET

Yok olması halinde tekrar yerine konulabilme imkanı olmayan tarihi ve kültürel eserler korunması gereken önemli değerlerimiz arasındadır. Fiziksel tahribatın yanında hava kirliliğinden kaynaklanan asit yağmurları sonucu tarihi eserler ciddi bir yok olma tehlikesiyle karşı karşıyadır. Fosil yakıtların yanmasından, trafikten ve endüstriden kaynaklanan kükürt ve azot oksitlerin su ve nem ile reaksiyonu sonucu oluşan asidik özeliğindeki yağışlar tarihi eserlerin aşınmasına ve bozulmasına neden olan faktörler arasındadır. Asit yağmurlarının özeliğine ilave olarak tarihi eser örneğinin kimyasal ve minerolojik yapısı da etkileşimin boyutunu belirlemede yardımcı olmaktadır

Anadolu'yu Mezopotamya'ya bağlayan Mardin yöresi tarihsel gelişim içerisinde onlarca uygarlığa ev sahipliği yapmış ve çeşitli uygarlıkların eserlerini bir arada barındıran önemli tarihi kentlerimizden biridir. Özellikle Midyat ilçesinden alınmış Mardin taşlarıyla yapılan tarihi eserler bölgede geniş yer kaplamaktadır. Midyat taşlarıyla yapılan tarihi eserlerin asit yağmurlarından nasıl etkilenebileceğinin araştırıldığı bu çalışmada tarihi eserlerden alınmış taş örneği kimyasal açıdan karakterize edilmiş, nem tutma yüzdesi belirlenmiştir. Tarihi eser örneği asidik ve bazik çözeltilerle belirli sıcaklık ve sürelerle muamele edilmiştir. Böylece yağışın asitliğinin, temas süresinin ve sıcaklığın tarihi esere etkisi araştırılmış, bu etkiler sonucu kütle kayıpları hesaplanmıştır.

Tarihi eser örneği esas itibariyle kalsiyum bileşenlerinden oluşmaktadır. Silisyum bileşikleri de önemli bir yer tutarken, daha az oranda magnezyum ve potasyum bileşenleri de bulunmaktadır. Asitliğin, temas süresinin ve sıcaklığın artmasıyla beraber tarihi eser örneğinin asit yağmurlarından etkilenmesi de artmaktadır. Maksimum ağırlık kayıpları pH=2 için %1.39, 1440 dakikalık temas süresi için %0.86, 25°C lik sıcaklık için %0.69 olmaktadır. Çözeltiye geçen iyonlardan örnekteki bulunuş miktarına paralel olarak en fazla Ca<sup>+2</sup> iyonun için 5.5 ppm olarak pH = 2'de gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Asit yağmurları, Tarihi eserler, Mardin tarihi eserleri, Asit yağmurlarının etkisi

## SUMMARY

### The Effect of Acid Rain on The Historical Monuments in Mardin Region

The historical and cultural, unique artifacts can't be recovered anymore when destroyed. They are valuable heritage and crucial measures have to be taken to protect them. They will be possibly because of physical devastation, and acid rains which are result in air pollution. Acid rains are a result of the reaction of water and moist with burning fossil fuels, sulphur and nitrogen oxides which are released from traffic, and industry. They are one of the factors which cause the corrosion and decay of historical artifacts. Additional to the acid rains aspect, the chemical and mineralogical structure of any historical artifact? Can assist in determining the possible dimension of the interaction.

The district of Mardin relates Anatolia with Mesopotamia, and has Iodged many civilizations for ages; it's an important historical city which functions as a centre of artifacts which belong to different civilizations. Especialiy historical artifacts which are made of Mardin stones brought from the district of Mardin. Stone samples of historical artifacts were chemically characterized, and the rate of moistening was determined in this study to search how historical artifacts made of Midyat stones can be affected by acit rains. The sample from the historical artifact has been treated with acidic and basic solutions for certain periods and under certain temperatures. Thus, the amount of acidity, contact period and temperature of rain on historical artifacts were investigated. Mass losses were calculated after these effects.

The example of historical monuments is consisted of Ca components. While Si compounds have a significant amount, Mg and K components in a little ratio are also available. While contact time, acidity and temperature increases, their affections of historical monuments are also increased. The maximum weight losses were found at pH=2 as %1.39, %0.86 for the acid contact time of 1440 minutes and %0.69 for 25 °C. The most soluble ions from the stones at pH=2.0 was  $\text{Ca}^{+2}$  with the concentration of 5.5 ppm.

**Key Words:** Acid rain, Historical monuments, Mardin's historical monuments, Acid rains effects

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Ağırlık kaybının pH ile değişimi .....	18
Şekil 3.2. Ağırlık kaybının temas süresi ile değişimi .....	19
Şekil 3.3. Ağırlık kaybının sıcaklıkla değişimi .....	20
Şekil 3.4. Ca <sup>+2</sup> iyonunun pH ile değişimi.....	21
Şekil 3.5. Fe <sup>+3</sup> iyonunun pH ile değişimi .....	22
Şekil 3.6. K <sup>+1</sup> iyonunun pH ile değişimi .....	22
Şekil 3.7. Mg <sup>+2</sup> iyonlarının pH ile değişimi .....	23
Şekil 3.8. Zn <sup>+2</sup> iyonunun pH ile değişimi .....	23
Şekil 3.9. Al <sup>+3</sup> iyonunun pH ile değişimi .....	24
Şekil 3.10. Ca <sup>+2</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi .....	25
Şekil 3.11. Mg <sup>+2</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi .....	26
Şekil 3.12. Fe <sup>+3</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi .....	26
Şekil 3.13. K <sup>+</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi .....	27
Şekil 3.14. Al <sup>+3</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi .....	27
Şekil 3.15. Ca <sup>+2</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi .....	29
Şekil 3.16. Mg <sup>+2</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi .....	29
Şekil 3.27. Fe <sup>+3</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi .....	30
Şekil 3.18. K <sup>+</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi .....	30
Şekil 3.19. Al <sup>+3</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi.....	31

## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa No

Tablo 1.1. Bozunmaya neden olan belli başlı kirleticiler ve etki ettiği maddeler .....	10
Tablo 3.1. Tarihi eser örneğine ait analiz sonuçları.....	17
Tablo3.2. Ağırlık kaybının pH ile değişimi .....	17
Tablo 3.3. Ağırlık kaybının temas süresiyle değişimi .....	18
Tablo 3.4. Ağırlık kayıpları üzerine sıcaklık etkisi .....	19
Tablo 3.5. Değişik pH' larda ki çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonları .....	21
Tablo 3.6. Çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonlarının temas süresi ile değişimi.....	25
Tablo 3.7. Çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi .....	28
Tablo 3.8. Metal oksitlerin pH ile değişimi .....	32
Tablo 3.9. Metal oksitlerin temas süresi ile değişimi .....	33
Tablo 3.10. Metal oksitlerin sıcaklık ile değişimi .....	33

## 1. GİRİŞ

Son yıllardaki hızlı endüstrileşme, nüfus artışı ve şehirleşme çevre kirliliği problemini de beraberinde getirmiştir. Toprak su ve hava başlıca kirlenen ortamlardır. Fabrika ve ev bacalarıyla egzozdan ortama verilen kükürt, karbon ve azot oksit gibi asidik gazlar inversiyon olayıyla yükselmekte ve rüzgârlarla çeşitli bölgelere taşınmaktadır. Taşınan bu gazlar su veya nem ile birleşerek sülfürik ve nitrik aside dönüşerek doğal yağmur suyunun pH'nın 5,6 dan aşağı düşmesine neden olmaktadır. Bu olaya *asit yağmurları* adı verilmektedir [1,2].

Asit yağmurlarının insan sağlığına, bitkilere, hayvanlara ve yapı malzemeleriyle tarihi eserlere vermiş oldukları zararlar büyük boyutlara ulaşmış durumdadır. Zararlı etkilerinin yanında hiçbir yararı bulunmayan asidik yağmurların etkilerinden çevreyi korumak için alınması gereken tedbirlerin en önemlisi asidik yağmurların oluşmasına neden olan kükürt, karbon ve azot oksitlerin atmosfere olan emisyonunu minimuma indirmektir. Bu ancak kükürt, karbon ve azot içermeyen alternatif enerji kaynaklarının kullanılması ile mümkündür. Fosil yakıt kullanılan sistemlerde kaliteli yakıt kullanmak, yakma sistemini kontrol etmek ve geliştirmek gerekir. Kaynağı oluşturan tesis, fabrika ve şehrin topografik yapısının uygun hale getirilmesiyle ile sağlanabileceği söylenebilir [3].

Geçmiş geleceğe bağlayan önemli kültürel unsurlardan biri tarihi eserlerdir. Bunların özellikle korozyon gibi değişik yollarla yok olmaları geçmiş ile gelecek köprüsünün yıkılmasına neden olmaktadır. Mardin ili ve ilçeleri tarihi yapılarıyla zengin merkezler arasındadır. Bunlardan en önemlileri tarihi medreselerdir. Bu yapıtların gelecek nesillere aktarılması ancak onların uygun şekilde restore edilmesi ve korunmasıyla mümkündür. Bölgenin topografik yapı ve meteorolojik şartları tarihi eserlerin yapısı etkiler. Hava kirliliğine sebep olan kirleticilerin oluşturduğu asidik karakterdeki yağışların tarihi eserlere etkisi, tarihi eserlerin yapı malzemesinin karakterine ve yağışın özelliğine göre değişiklik gösterir.

Mardin bölgesi için yapılan bu çalışmada Mardin'nin güneybatısında bulunan Kasımiye Medresesi'nin güneydoğu dış cephe duvarından alınan örnek incelenmiştir. Bu örnek çeşitli pH'lardaki çözeltilerle muamele edilmiş, tarihi eserdeki ağırlık kayıpları tayin edilmiştir. Etkileşimin süre ve sıcaklığa bağlılığı da incelenmiştir. Ayrıca zamanla çözeltiliye geçebilen iyonlar ve konsantrasyonları belirlenmiştir.

Endüstri devriminden beri atmosferdeki kükürt ve azot oksitlerin seviyesi artmıştır. Yoğun endüstrinin olduğu yerlerde ara sıra 2.4 gibi pH oranları okunmaya başlanmıştır. Çin Halk Cumhuriyeti, Doğu Avrupa, Rusya gibi yerlerde ve rüzgârın bulutları bu ülkelerden taşıyıp yağmur bıraktığı yerlerde asit yağmurları ciddi bir problem olmaya başlar. Yerel kirliliği düşürme için yapılan yüksek bacalar dumanı atmosferin hareketli olan bandına taşıdığı için asit yağmurlarının yayılmasına katkıda bulunur. Asit yağmurlarından en çok nasbini alan yerler kirliliğin kaynağından uzaktaki yüksek rakımlı dağlar olmuştur. Asit yağmurları ilk olarak Endüstri Devriminin önemli şehirlerinden İngiltere Manchester’da fark edilmiştir. Asit yağmurları 1894’te keşfedilmiş olmasına rağmen 1960’lara kadar bilim camiasının ilgisini çekmemiştir.

Mardin taşları beyazımsı sarı renkli bir kalkerdir. Bu durumuyla malzeme, ahşap, gibi testereyle kesilebilmekte matkapla delinebilmekte sert kesicilerle yontulabilmekte ve hatta çivi çakılabilmektedir. Taşların sahip olduğu bu cazip özellik, yörede inşa edilen binalarda yapı malzemesi olarak itibar görmesini sağlayan önemli nedenler arasında yer almaktadır. Taşların ocaktan çıkarılması kolay olup nem oranı yüksektir.

## **1.1. Genel Bilgiler**

### **1.1.1. Mardin Ve Tarihi Eserleri**

Yüzölçümü 12760 km<sup>2</sup> olan Mardin il topraklarının büyük bir bölümü”Mardin-Midyat Eşiği” denilen alanı kaplar. Şehrin adı Süryanice kaleler kenti demek olan “Marde”den gelir.

Kervan ve savaş yolları üzerinde bulan Mardin tarih boyunca önemli bir şehir oldu. İlk çağlarda Persler’in, Büyük İskender’in ve uzun süre sonra Roma ve Bizans’ın elinde kalan Mardin Çaldıran Savaşı’ndan sonra Osmanlı ülkesine katıldı. Mardin kalesi Bizans İmparatoru Costantinus tarafından Sasanilere karşı yapılmıştır.

Mardin’de yer alan bazı tarihi eserler şunlardır: Kasımiye, Zinciriye, Marufiye Medreseleri, Kırklar, Mar Mihail, Meryem Ana, Deyr’u Zafaran ve Deyr’u Umur Manastırı, Ulu Cami, Çubuk, Molla Hari Camii ve Kale şehrin önemli eserlerini oluşturmaktadır.

#### **1.1.1.1.Ulu Camii**

Mardin Ulu Camii'nde birçok kitabe olmasına rağmen ilk kuruluş tarihi ve geçirdiği dönemler hakkında kesin bir bilgi yoktur. Bazı araştırmacılar yapının kiliseden çevrildiğini ileri sürse de mevcut veriler bu fikri desteklememektedir. Mardin'deki camilerin en eskilerinden olan yapı, bezemeleri ve planı açısından önemlidir.

#### **1.1.1.2. Reyhaniye Camii**

Çarşı içinde yer alan camii, 15. yüzyılda inşa edilip, 18 ve 19. yüzyılda onarım görmüştür. Dikdörtgen planı, selsebilli eyvanı ve minaresi ile Mardin camilerin en büyüklerinden olan yapı iki katlıdır.

#### **1.1.1.3. Zinciriye Medresesi**

Zinciriye Medrese'si 1385 yılında Melik Necmeddin İsa tarafından yaptırılmıştır. Bu nedenle "Sultan İsa Medresesi" diye de anılır. Bir dönem müze olarak kullanılan yapı, dilimli kubbeleri ve anıtsal giriş kapısıyla Mardin'de ki yapıların en görkemlilerinden biridir.

#### **1.1.1.4. Deyr'ul Zafaran Manastırı**

Mardin'in doğusunda Mezopotamya ovasına da bakan yamaçlara yer almaktadır. Bir Sin Mabedinin üzerine kurulan Manastırın kesin tarihi belli olmamakla birlikte manastıra dönüştürülmesi 4. yy da olmuştur. Süryani Kadim Cemaati'nin dini merkezlerinden olan manastırın içerisinde çeşitli kutsal eşyalarla birlikte 52 süryani patriği'nin mezarı da yer almaktadır. Yapı çeşitli dönemlerde yapılan eklemelerle kent turizminde ki önemini korumaktadır.

#### **1.1.1.5. Deyr'ul Umur Manastırı**

Midyat'ın 18 km doğusunda yer alan yapı, M. S. 397 Yılında Savur'lu Mor Samuel ile Katmin'li Mor Şemun tarafından Şehit Kilisesi, Mor Şamuel Mabedi gibi mekanları bünyesinde barındıran Manastır, 615-1049 yılları arasında Metropolitlik merkezi görevini üstlenmiştir.

### 1.1.1.6. Kasımiye Medresesi

Mardin il merkezinin güneybatısında yer alan tarihi yapı Mardin yapılarının en büyüklerindedir. Yapı kompleksi Medrese, Camii ve bir Zaviyeden oluşmaktadır. Kitabesi bulunmayan bu medresenin yapımına Artukoğulları döneminde başlandığı ve Akkoyunlular döneminde Sultan Kasım tarafından 1487-1502 yılları arasında tamamlatıldığı kabul edilmiştir. Sultan Kasım medrese içerisinde öldürülmüş olmasından dolayı kanın medresenin duvarında baki kaldığına inanılır. Kasımiye Medresesi açık avlulu, tek veya iki eyvanlı şemaya bağlı olarak inşa edilmiş iki katlı kesme taş ve tuğlanın bir arada kullanıldığı bir yapıdır.

### 1.2. Asit Yağmurlarının Oluşumu

Asit yağmurları asidik kimyasalların yağmur, kar, sis çiy veya kuru parçacıklar halinde düşmesine verilen isimdir. Asit yağmurları fosil yakıt atıklarının doğal su döngüsüne karışmasıyla oluşur. Kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yakılması sonucu atmosferde kükürt ve azot oksitlerini içeren gazlar birikir. Bu gazlar havadaki su buharıyla birleşince bir kimyasal tepkime meydana gelir. Bu tepkime sonucunda sülfürik asit ve nitrik asit damlaları oluşur. Güneş ışığı bu tepkimelerin hızını artırır. Yeryüzünde ki sular Güneş'in etkisiyle ısınca bunların bir kısmı buharlaşarak yükselir ve atmosfere karışır. Böylece yükselen nemli havadaki su buharı yoğunlaşarak yeniden sıvı durumuna geçer. Bunlarda bulutları oluşturur. Sonuçta oluşan, çok miktarda kükürt ve azot oksitler içeren bu tip yağmurlara "*Asit Yağmurları*" denir [4].

Asit yağmurları esas olarak sanayi tesislerinden, konutların ısıtılmasından ve otomobillerden kaynaklanan; sülfür ve azot oksitleri içeren su buharı emisyonlarının yol açtığı asit çökmesidir. Endüstriyel faaliyetler, konutlarında ısınma amaçları olarak kullanılan fosil kökenli yakıtlar, motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazları ve fosil yakıtlara dayalı olarak enerji üreten termik santraller faaliyetleri sonucu havayı kirletmekte, kükürt dioksit, azot oksit, partikül madde ve hidrokarbon yaymaktadır. 2 ile 7 gün arasında havada asılı kalabilen bu kirleticiler atmosferde çeşitli reaksiyonlara uğrayarak çok uzaklara taşınabilmektedirler. Bu kirleticiler atmosferdeki su partikülleri ve diğer bileşenlerle tepkimeye girerek sülfüroz asit (HSO), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) oluşuma neden olmaktadır. Hiçbir yabancı maddeyle kirletilmemiş bir atmosferde bile yağmur suyu hafif asidik karakterdir ve pH derecesi 5.6 civarındadır. Çeşitli yanma olayları sonucu

havaya karışan  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $NO_x$ , gibi gazlar atmosferde asit oluşuma neden olmakta ve bunların yeryüzüne ulaşmasıyla asit yağmurları oluşmaktadır. Bunların yeryüzüne dönüşleri kuru ve yaş asit sonucu oluşur. Hava kirleticilerinin en yaygın olanı  $SO_2$ 'dir. Her yıl tonlarca  $SO_2$  çeşitli kaynaklardan yayılarak atmosfere ulaşmaktadır. Bu emisyonların en önemli bölümü elektrik üretmek amacıyla çok büyük miktarda katı ve sıvı yakıtlar yakan termik santrallerden oluşmaktadır [4].

$NO_x$ 'in atmosferdeki bulunuşu, yaklaşık olarak yarı yarıya taşıt egzozu ve sabit yakma tesislerinden kaynaklanmaktadır. Bu gazlar atmosferde gaz çevrimine girerek nitrik asit ( $HNO_3$ ) oluşumuyla sonuçlanan zincirleme reaksiyonları tamamlayarak asit yağmurlarının oluşmasını etkilemektedir [4].

Asidik yağmurların oluşmasında etkili olan gazların oluşum kaynakları ve bazı özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

### **1.2.1. Kükürt Oksitleri ( $SO_2$ ve $SO_3$ )**

Hava kirliliğine neden olan önemli gazlardır. Renksiz bir gaz olan  $SO_2$ , 0.3-1.0 ppm arasında keskin bir kokuya sahiptir. Atmosferde foto kimyasal veya katalitik reaksiyonlarla  $SO_2$ , kısmen  $SO_3$  ve  $H_2SO_4$  dönüşmektedir. Asit şekline dönüşerek etkilediği gibi gaz olarak ta insanları ve bitkileri etkileyebilmektedir [5]. Kükürt dioksit özellikle petrol, kömür ve doğal gazın yanması sonucu açığa çıkar.

### **1.2.2. Karbonmonoksit (CO)**

Herhangi bir organik maddenin tam yanmaması sonucu oluşur. Havadan çok az hafif, renksiz, kokusuz, tatsız, havayla karıştırıldığında patlayıcı olabilen bir gazdır. En önemli kaynakları katı ve sıvı yakıtlardır.

### **1.2.3. Karbondioksit ( $CO_2$ )**

Bitkiler tarafından fotosentezde kullanıldığı için normal olarak havada çok küçük konsantrasyonlarda bulunan bir gazdır. Atmosferdeki miktarının artması asidik özelliğinden dolayı yağmurların tabi olarak asidik karakter taşımaya neden olmaktadır.

#### 1.2.4. Azot Oksitleri (NO, NO<sub>2</sub>)

Azot, yedi çeşit oksit meydana getirmekle birlikte, bunlardan hava kirleticisi olarak en önemlileri azotmonoksit (NO) ve azotdioksittir (NO<sub>2</sub>). Azotdioksitin en büyük kaynağı motorlu taşıtlardır.

Asit yağmuru terimi, tabii yağmur suyunun pH 'sı 5,6 dan daha düşük pH'a sahip yağışı ifade etmektedir. Bu kavram yerine yağışın olmadığı zamanlarda aerosol, toz, katı veya gaz kirleticilerinin çökmesini de kapsayan''*Asit Çökmesi*'' ifadesinin kullanılması daha uygun görünmektedir [4].

Kuru ve yaş asit depolanmasına neden olan kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

##### 1.2.4.1. Yükseltgenme Reaksiyonları

Hem gaz, hem de sıvı fazda oluşur ve ürün olarak yakıtta bulunan ;C, S ve N oksitlerini (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>,NO, NO<sub>2</sub>,) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub> gibi asitler meydana getirirler[4].

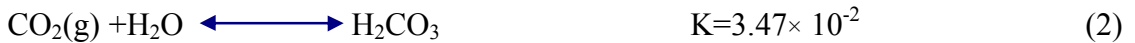
##### 1.2.4.2. Gazların Su Tarafından Absorpsiyonu

Yükseltgenme sonucu oluşan asidik oksitler, önce suda fiziksel olarak çözünür sonra ise kimyasal absorpsiyon gerçekleşir.



Kirli olmayan ortamdaki bir yağmur suyu yukarıdaki reaksiyon gereği hafifçe asidik özelliktedir ve pH yaklaşık 5, 6 civarındadır

Yağmur suyunun pH'ı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.



Atmosferik CO<sub>2</sub>'nin kısmi basıncı P<sub>CO<sub>2</sub></sub>= 0.003 atm.'dir. İlk denklemden, çözünen karbonik asidin konsantrasyonu bulunabilir.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K \times P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3.47 \times 10^{-2} \times 3.10^{-4} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M olarak bulunur. Bu değer kullanılarak}$$

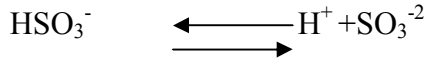
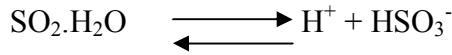
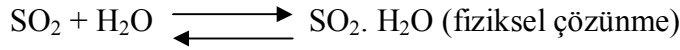
3.denklemden [H<sup>+</sup>] hesaplanabilir.

$$[\text{H}^+]^2 = K_1 \times 1.04 \times 10^{-5} = 4.54 \times 10^{-12}$$

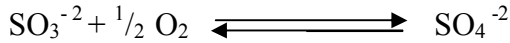
$$[\text{H}^+] = 2.13 \times 10^{-6} \text{ M pH= 5.67}$$

Yağmur suyunun pH'ını bu değerlerden aşağılara düşüren asidik özellikteki gazlardır, ve bu gazların başında kükürt ve azotoksitler gelir.

Yakıttaki miktarının fazla olmasından dolayı atmosfere en fazla verilen gaz SO<sub>2</sub> 'dir. Şehir endüstri atmosferinde çok yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Bu gazın atmosferik korozyondaki rolü uzun zamandan beri bilinmektedir ve birçok araştırmaya da konu olmuştur. Çoğu araştırmacılar SO<sub>2</sub>'nin malzeme yüzeyinde absorbe olduğunu, daha sonra bu gazın SO<sub>3</sub> ve daha ileri aşamada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dönüştüğü görüşünü benimsemişlerdir. SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>3</sub>'e dönüşümü ise ultraviyole ışık, Mn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> gibi çeşitli iyonların katalizörlüğünde O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi maddelerle gerçekleşmektedir. SO<sub>2</sub>'nin atmosferde aside dönüşümü ile ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir [6].

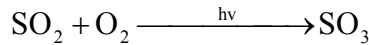
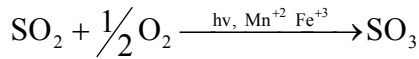


Ortamdaki oksijen olması durumunda;

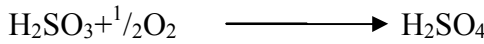
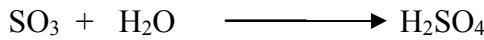
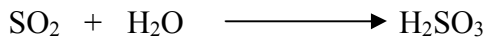


Reaksiyonu gerçekleşir.

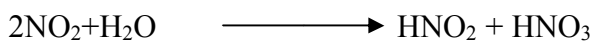
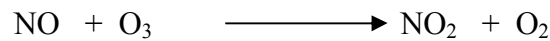
Atmosferdeki SO<sub>2</sub>'in aside dönüşümüne ait öne sürülen diğer bir görüşte SO<sub>2</sub>'in önce katalizörle O<sub>2</sub> veya O<sub>3</sub>'nun etkisiyle SO<sub>3</sub>'e yükseltgenmesi şeklindedir. SO<sub>2</sub> 'in O<sub>2</sub> tarafından direkt oksidasyonu ise oldukça yavaştır.

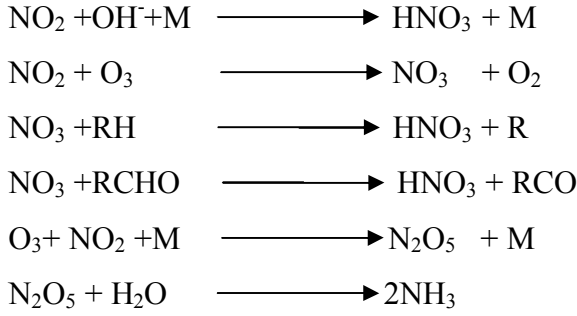


SO<sub>2</sub>'in ve oluşan SO<sub>3</sub>'in H<sub>2</sub>O ile reaksiyonundan H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> meydana gelmektedir.



Diğer önemli bir olayda HNO<sub>3</sub> oluşumudur. Bununla ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir [7].

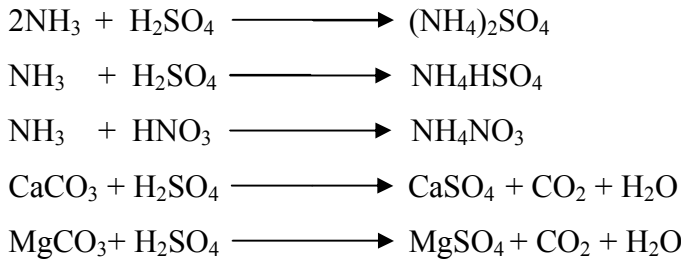




Buradaki RH ve RCHO sırasıyla alkanları ve aldehitleri ifade etmektedir. M moleküler azot gibi enerji taşıyan bir gruptur.

#### 1.2.4.3. Asit baz reaksiyonları

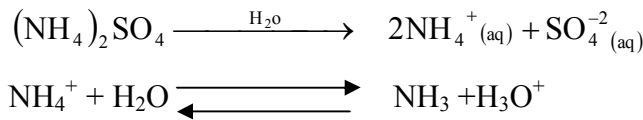
Oluşan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  gibi asitler, bazik karakterdeki  $\text{NH}_3$  ve tozlarda bulunan karbonatlarla reaksiyona girerler. Ayrıca aside dönüşmemiş olan gazların bazlarla reaksiyonu da söz konusudur [4].



#### 1.2.4.4. Aeresollerin Oluşumu

Atmosferdeki katı ve sıvı partiküllerin gaz fazında dağılımı ile oluşur. Daha ziyade  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bulundurulur.

Bu bileşiklerin de su ile hidrolizi sonucu yağmur suyunun pH' sını düşürmektedir.



Atmosferdeki toplam asitliğin 1/3 'ü azot, 2/3 'ü ise kükürt orijinlidir [2].

### 1.3. Asit Yağmurlarının Tarihi Eserlere Etkileri

Asit yağmurları hayvanlar ve bitkiler gibi canlı varlıklara zarar vermekle kalmaz yapıları, çeşitli ortamlardaki metal ve alaşımları [7], taşınmaz kültür varlıklarını da

olumsuz yönde etkiler [8]. Örneğin kent içi veya kent dışındaki tarihi binalar, Açık Hava Müzeleri, binlerce yıllık Antik Kentlere ait yapılar veya Nemrut Dağ'ında olduğu gibi taş anıtlar asit yağmurlarıyla birlikte yıpranmakta ve dağılmaktadır. Asit yağmurları bitki tohumlarını, örneğin geniş ormanların toprak üstü kısımlarında yakıcı zararlar oluşturduğu gibi [5], toprakların yapısını da bozmakta bitki köklerini hastalanmasına ve toprağa can veren mikroorganizmaların ölmesine neden olmaktadır.

Tarihi eserlerinin yapımında kullanılan taş türleri kalsiyum karbonatın farklı şekilleri olan mermer, kireç ve granittir. Kum taşı ve granittin saf olması durumunda asit yağmurlarından etkilenmezler. Kum taşıdaki kum tanecikleri kalkerli bir madde ile bir arada durdukları için asit yağmurları ve hava kirleticilerinin etkisiyle kum taneciklerinin zamanla döküldükleri gözlenir. Mermer, kireç taşı ve kalkerli kum taşı gibi taşlardan yapılan tarihi eserler asit yağmurlarına karşı daha hassastır [4].

Tarihi ve kültürel eser şayet doğal ortamda bulunuyorsa, hava kirliliğinden etkilenmesi doğrudan hava şartlarına ve malzemenin bu şartlara dayanıklılığına bağlıdır. Bunun için tarihi eserlerin bulunduğu ortamdaki yağmurların özellikleri araştırılmalıdır [9]. Eğer kapalı yerde muhafaza ediliyorsa, o zaman oda içi sıcaklık, bağıl nem, ışık ve mikro organizmalarında dikkate alınması gerekir.

Tarihi eserlerin asit yağmurlarından etkilenmesinde yağmurun pH'nın, yağış süresinin ve ortamın sıcaklığı da önem arz etmektedir.

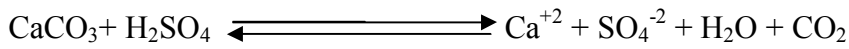
Harput'taki tarihi eserler üzerinde yapılan çalışmalarda [10-12], Ahlat Mezar Taşları üzerine yapılan çalışmalarda [13,14] tarihi eserlerin asit yağmurlarından nasıl etkilenebilecekleri ortaya konulmuştur.

**Tablo 1.1.** Bozunmaya neden olan belli başlı kirleticiler ve etki ettiği maddeler

Malzeme	Bozunmaya neden olan kirleticiler
Taş veya taşimsı malzemeler	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , organik asitler CO <sub>2</sub> , toz, Cl, Asit yağmurları
Kâğıt	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub>
Tekstiller	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , toz
Metaller	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, Asit yağmuru
Cam	Asit yağmuru, CO <sub>2</sub>

Çalışmada incelenen tarihi eser, taş türü eserdir. Bunun bozulması kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde olmaktadır. Taşı oluşturan bileşenlerin değişmesi kimyasal bozulma olarak adlandırılır. Atmosferde bulunan karbondioksitten dolayı yağmur suyunun hafifçe asidik olması  $H_2CO_3$  'in oluşmasından ileri gelir. Oluşan bu asit, kalsit, kalinit, sodyum potasyum feldispat ve kalsiyum montmorillonit ile reaksiyona girer. Kalsit ile reaksiyonu sonucu suda çözünen  $Ca(HCO_3)_2$  meydana gelir.

Kalkerli toprakta asit yağmurlarının temel bileşeni olan  $H_2SO_4$  arasındaki reaksiyon şu şekilde yazılabilir.



Reaksiyon sonucunda sülfatlı bileşikler oluşmaktadır. Kalkerin çözünmesi olayı reaksiyonda gösterildiği kadar basit değildir ve tek kademede oluşmamaktadır. Çözünme olayı ortamın pH'ına bağlı olarak farklı mekanizmalar üzerinden meydana gelmektedir[15].

Azot oksit gazlarının oluşturduğu nitrik asit de bozunmayı doğrudan hızlandırmaktadır.

Fiziksel bozulma taşın doğrudan yapısı üzerinde meydana gelen değişimleri ifade eder. Tarihi eseri meydana getiren taşlar ve özellikle tortul taşlar, kendi kapiler yapılarıyla ilgili olarak az ya da çok, su ve buhar geçirgenliğine sahiptir. Taş suyu, taşların hava ile temas yüzeylerinin büyüklüğüyle orantılı olarak buharlaşır. Böylece taş suyunun tamamı yavaş yavaş uzaklaşır ve taş yüzeyinde su ile taşınmış olan tozların meydana getirdiği patina denen bir tabaka oluşur. Bu tabakanın uzaklaşması halinde bozulma daha hızlı cereyan eder.

#### **1.4. Tarihi Eserlerin Karakterizasyonu**

Tarihi eserin yapıldığı malzemenin cinsi ve bileşimi, asit yağmurlarına karşı dayanımının ne olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bu yüzden tarihi eserin önce çeşitli metotlarla karakterize edilmesi gerek araştırma gerekse koruma yollarının bundan sonra belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Katı halde bileşim halinde en yaygın olarak kullanılan metot X-ışını difraksiyonu metodudur. Metodu diğerlerinden ayıran en önemli fark aynı kimyasal formüle sahip iki maddenin kristal türünün belirlenebilmesidir [16]. Metodun malzeme üretimi endüstrisi,

jeoloji, arkeoloji, çevre araştırmalarıyla, metalurji, çimento, maden gibi endüstri ve katı hal kimyasında geniş uygulanmaları bulunmaktadır.

Daha çok organik bileşiklerin yapı aydınlatılmasında kullanılan infrared spektroskopisi(IR), inorganik bileşikler içinde kullanılabilir.

Atomik Absorpsiyon, Atomik Emisyon Spektroskopisi, Spektrofotometre ve Nötron Aktivasyon Metodları tarihi eserlerin karakterizasyonu için kimyasal bileşimi belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır [17].

#### **1.4.1. ICP Spektrometresi**

Bu cihaz yetmiş civarında elementin eser, minor ve majör konsantrasyon düzeylerinde analize olanak tanıyan hızlı bir tekniktir. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülebilmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için etkin ve tercih nedenidir. ppb ‘den % mertebesine kadar geniş bir ölçüm aralığına sahiptir. Nadir toprak elementlerin saptanmasında tercih edilen önemli bir tekniktir. Her element kendine özgü enerji düzeylerine bağlı olarak emisyon yapabilecekleri dalga boylarına sahiptir. Dalga boyu ve emisyon şiddeti ölçülerek bir örnekte bulunan elementler ve miktarı saptana bilmektedir.

## 2. MATERYAL VE METOD

Deneysel çalışmalar sırasında gerekli olan çözelti ve kimyasal maddeler analitik saflıktaki bileşenlerden hazırlanarak kullanılmıştır. Örneklerin alınması ve analizler standart metodlar dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir [18].

### 2.1. Örneklerin Alınması

Deneysel çalışmada kullanılacak olan tarihi eser örneği Mardin'in güneybatısında bulunan Kasımiye Medresesi'nin sol dış cephe duvarından alınmıştır.

### 2.2. Örneklerin Analize Hazırlanması

Alınan örnekler nem ve dış etkilere karşı koyabilmek için naylon torbalara konulmuş ve ağzı kapalı olarak muhafaza edilmiştir. Numune üzerinde ki örnek dışı maddelerin giderilmesi amacıyla saf su ve alkol ile sırasıyla yıkanmıştır. Böylece asit yağmurlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

### 2.3. Örneklerin Analizi

Örneğin Asit yağmurlarıyla etkileşimi amacıyla yapılan çalışmalarda ICP spektroskopisinden faydalanılmıştır.

#### 2.3.1. Nem Tayini

Tarihi eser örneğinden belirli bir miktar (0.5-1.0 g) 0.0002 gr hassasiyetle tartılmış ( $m_1$ ) ve 110°C sabit tartıma getirilen ( $m_2$ ) petri kabına konulmuştur. İncelenen tarihi eser örneğinin su çekme özelliği dikkate alınarak aynı sıcaklıkta 24 saat bekletildikten sonra soğutulmuş ve petri kabı ve içindekiler tartılmıştır ( $m_3$ ).

$$\%Nem = \frac{(m_1 + m_2) - m_3}{m_1} \times 100 \quad (2.1)$$

#### 2.3.2 Örneklerin Çözünürleştirilmesi (Eritiş)

**SiO<sub>2</sub> Tayini:** Öğütülüp toz haline getirilmiş olan örnekten hassas olarak 1, 0000 gr tartılıp temiz ve sabit tartıma getirilmiş bir platin kroze içerisine konulmuştur. Üzerine 5 gr

susuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konulup iyice karıştırıldıktan sonra yüzeyi kapanıncaya kadar bir miktar daha Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Eritişin tamamlanması için 1000 °C 'de bekletilmiştir. Fırından alınan kroze soğutulduktan sonra içerisinde 150 ml 1:6 'lık HCl çözeltisi bulunan 600 ml'lik behere konulmuştur. Kroze içindeki erimiş maddenin tamamı çözününceye kadar ısıtılmıştır. Çözelti kuruluğa kadar bir ısıtıcı üzerinde kaynatılmaksızın buharlaştırılmıştır. Kuru atık üzerine 10 ml HCl ve 100 ml sıcak saf su ilave edildikten sonra bütün tuzlar çözününceye kadar ısıtılmıştır. Oluşan beyaz renkli SiO<sub>2</sub> çökeleği, beyaz bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve 1:20 'lik HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. En son 1 defa da sıcak su ile yıkanmıştır. Bu şekilde yaklaşık %98 çöktürölen SiO<sub>2</sub>'in geri kalan %2'sini de çöktürmek için berrak süzöntü başka bir behere aktarılıp çözeltinin tamamı uzaklaşıncaaya kadar ısıtılmıştır. 10 ml derişik HCl ve 100 ml sıcak saf su kuru atık üzerine ilave edilerek ısıtılan çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüştür. 1:100'lük HCl çözeltisi ile bir kaç defa, son olarak sıcak su ile yıkanmıştır. SiO<sub>2</sub>'nin ayrılmasıyla elde edilen çözeltinin hacmi ölçölmüş ve elde edilen çözelti Ca, Zn, Mg, Fe, Al ve K analizleri için saklanmıştır. SiO<sub>2</sub>'i ihtiva eden iki süzgeç kağıdı 1000°C de 30 dk. bekletilip desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır (g<sub>1</sub>).

Krozedeki madde 1ml saf su ile nemlendirildikten sonra 1:1'lik 2 damla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10 ml %38-40'lık HF çözeltisi ilave edilmiştir. Kuruyuncaya kadar buharlaştırılmıştır. Kroze ve içindekiler 1000° C'de 15 dk. tutulmuş ve soğutularak tartılmıştır (g<sub>2</sub>) [17,19].

$$\% \text{SiO}_2 = (g_1 - g_2) \times 100/t \quad (2.2)$$

(g<sub>1</sub>): Platin kroze ve SiO<sub>2</sub>'in toplam ağırlığı (g)

(g<sub>2</sub>): HF işleminde sonra platin kroze ve içindekilerin ağırlığı (g)

t : tartılan katı örnek miktarı (g)

## 2.4. Örneğın Asidik Ve Bazık Çözeltilerle Etkileşmesi

### 2.4.1. Asidik ve Bazık çözeltilerin hazırlanması

Asidik ve bazık çözeltilerin hazırlanmasında HANNA marka pH-metre'den yararlanılmıştır. 250 ml'lik bir behere 150 ml ye yakın saf su konulmuştur. pH metre yardımıyla istenilen pH'a getirilmek üzere damla damla Merck marka H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d=1.84)çözeltisi ilave edilmiştir. pH =2'den pH= 7'e kadar olan çözeltiler bu şekilde hazırlanmıştır. pH=7'den pH=9'a kadar olan bazık çözeltiler ise doygun NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.

Bu şekilde hazırlanmış olan asidik ve bazik çözeltilerden 100 ml alınarak tarihi eserlerle muamele edilmiştir.

#### 2.4.2 Ağırlık Kaybı Tayini

Saf su ve alkol ile yıkanan örnek, 110 °C'de 2 saat kurutulup, desikatörde soğutulmuş tartılmıştır (  $m_1$  ).

Asidik ve bazik çözeltilerle muamele edildikten sonra Bölüm 2.2.belirtilen yıkama, kurutma ve tartma işlemi gerçekleştirilmiştir (  $m_2$  ).

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (2.3)$$

#### 2.4.3. pH 'ın etkisi

Asidik ve bazik çözeltilerin pH'nın tarihi esere etkisinin incelemek amacıyla, analize hazır hale getirilen örnekten, örnek miktarına bağlı olarak belirli miktarda tarihi eser örneği alınmıştır.

Örnek, 100 ml'lik pH'ı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8ve 9 olan çözeltiler ile 25 °C'de bir saat muamele edilmiştir.

Bu amaçla, 8 adet 250 ml'lik temizlenmiş beher ağırlıkları (  $m_1$  ) 2.4.1'de Açıklandığı gibi belirlenen örneklerden konulmuştur. Her birinin üzerine pH ortamlarında hazırlanmış olan 100'er ml'lik asidik ve bazik çözeltiler ilave edilmiş ve bir saat süreyle etkileştirilmiştir. Bu sürenin sonunda uygun bir kısıkaç yardımıyla örnekler alınarak saf su ile yıkandıktan sonra 110 °C'de etüvde 2 saat kurutulmuştur. Diğer taraftan çözeltiler 12. 5 cm çapındaki WHATMAN marka mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Süzöntülerin hacmi ölçölmüştür. Süzöntüler 100'er ml'lik steril cam şişelerde toplanıp, ağzı teflon bant ile kapatılıp spektroskopik ölçömler için saklanmıştır. Çözeltilere geçebilen  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  iyonlarının miktarları ICP ile tayin edilmiştir.

#### 2.4.4. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisini incelemek üzere pH'ı 5 olan çözeltiler hazırlanmıştır. Analize hazır hale getirilen tarihi eser örneğinden belirli miktarda alınarak 25°C de 100 ml'lik asit

çözeltisiyle 30, 60, 90, 120, 240, 480, 900, 1200 ve 1440 dk'lık sürelerle muamele edilmiştir.

Bu işlem için, pH 'ı 5 olan 100 ml'lik çözelti 250 ml'lik behere alınmış, örnek tartıldıktan sonra çözelti ile muamele edilmek üzere behere konulmuştur. Söz konusu sürelerde örnek, çözelti ile etkileştirilmiştir. Bu işlemlerin sonunda bir kıskaç yardımı ile alınarak 110 °C'de etüvde 2 saat kurutulup, tartılmıştır. Çözeltiler süzülüp, spektroskopik ölçümler için saklanmıştır. Bu örneğe, diğer temas sürelerinin de etkisini incelemek üzere yukarıdaki işlemler tekrar uygulanmıştır.

#### **2.4.5. Sıcaklığın Etkisi**

Tarihi esere sıcaklığın etkisi pH 'ı 5 olan 100 ml'lik çözeltilerde 5, 10, 15, 20 ve 25 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile işlem yapılarak incelenmiştir. Sıcaklıkların seçiminde asidik özellikteki yağışların en fazla olduğu mevsimlerin sıcaklıkları dikkate alınmıştır.

Bu işlem için 250 ml'lik temiz bir behere analize hazırlanmış olan örnekten belli bir miktar tartılarak alınmıştır. Bunun üzerine pH'ı 5 olan ve söz konusu sıcaklığa getirilmiş olan asidik çözeltilerden 100 ml ilave edilmiş ve termostat yardımıyla sıcaklık sabit tutulmuştur. bir saatlik muamele sonunda çözeltilerden dikkatli bir şekilde alınan örnek, yıkanmış ve 110°C 'de 2 saat kurutulduktan sonra soğutulup, tartılmıştır. Diğer sıcaklıkların etkisi de bu örnek üzerinde aynı işlemlerin uygulanması ile incelenmiştir.

Süzüntü örneği, çözeltilere geçen iyonların analizi için süzülüp saklanmıştır.

### **2.5. Etkileşimlerle İlgili Hesaplamalar**

#### **2.5.1. Çözeltiye geçen iyonların konsantrasyonları**

Çözeltilerdeki  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  iyonlarının konsantrasyonları ICP ile doğrudan okunarak mg/l (ppm) şeklinde kaydedilmiştir.

### 2.5.2. Toplam Madde Miktarına Göre Yüzde Metal Oksitle

$$\% \text{ MO} = \frac{\text{E.V.fg.} \cdot 10^{-6}}{t} \times 100 \quad (2.4)$$

MO: CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO olan metal oksitleri

E : Örneğin okunan emisyonuna karşılık gelen element konsantrasyonu (mg/L)

V : Toplam hacim (L)

$$\text{fg} = \frac{\text{CaO}}{\text{Ca}}, \frac{\text{MgO}}{\text{Mg}}, \frac{\text{ZnO}}{\text{Zn}}, \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}}, \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}}, \frac{\text{K}_2\text{O}}{2\text{K}}$$

t : Dönüşüm faktörü toplam örnek miktarı (g)

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Örneğin Analizleri

Örneğin kimyasal ve nem analizi sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Sonuçlar elementlerin oksitleri cinsinden verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Tarihi Eser Örneğine Ait Analiz Sonuçları

Bileşen adı	%
CaO	33.33
MgO	1.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80
K <sub>2</sub> O	1.31
ZnO	0.01
SiO <sub>2</sub>	5.55
Nem	0.52

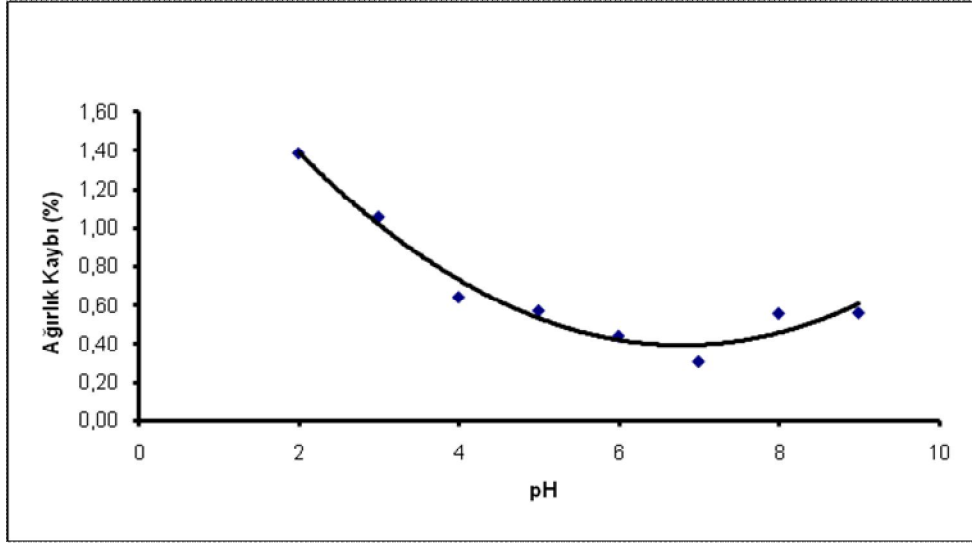
#### 3.2. Örnekteki Ağırlık Kayıpları

##### 3.2.1. pH ‘ın etkisi:

Değişik pH’larda muamele edilen örnekte meydana gelen ağırlık azalmaları yüzde olarak Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Genel olarak pH’ın artmasıyla örnekteki çözünme azalmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre pH= 2’ de ağırlık kaybı maksimum olmaktadır.

**Tablo 3.2.** Ağırlık kaybının pH ile değişimi

pH	% Ağırlık Kaybı
2	1.38
3	1.06
4	0.64
5	0.57
6	0.44
7	0.31
8	0.56
9	0.56



Şekil 3.1. Ağırlık kaybının pH ile değişimi

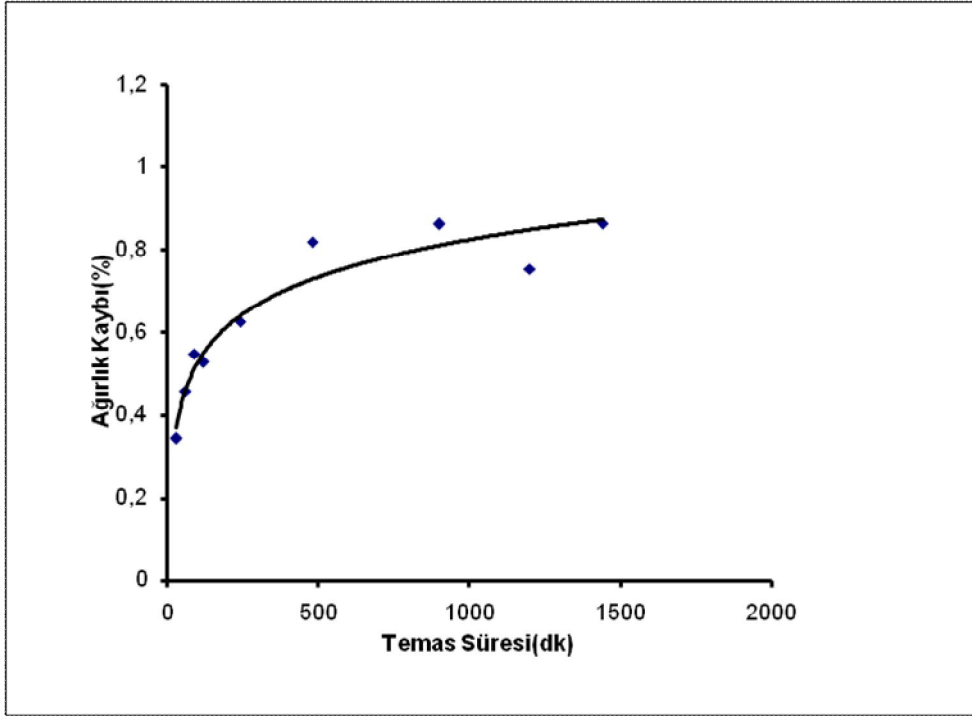
### 3.2.2. Temas Süresinin Etkisi

Örneğin temas süresine bağlı olarak ağırlık kayıplarındaki yüzde olarak değişimi Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Genel olarak temas süresinin artışı ile ağırlık kayıpları artmaktadır. Buna bağlı olarak 1440 dakikadaki çözünme % 0.86 ile en fazladır.

Tablo 3.3. Ağırlık kaybının temas süresiyle değişimi

Temas süresi	% Ağırlık Kaybı
30	0.34
60	0.46
90	0.55
120	0.53
240	0.63
480	0.82
900	0.86
1200	0.76
1440	0.86



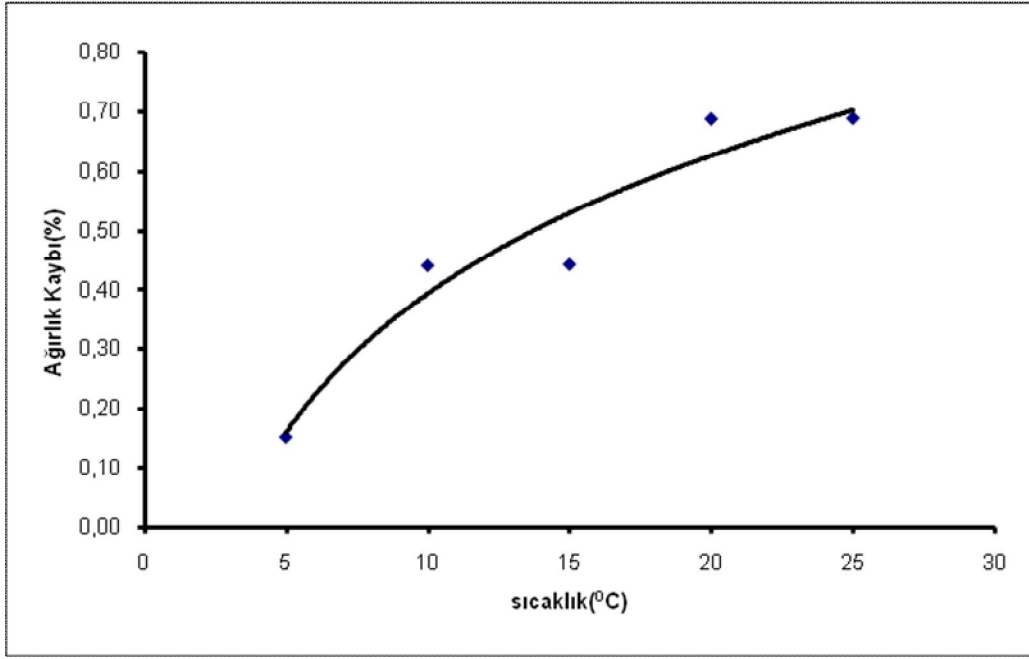
Şekil 3.2. Ağırlık kaybının temas süresi ile değişimi

### 3.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Ağırlık kayıpları üzerine sıcaklığın etkisi Tablo 3.4’te verilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışı ile beraber ağırlık kaybı artmaktadır. Maksimum kayıp 25°C de 0.69 dir.

Tablo 3.4. Ağırlık kayıpları üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık ( °C)	% Ağırlık Kaybı
5	0.15
10	0.44
15	0.44
20	0.68
25	0.69



Şekil 3.3. Ağırlık kaybının sıcaklıkla değişimi

### 3.3. Çözeltiliye Geçen İyon Konsantrasyonları

Elementlerin değişik pH, sıcaklık ve sürelerdeki çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonları ICP ile doğrudan okunarak kaydedilmiştir. ICP analiz sonucunda Zn elementinin çözeltiliye geçen miktarları tayin sınırının altında kaldığı için verilmemiştir.

#### 3.3.1. pH 'ın etkisi

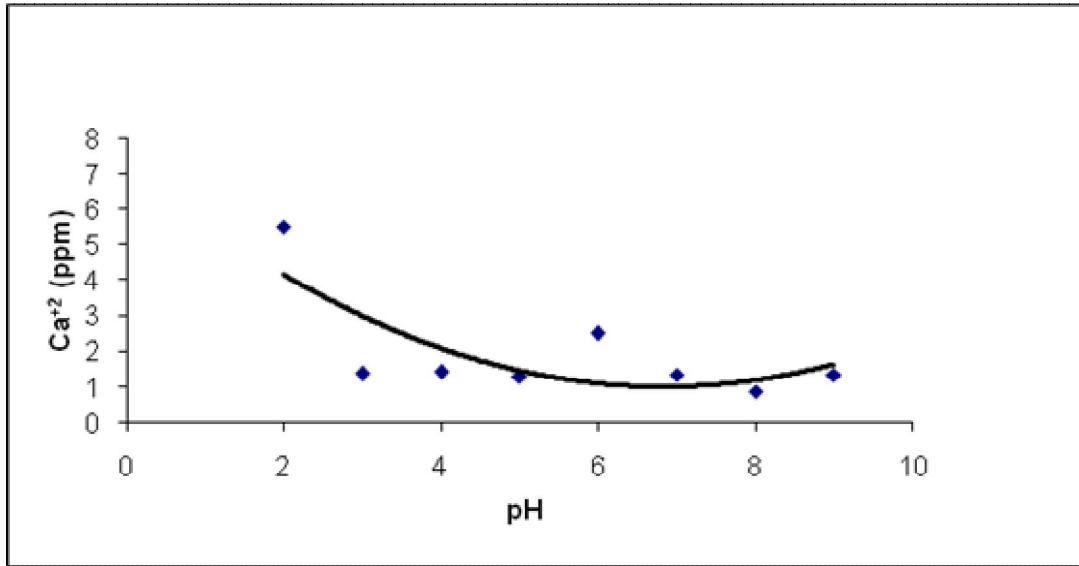
Değişik pH' larda çözeltilide bulunan  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $K^{+}$  ve  $Zn^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonları Tablo 3.5'de ve Şekil 3.4-3.9'da verilmiştir.

Çözeltiliye geçebilen iyonlar içerisinde en yüksek konsantrasyona sahip olan  $Ca^{+2}$ , en düşük konsantrasyonuna sahip olan ise  $Zn^{+2}$  'dir.  $Zn^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonları pH 6'dan itibaren cihazın okuma limitinin altında bulunmuştur. Bu değer tabloda 0.001 ppm olarak kaydedilmiştir.

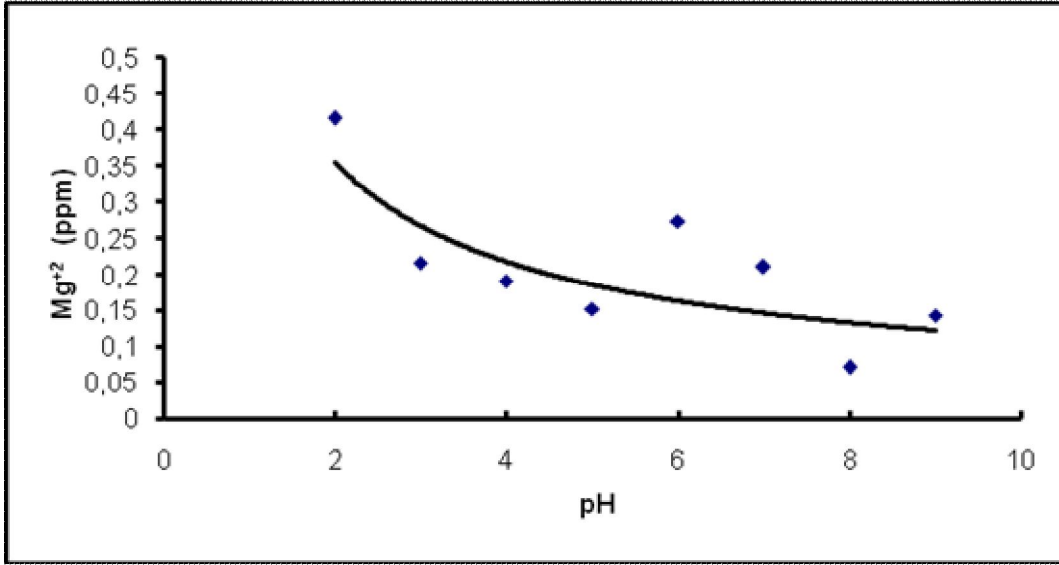
$Ca^{+2}$  iyonlarının derişimi pH 2'de diğer pH'lara nazaran oldukça yüksektir. pH değeri arttıkça iyonun konsantrasyonunda genel olarak azalma olmasına karşılık pH 6 değerinde ani artış gözlenmektedir.  $Al^{+3}$  iyonunun çözeltiliye geçen miktarı oldukça düşüktür ve pH değerinin artmasıyla beraber iyon konsantrasyonunda düzenli bir azalış mevcuttur.

**Tablo 3.5.** Değişik pH 'lardaki çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonları

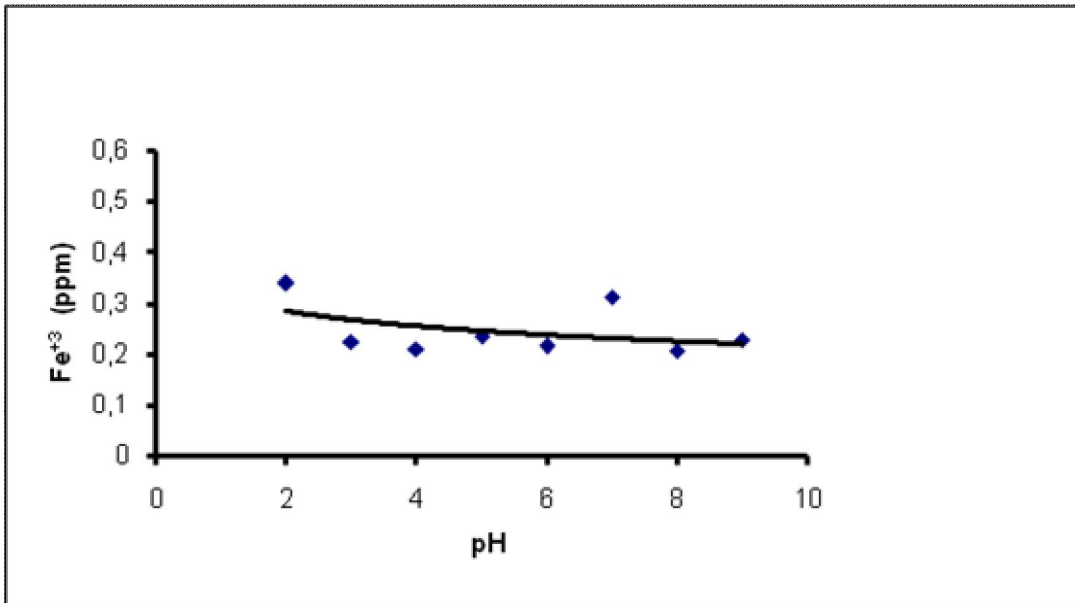
pH	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	K <sup>+</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>
2	5.50	0.41	0.34	0.76	0.01	0.12
3	1.37	0.22	0.23	0.40	0.02	0.02
4	1.43	0.19	0.21	0.11	0.03	0.02
5	1.30	0.15	0.23	0.37	0.02	0.06
6	3.00	0.27	0.22	0.22	0.001	0.001
7	1.35	0.21	0.31	0.001	0.001	0.01
8	0.87	0.07	0.21	0.08	0.001	0.01
9	1.35	0.14	0.23	0.13	0.001	0.01



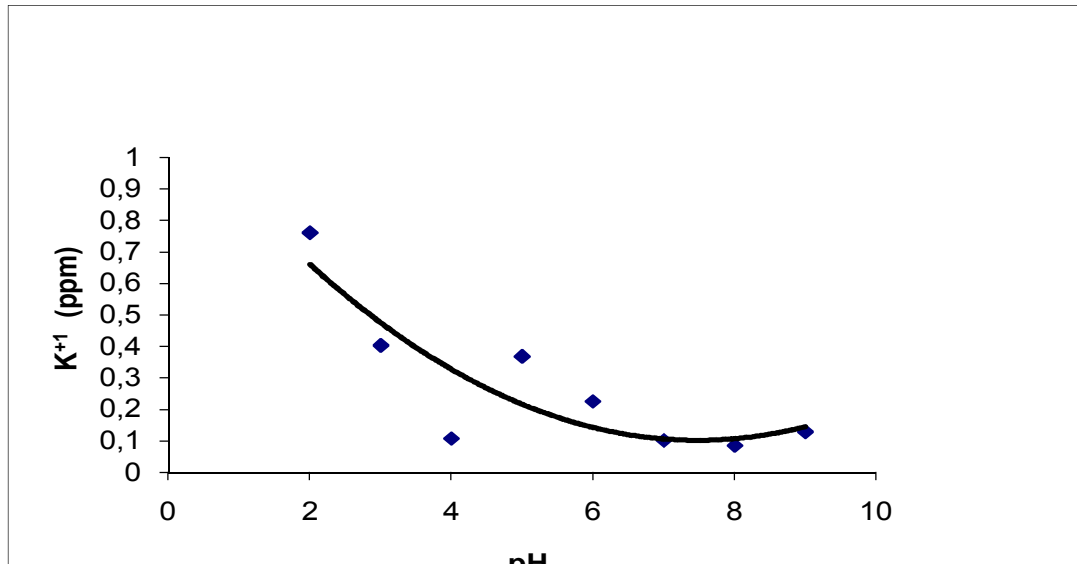
**Şekil 3.4.** Ca<sup>+2</sup> iyonunun pH ile değişimi



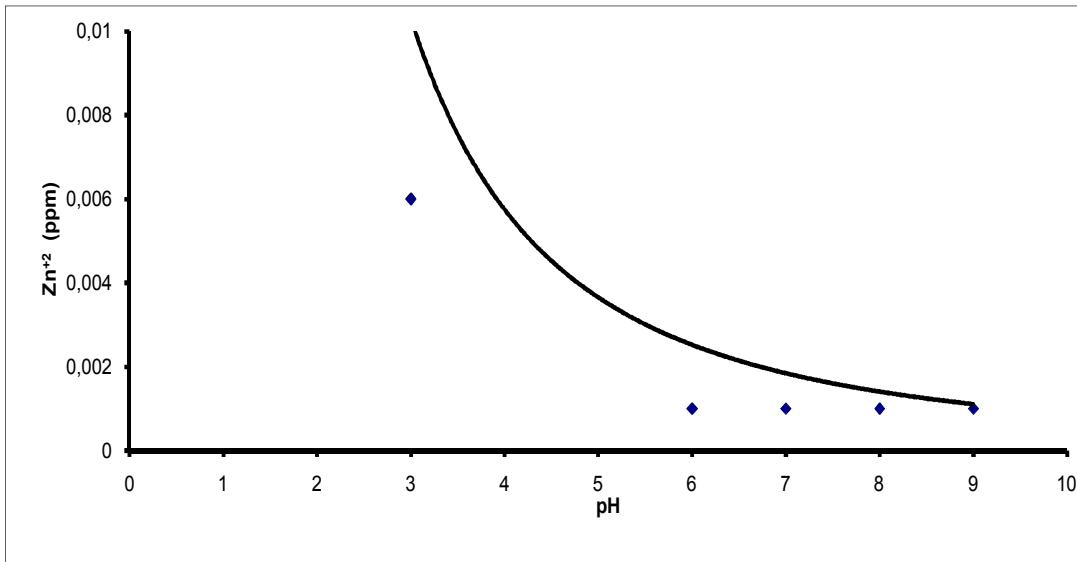
Şekil 3.5. Mg<sup>2+</sup> iyonlarının pH ile değişimi



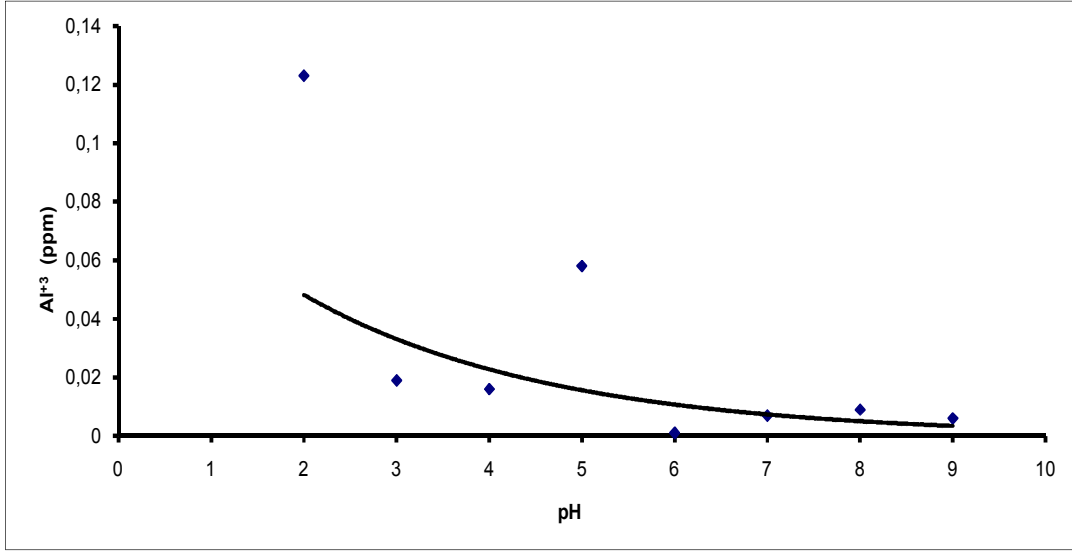
Şekil 3.6. Fe<sup>3+</sup> iyonlarının pH ile değişimi



Şekil 3.7.  $K^{+1}$  iyonlarının pH ile değişimi



Şekil 3.8.  $Zn^{+2}$  iyonlarının pH ile değişimi



Şekil 3.9. Al<sup>3+</sup> iyonlarının pH ile değişimi

### 3.3.2. Temas Süresinin Etkisi

Değişik temas sürelerinde tarihi eser örneğinin pH'ı 5 olan çözeltilerle etkileştirilmesi sonucunda çözeltiliye geçebilen Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup>, Al<sup>+3</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarının konsantrasyon değişimleri tablo 3.6 'da ve şekil 3.10.-3.14 de gösterilmiştir.

Ca<sup>+2</sup> iyonunun 240 dakikada çözeltiliye geçen miktarı minimum olmuştur. İyonların çözeltiliye geçebilmesi için çözelti-örnek etkileşimi sonucu örnek yapısının belirli ölçüde bozulması gerekirken ilk dört saat zaman arttıkça bozunma miktarı azalmış, dört saat sonunda ise tekrar düzenli bir artış görülmüştür.

Mg<sup>+2</sup> iyonunun temas süresi ile değişimi genel olarak düzenli bir artış göstermektedir. Çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonu 1440 dk.'da maksimum iken 120 dakikada minimum olmuştur. Çözeltiliye geçebilen Mg<sup>+2</sup> konsantrasyonu Ca<sup>+2</sup> iyonunun konsantrasyonundan daha azdır.

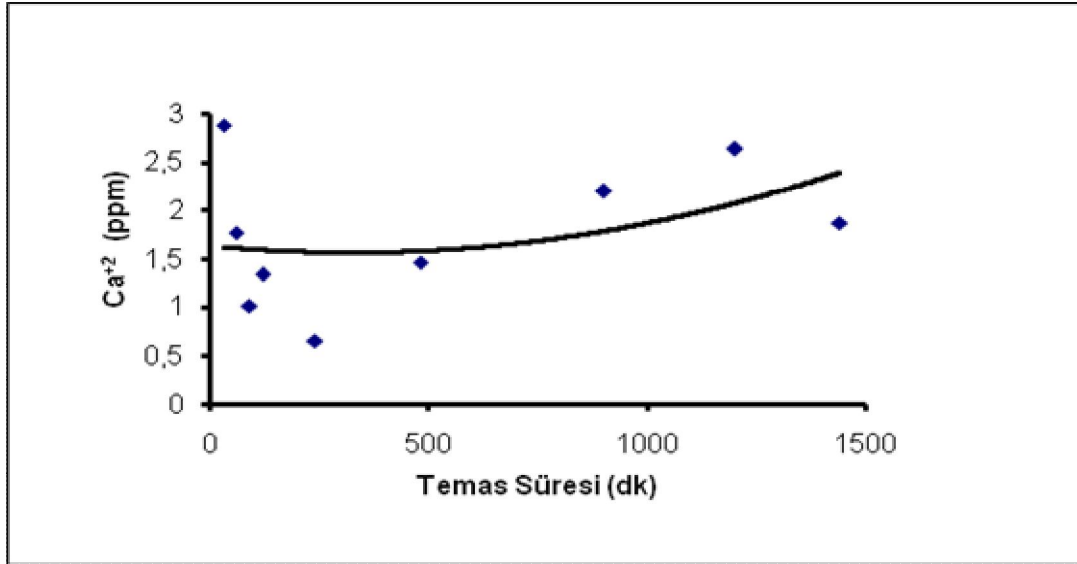
K<sup>+1</sup> iyonunun çözeltideki derişimi az olmakla beraber zamanla çözeltiliye geçen miktarlarında da düzensizlik görülmektedir. İyonun maksimum değeri 1440 dakikada 0.88 ppm iken minimum değeri 0.09 ppm ile 60 dakikadır.

Al<sup>+3</sup> iyonunun çözeltiliye geçen miktarı diğer iyonlara göre oldukça düşük değerlerdir ve farklı temas süreleri için önemli bir değişme görülmemektedir.

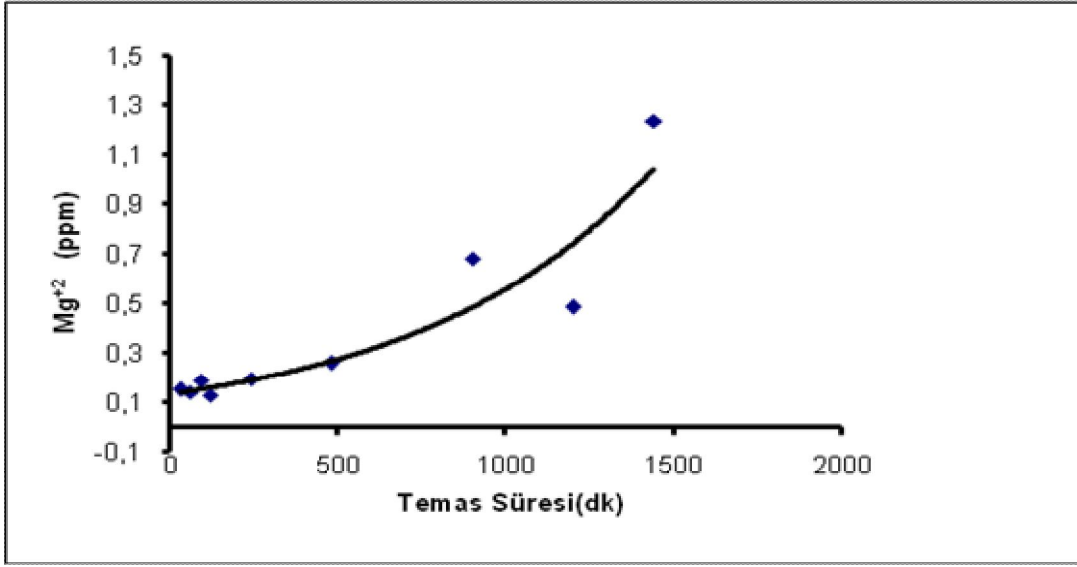
Zn<sup>+2</sup> iyonunun farklı temas süreleri sonunda çözeltiliye geçebilen miktarı tayin sınırının altında kaldığı için verilmemiştir.

**Tablo 3.6.** Çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonlarının temas süresi ile değişimi

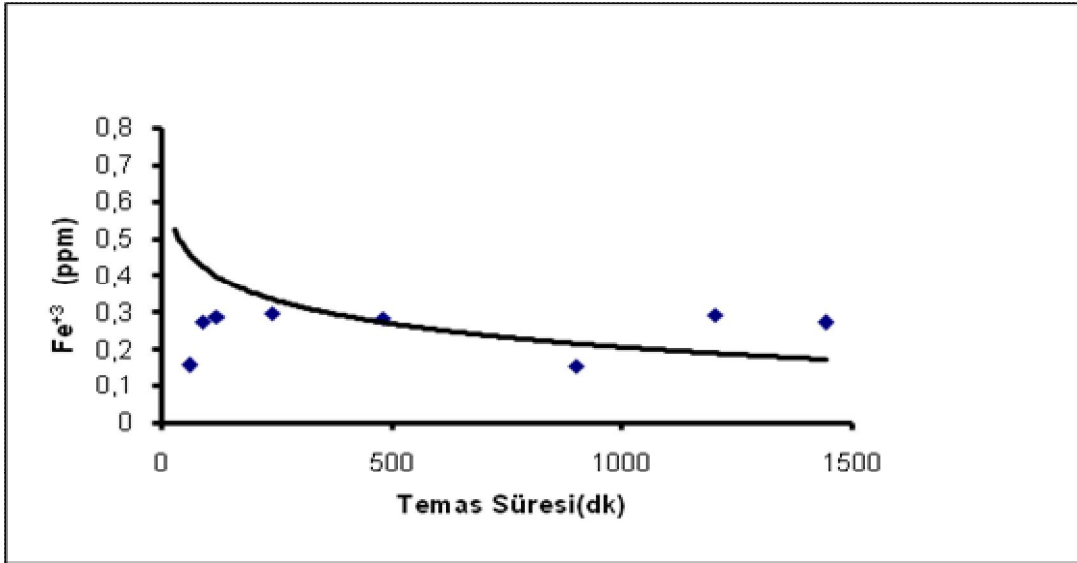
Temas süresi	Konsantrasyon( ppm)				
	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	K <sup>+1</sup>	Al <sup>+3</sup>
30	2.88	0.15	0.22	0.12	0.01
60	1.77	0.14	0.16	0.33	0.00
90	1.01	0.19	0.28	0.65	0.01
120	1.34	0.13	0.29	0.61	0.03
240	0.66	0.20	0.30	0.64	0.01
480	1.46	0.26	0.29	0.39	0.01
900	2.20	0.68	0.16	0.84	0.01
1200	2.64	0.49	0.29	1.06	0.11
1440	1.87	1.24	0.27	0.88	0.01



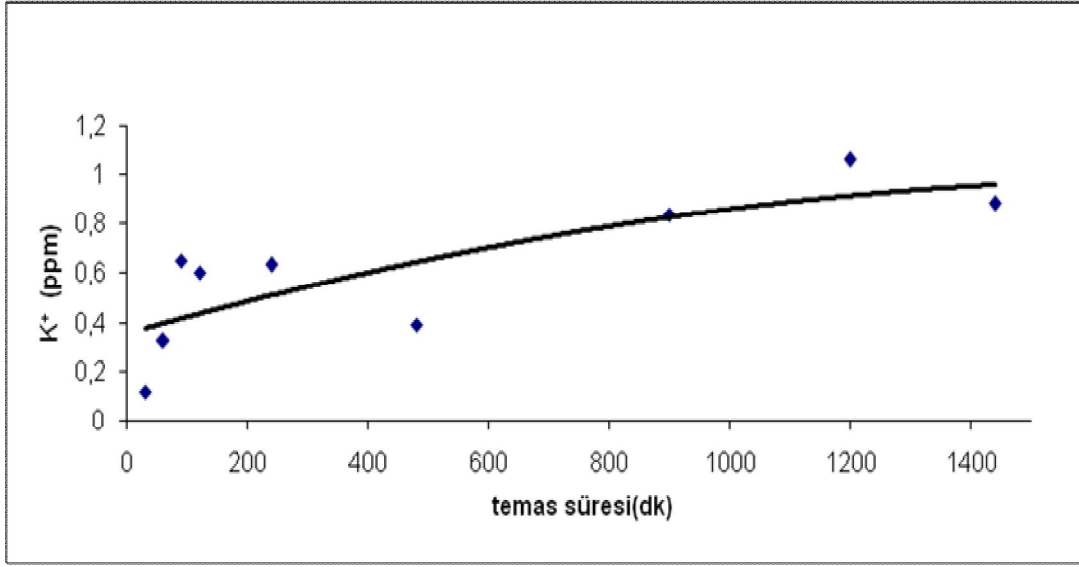
**Şekil 3.10.** Ca<sup>+2</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi



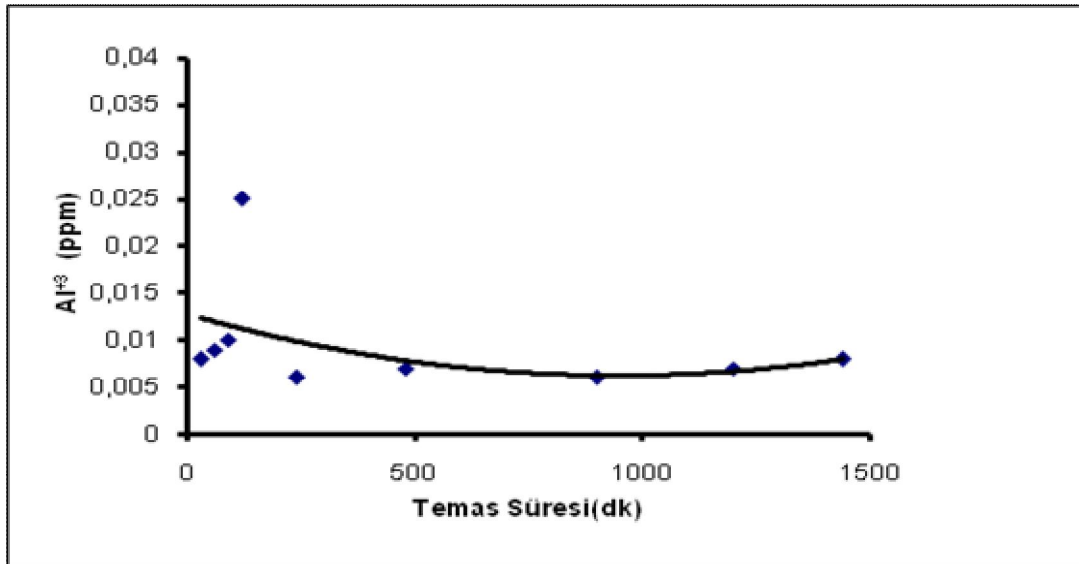
Şekil 3.11. Mg<sup>2+</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi



Şekil 3.12. Fe<sup>3+</sup> iyonlarının temas süresi ile değişimi



Şekil 3.13.  $K^+$  iyonlarının temas süresi ile değişimi



Şekil 3.14.  $Al^{+3}$  iyonlarının temas süresi ile değişimi

### 3.3.3. Sıcaklığın Etkisi

Değişik sıcaklıklarda pH'ı 5 olan çözeltilerin örnekle bir saat etkileşmesi ile çözeltiliye geçebilen  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^{+1}$ ,  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının konsantrasyonların değişimleri Tablo 3.7. ve şekil 3.15-3.19'da gösterilmiştir.

Farklı sıcaklık değerlerinde çözeltiliye en çok geçebilen iyon  $Ca^{+2}$  dir. Genel olarak sıcaklık artışıyla çözeltideki iyon konsantrasyonu düzenli artış göstermektedir.  $Ca^{+2}$  iyonunun çözeltiliye geçebilen miktarı diğer iyonlara göre daha yüksek olurken, iyonun sıcaklık artışından etkilenmesi de diğer iyonlara nazaran daha yüksek olmaktadır.

$Fe^{+3}$  iyonunun çözeltiliye geçen miktarının sıcaklık artışından önemli oranda etkilenmediği gözlemlenmiştir.

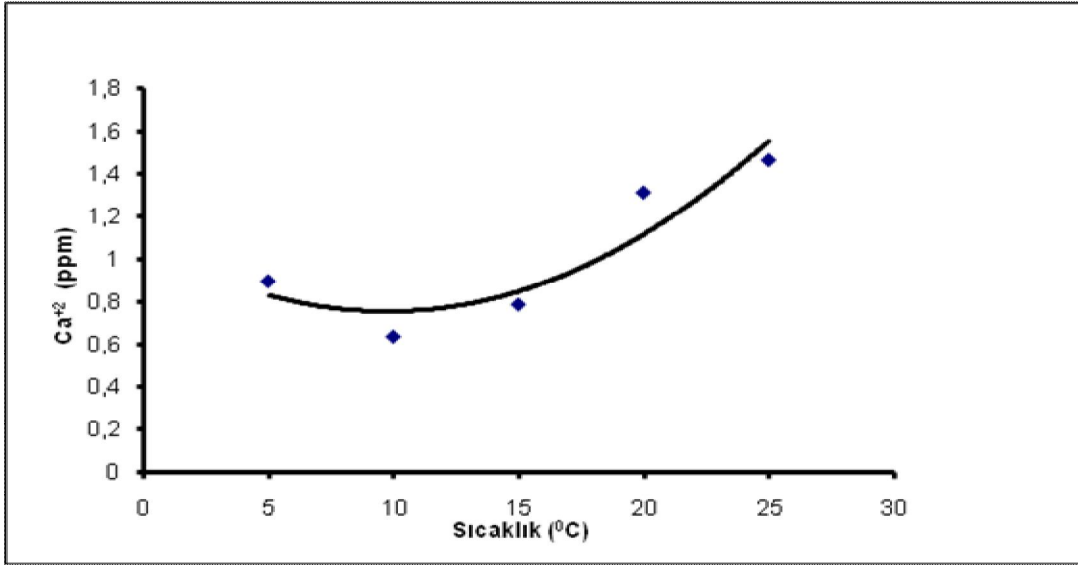
$Zn^{+2}$  iyonunun çözeltiliye geçen miktarı tayin sınırının altında kaldığı için verilmemiştir.

$Mg^{+2}$  iyonunun çözeltiliye geçen en yüksek miktarı 20 °C de görülmektedir.  $Mg^{+2}$  iyonunun pH'ı 5 olan çözeltilerdeki çözeltiliye geçen miktarında yaklaşık düzenli bir olmaktadır.

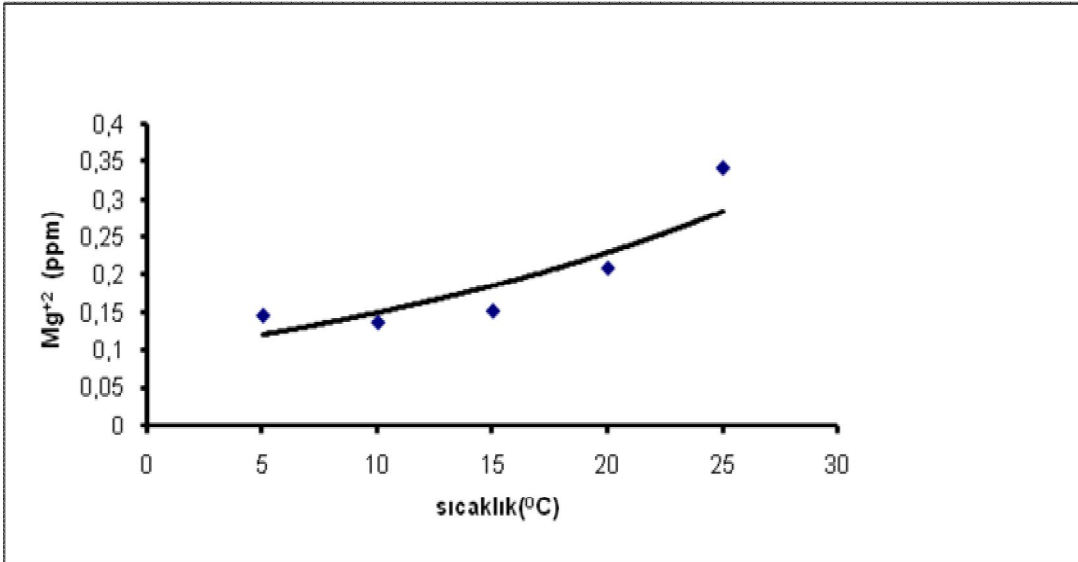
$K^{+}$  iyonlarının çözeltideki konsantrasyonlarında düzensizlik görülmektedir

**Tablo 3.7.** Çözeltiliye geçen iyon konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi

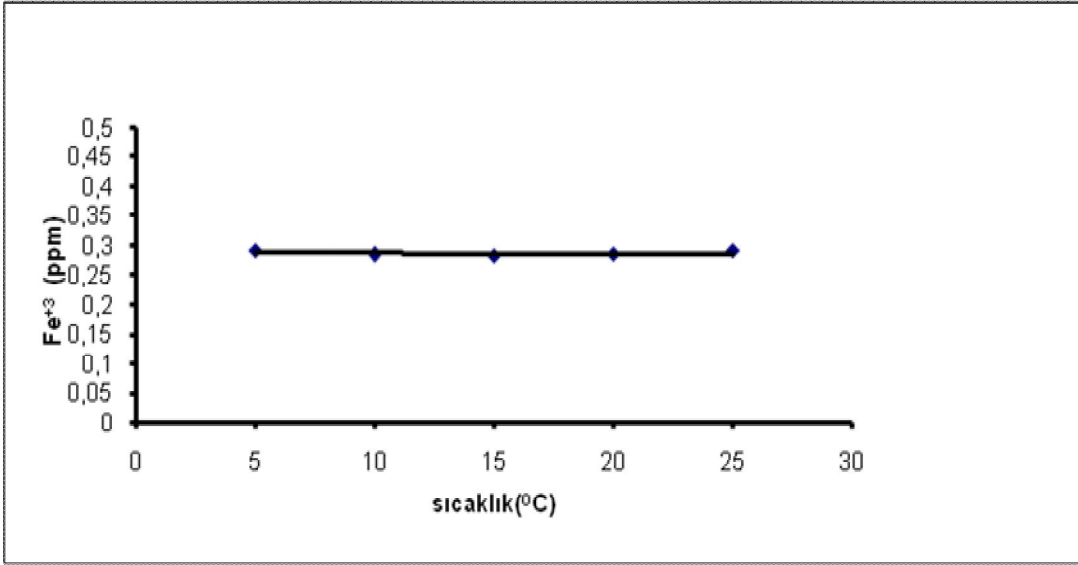
Sıcaklık(°C )	$Ca^{+2}$	$Mg^{+2}$	$Fe^{+3}$	$K^{+}$	$Al^{+3}$
5	0.90	0.15	0.30	0.15	0, 01
10	0.64	0.14	0.28	0.10	0, 01
15	0.79	0.15	0.28	0.18	0, 01
20	1.31	0.21	0.28	0.69	0, 01
25	1.47	0.34	0.29	0.70	0, 02



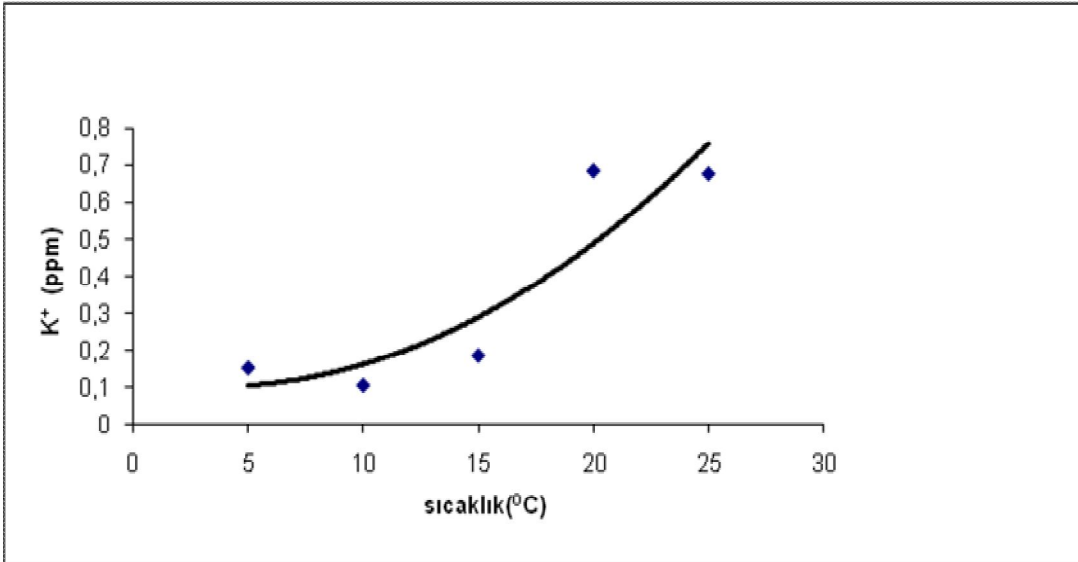
Şekil 3.15. Ca<sup>2+</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi



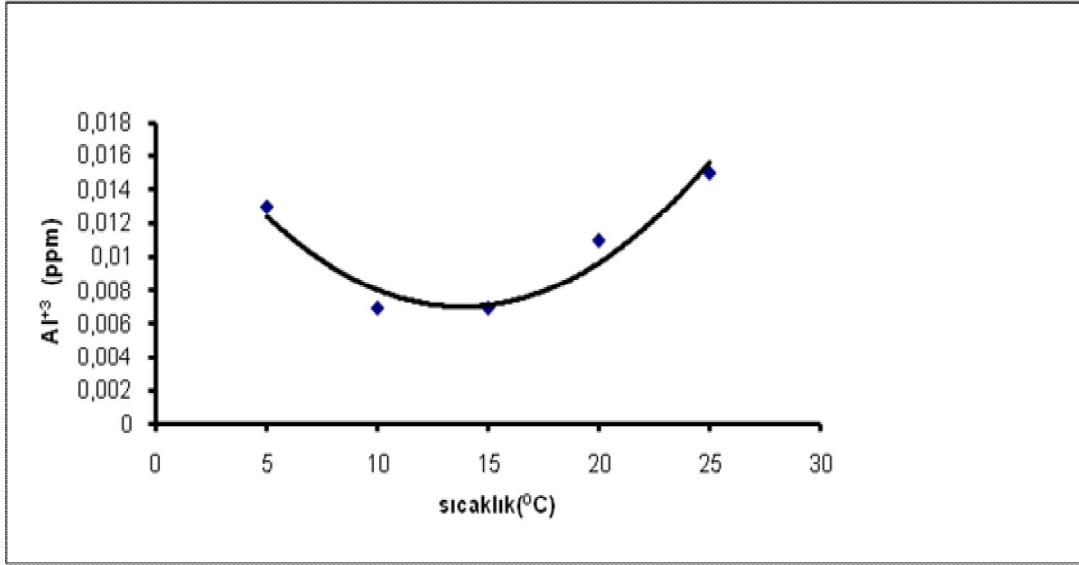
Şekil 3.16. Mg<sup>2+</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.17. Fe<sup>3+</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.18. K<sup>+</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi



**Şekil 3.19.** Al<sup>3+</sup> iyonlarının sıcaklıkla değişimi

### 3.4. Toplam Madde Miktarına Göre Çözeltiye Geçen Metal Oksit Miktarları

Örnek içindeki metal oksitlerin ne kadarının çözeltiye geçtiğini tespit etmek amacıyla 2.4 bağıntısı kullanılarak toplam madde miktarına göre, çözeltiye geçen metal oksit miktarları hesaplanmıştır.

#### 3.4.1. pH'in Etkisi

Değişik pH 'larda çözeltiye geçebilen CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Miktarları Tablo 3.8. de gösterilmiştir.

**Tablo 3.8.** Metal oksitlerin pH ile değişimi

%Metal Oksit					
pH	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	1.81×10 <sup>-2</sup>	1.2×10 <sup>-2</sup>	9.0×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>	4.2×10 <sup>-3</sup>
3	4.0×10 <sup>-3</sup>	7.3×10 <sup>-3</sup>	6.6×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup>	7.3×10 <sup>-4</sup>
4	3.2×10 <sup>-2</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>	4.8×10 <sup>-3</sup>	2.1×10 <sup>-2</sup>	4.6×10 <sup>-4</sup>
5	2.6×10 <sup>-2</sup>	3.6×10 <sup>-3</sup>	4.8×10 <sup>-3</sup>	6.5×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>
6	6.9×10 <sup>-2</sup>	7.6×10 <sup>-3</sup>	5.2×10 <sup>-3</sup>	4.6×10 <sup>-3</sup>	2.2×10 <sup>-5</sup>
7	2.4×10 <sup>-2</sup>	4.3×10 <sup>-3</sup>	5.5×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>-4</sup>
8	1.2×10 <sup>-2</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>	2.4×10 <sup>-3</sup>	1.9×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-4</sup>
9	2.4×10 <sup>-2</sup>	3.6×10 <sup>-3</sup>	4.9×10 <sup>-3</sup>	2.4×10 <sup>-3</sup>	1, 3×10 <sup>-4</sup>

Yukarıda verilen tablo incelendiğinde toplam örneğe göre çözeltiliye geçebilen CaO miktarı pH =2 de maksimum olurken pH=3 de minimum olmaktadır. Tarihi eser örneğinin minerolojik özelliğinin farklı olmasından dolayı Ca<sup>+2</sup> iyonunun bileşik halinde çözeltiliye geçme yüzdelerinde değişiklikler olmaktadır.

Diğer metal oksitlerin çözeltiliye geçme yüzdeleri oldukça düzensiz bir değişim göstermektedir. MgO maksimum pH=2 'de, K<sub>2</sub>O pH=3 'de, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH=8 'de, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise çözeltiliye pH =2 de maksimum miktarda geçmektedir.

### 3.4.2. Temas Süresinin Etkisi

pH =5 olan çözeltilerin değişik temas sürelerinde tarihi eser örneği ile etkileşmeleri sonucunda çözeltiliye geçebilen CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları Tablo 3.9'da verilmiştir.

Değişik sürelerde çözeltiliye en çok geçen CaO'tir. CaO'in çözeltiliye geçebilen maksimum değeri 30 dakikadaki 5.9×10<sup>-2</sup>, minimum değeri ise 240 dakikada 1.4 × 10<sup>-2</sup> 'dir. CaO için 24 saatlik süre sonundaki değeri 3.8×10<sup>-2</sup> 'dir. Çözeltideki Alüminyum oksit değeri diğer metal oksitlerden daha düşük olduğu için çözeltiliye geçebilen oranı da düşük olmaktadır.

**Tablo 3.9.** Metal Oksitlerin Temas Süresi İle Değişimi

%METAL OKSİTLER					
Temas Süresi	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30	5.9×10 <sup>-2</sup>	3.6×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-2</sup>	2.1×10 <sup>-3</sup>	2.9×10 <sup>-4</sup>
60	4.0×10 <sup>-2</sup>	2.9×10 <sup>-2</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-4</sup>
90	1.8×10 <sup>-2</sup>	3.8×10 <sup>-3</sup>	5.6×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	2.2×10 <sup>-4</sup>
120	3.1×10 <sup>-2</sup>	3.0×10 <sup>-3</sup>	7.6×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	7.4×10 <sup>-4</sup>
240	1.4×10 <sup>-2</sup>	5.0×10 <sup>-3</sup>	7.7×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.7×10 <sup>-4</sup>
480	3.1×10 <sup>-2</sup>	6.3×10 <sup>-3</sup>	6.6×10 <sup>-3</sup>	7.2×10 <sup>-3</sup>	1.9×10 <sup>-4</sup>
900	4.5×10 <sup>-2</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	2.7×10 <sup>-2</sup>	4.0×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-4</sup>
1200	3.7×10 <sup>-2</sup>	7.9×10 <sup>-3</sup>	4.2×10 <sup>-3</sup>	3.5×10 <sup>-3</sup>	1.9×10 <sup>-4</sup>
1440	3.8×10 <sup>-2</sup>	2.8×10 <sup>-2</sup>	6.3×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	2.1×10 <sup>-4</sup>

### 3.4.3.Sıcaklığın Etkisi

Değişik sıcaklıklarda pH =5 olan hafifçe asidik özellikteki çözeltilerdeki 60 dakikalık sürelerde tarihi eser örneği ile muamelesi sonucu çözeltiliye geçebilen CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları Tablo 3.10. da verilmiştir.

Sıcaklığın etkisi ile oksitlerin çözeltiliye geçebilen miktarları incelendiğinde en fazla olan CaO en az olan ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'tir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>O' de ise sıcaklık artışı ile çözeltiliye geçen metal oksitlerinde büyük bir değişim gözlenmemektedir.

**Tablo 3.10.** Metal oksitlerin sıcaklık ile değişimi

%Metal Oksitler					
Sıcaklık(°C)	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	2.0×10 <sup>-2</sup>	3.2×10 <sup>-3</sup>	5.6×10 <sup>-3</sup>	2.5×10 <sup>-3</sup>	3.2×10 <sup>-4</sup>
10	1.2×10 <sup>-2</sup>	2.8×10 <sup>-3</sup>	5.1×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>-4</sup>
15	2.3×10 <sup>-2</sup>	3.1×10 <sup>-3</sup>	5.7×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>	1.8×10 <sup>-4</sup>
20	2.9×10 <sup>-2</sup>	7.3×10 <sup>-3</sup>	5.3×10 <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	2.6×10 <sup>-4</sup>
25	1.7×10 <sup>-2</sup>	5.2×10 <sup>-3</sup>	6.4×10 <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>-2</sup>	4.2×10 <sup>-4</sup>

#### 4. SONUÇLAR

1. Tarihi eser örneğinin temel bileşenleri  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$  'tir.
2. Ağırlık kaybı ile ilgili deneylerde tarihi eser örneği 2 saat etüvde kurutulmuştur.
3. Asit yağmurlarından etkilenme yağışın karakterine tarihi eserin yapı malzemesine de bağlıdır.
4. Ortamın pH 'ının azalması temas süresinin ve sıcaklığın artması çözünme oranını ve çözeltiliye geçebilen iyonların konsantrasyonunu arttırmaktadır.
5. Tarihi eser örneğinde asit ortamından, sıcaklık ve temas süresinden en çok etkilenen  $\text{Ca}^{+2}$  iyonudur.  $\text{Zn}^{+2}$  iyonunun çözeltili içindeki konsantrasyon değerleri ölçüm sınırının altında kalmaktadır.
6. Elde edilen sonuçlara göre tarihi eser örneği düşük pH'a sahip çözeltilerden, asit ortamı ile uzun süreli muamelelerden önemli oranda etkilenmektedir. Sıcaklığın artışı da tarihi eserin korozyonunu arttırmaktadır. Bu nedenle hava kirliliğinin bulunduğu yerleşim yerindeki tarihi eserin korozyonunun sıcak bölgelerde daha fazla olabileceği anlaşılmaktadır.
7. Mardin ilinin bulunduğu coğrafik konum nedeniyle iklimi oldukça sıcaktır. Bu nedenle de asit yağmurlarından etkilenme oranı da soğuk yerlere göre daha fazla olur.

## 5. ÖNERİLER

Asit yağmurları insan sağlığına, doğaya ve tarihin yansıması olan tarihi eserlerimize büyük zararlar vermektedir. Asit yağmurlarının önlenmesi için;

1. Atmosferin temiz tutulması gerekmektedir. Bunun için de fosil kaynaklı yakıtların azaltılması gerekir.
2. Kullanılan yakıtların kalitesi arttırılmalı, bilhassa kükürt oranı düşük yakıtlar kullanılmalıdır.
3. Yakma sistemleri kontrol edilmeli ve geliştirilmelidir.
4. Temiz enerji kaynakları kullanılmalı, özellikle bölgenin meteorolojik şartları dikkate alındığında en büyük kaynak olan güneş enerjisinden daha fazla istifade edilmelidir.
5. Hava kirliliğini azaltıcı etkisi olan ağaçlandırma yapılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Akalan, İ.**, 1984. Asit Yağmurları, Çevre Koruma, **19**, İSTANBUL.
- [2] **Ayvaz, Z.**, 1992. Global Perspektifte Asit Yağmurları, Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Ege Üniversitesi, **2**, İZMİR.
- [3] **Şan, O.**, 2000. Asit Yağmurları ve Çevreye Etkisi Bitirme Tezi, Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- [4] **Eflatun, A.**, 1994. Tarihi Eserler Üzerine Asit Yağmurlarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- [5] Fidan, C., Yalçın, A., Orhan, C., Yoğurtçu, H., 2008. Effects of SO<sub>x</sub> Gas on The Black Pine (*Pinus Nigra* Arnold) Plantations In Elazig Province, COST Strategic Workshop, 11 – 13 March, Istanbul, Turkey.
- [6] **Ross, M., MCGEE, E.S. and Ross, D.R.**, 1989. Chemical and Mineralogical Effects of Acid Deposition on Shelburne Marble and Salem Limestone Test Samples Placed at Four Napap Weather-Manitoring Sites, *American Mineralogist*, **74**, 367-383.
- [7] **Arslan, M., Özgül, S. ve Boybay, M.**, 1996. Bazı Metal ve Alaşımların Asit Yağmurlarının Etkisi İle Korozyonu, V. Korozyon Sempozyumu Bildirileri, 86-95, Adana.
- [8] **Arslan, M., Boybay, M. ve Elatun, A.**, 1992. Tarihi ve Kültürel Eserlerde Korozyon, Çevre 92 Uluslararası Çevre Kongresi, Bildiriler Kitabı, 141-145, İstanbul.
- [9] **Boybay, M., Kaya, M. ve Arslan, M.**, 1993. Elazığ'daki Yağışlarda Kirliliğin İncelenmesi, DOĞA-TR. T., of Engineering and Environmental Sciences, **17**, 111-114.
- [10] **Aslan, F., Arslan, M. and Eflatun, A.**, 2001. The Solubility of Calcium at Stone Monuments by Acid Rain, *Fresenius Environmental Bulletin*, **10**(3), 314-318.

- [11] **Aslan, F., Arslan, M., Eflatun, A. ve Aşan, M.B.**, 1998. Harput'taki Tarihi Anıtlarda Asit Yağmuru Etkisi İle Mg, Zn ve K'un Çözünürlükleri, F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi, **10**(1), 55-73.
- [12] **Arslan, M., Aslan, F., Eflatun, A. ve Aşan, M.B.**, 1998. Harput'taki Tarihi Eserlerde Asit Yağmurlarının Etkisi İle Meydana Gelen Ağırlık Kayıpları, Dünü ve Bugünüyle Harput Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Cilt II, 429-436, Elazığ.
- [13] **Arslan, M., Kaygılı, H., Arslan, C., Çil, E. and Beğdili, H.**, 2003. The Effects of Acid Rain on on Stone Monuments, *Fresenius Environmental Bulletin*, **12**, 1120-1122.
- [14] **Kaygılı, H., Arslan, C., Arslan, M., Çil, E. ve Beğdili, H.**, 2002. Tarihi Ahlat Mezar Taşları Üzerine Asit Yağmurlarının Etkisi, 479-491, 8-10 Nisan, Kayseri.
- [15] **Charola, E.A.**, 1987. Acid Rain Effects on Stone Monuments, *Journal of Chemical Education*, **64**, 436-437.
- [16] **Aslan, F.**, 1995. Tarihi Eserlerin Karakterizasyonu ve Asit Yağmurlarının Etkisi ile Korozyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [17] **Gündüz, T.**, 1975. Filiz ve Alaşım Analizleri, Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, 119, 240-242, Ankara.
- [18] **ASTM**, 1978. Standart Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by Atomik Absorpsiyon, ANSI/ ASTM, d.3682-78.
- [19] **Snell, F.D., and Hilton, C.L.**, 1968. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, John Wiley and Sons, Inc., 6, 259-260, NewYork.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 Elazığ doğumluyum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladıktan sonra 2001 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 2005 yılında mezun oldum. 2005 yılında Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Anorganik Kimya Bilim dalında yüksek lisansa başladım. 2007 yılında ara verdim. 2009 yılında çıkan aftan yararlanarak yüksek lisansa devam etmekteyim.

**Betül SARITOP**