

## Mermer Üzerine Yapılan Yoğun Hidroksiapatit Film Kaplamalar Üzerine Bir Araştırma

Dr. Öğr. Üyesi Selvin YEŞİLAY<sup>1\*</sup>

Geliş tarihi: 26.01.2019

Kabul tarihi: 26.02.2019

### Atıf bilgisi:

*İzlek Akademik Dergi (izlek)*

Cilt: 2 Sayı: 1

Sayfa: 1-11 Yıl: 2019

Dönem: Kış

<sup>1</sup> Anadolu Üniversitesi, Türkiye,  
syesilay@anadolu.edu.tr,

ORCID ID 0000-0002-8217-3874

\* Sorumlu Yazar

### ÖZ

Mermerler, tüm kalkerli kayalar gibi, asidik kimyasallar ve kötü hava şartlarına karşı hassastır ve degradasyona uğrarlar. Özellikle asit yağmurları mermer yapı ve eserlerin en önemli ajanlarından birisidir. Mermerin ana bileşeni olan kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ ) sudaki çözünürlüğü düşüktür ( $25^\circ\text{C}$ 'de  $0.00015 \text{ mol/L}$ ). Yine de asit yağmurundaki asitler,  $\text{CaCO}_3$ 'ü kimyasal reaksiyonlarla, yıkılarak çözülebilir tuzlara dönüştürebilir, bu da malzeme kaybı nedeniyle yapıların yüzeylerinde deliklerin oluşmasına, aşınmaya ve renk değişimlerine yol açar.

Bu bağlamda birçok yapı, anıt ve heykeli korumak amacıyla mermer üzerine porozite içermeyen, asitlere karşı dirençli, koruyucu kaplamalar geliştirmek amacıyla yapılan çalışmaların sayısı hızla artmaktadır. Bu yeni gelişmelerden birisi de doğal taşların sağlamlaştırılması için yapılan uygulamalardır. Bu çalışmada, mermerleri çevresel bozulmalardan korumak amacıyla, yüzeylerinin yoğun Hidroksiapatit (HA) film ile kaplanmasıyla ilgili yapılan bilimsel araştırmalar değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Mermer, Asit yağmurları, Tarihi yapılar, Hidroksiapatit kaplamalar.

## A Review On the Dense Hydroxyapatite Coating Films On Marble

Dr. Selvin YEŞİLAY<sup>1\*</sup>

**First received: 26.01.2019**

**Accepted: 26.02.2019**

**Citation:**

*Izlek AcademicalJournal (izlek)*

**Volume: 2 Issue: 1**

**Pages: 1-11 Year: 2019**

**Session: Winter**

### ABSTRACT

Marbles, like all calcareous rocks, are sensitive to acidic chemicals and bad weather conditions and are degraded. Especially acid rain is one of the most important agents of marble structures and works. The solubility of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), the main component of the marble, is not very high (0.00015 mol/L at 25 °C). However, acids in acid rain can convert CaCO<sub>3</sub> into soluble salts by chemical reactions. This leads to the formation of holes in the surfaces of the structures due to the loss of material, the surface wear and color changes.

In this context, in order to protect many structures, monuments and sculptures from environmental wear, the number of studies to develop acid-resistant coatings that do not contain porosity on marble is increasing rapidly. In this study, in order to protect the marbles from environmental factors, the scientific researches about the coating of the surfaces with dense hydroxyapatite (HA) were evaluated.

**Keywords:** Marble, Acid rain, Historical structures, Hydroxyapatite coatings.

<sup>1</sup> Anadolu University, Turkey,  
syesilay@anadolu.edu.tr,

**ORCID ID 0000-0002-8217-3874**

\* Corresponding Author

## GİRİŞ

Mermer, kalker ( $\text{CaCO}_3$ ) ve dolomitik kalkerlerin ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ısı ve basınç altında başkalaşıma uğrayarak yeniden kristallenmesi sonucunda yeni bir yapı kazanmalarıyla meydana gelen metamorfik bir kayadır. Bu genel başkalaşım, oldukça derinlerde şiddetli basınç ve sıcaklığın etkisiyle olmaktadır (Gürü, Akyüz ve Akın, 2005). Kimyasal bileşiminde kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat, silisyum dioksit ile değişik metal oksitleri ve silikat mineralleri bulunur. Mermer saf kalsiyum karbonat bileşiminde olduğu zaman beyaz ve yarı saydamdır. Kalsitin sertliği Mohs skalasına göre 3 olduğu halde, sıkışmanın getirdiği bir artışla mermerin ki 3,5'tur. Magnezyum karbonatın varlığında ise, dolomitik mermerin sertliği 4'tür (Şentürk, Gündüz, Tosun ve Sarıışık, 1996; Önem, 1997; Köktürk, 1997; Öztekin 2007).

Mermer yüzyıllardır, Parthenon tapınağı, David heykeli ve Taç Mahal gibi birçok anıt ve heykelin yapımında kullanılmıştır. Kalsit mineralinden oluşan bir başkalaşım taşı olan mermer neredeyse gözeneksiz yapısıyla, buz ve tuz kristalizasyonundan kaynaklanan ve kireçtaşını aşındıran pek çok iklim sürecinden etkilenmez. Bununla birlikte, nispeten çözünür bir mineraldir, bu yüzden bu değerli anıtlara asıl tehdit asit yağmuru saldırısıdır (Naidu ve Scherer, 2012).

Değişen atmosfer etkilerine karşı koruma önlemleri alınmadığı durumlarda, zaman içerisinde havada ve sulara bulunan asit ve sülfatların etkisiyle, mermer yüzeyinde kirlenme, çiçeklenme, erime ve çözümler meydana gelmektedir. Bunun doğal bir sonucu olarak da kaplama malzemelerinin yapısında renk ve desen bozunumu görülmektedir (Şekil 1a) (Çetin, 1998; Butler ve Likens, 2019).

Mermer asitli yağmura maruz kaldığında keskin kenarlar ve oymayla yapılmış ayrıntılar yavaş yavaş yuvarlanarak bozunuma uğrar (Şekil 1b) (McGee, 1995). Doğal taşların kötü hava şartları dolayısıyla aşınmaları, sırasıyla yapısındaki mineralojik bileşenler ve özellikleri, maruz kaldıkları atmosferik bileşenler ve hava koşullarına bağlıdır. Anıtların bozulmasının önüne geçme çabaları hem inorganik, hem de organik malzemeler kullanılarak yapılan farklı uygulamalarla gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 1. (a)** Asit yağmurları tarafından bozunuma uğrayan bir heykel, **(b)** Philadelphia Tüccarlar Borsası'nın çatısı (1832'de inşa edilmiştir).

Organik kaplama (reçineler, polimerize silikatlar) uygulamaları iç mekânlardaki kalsitik malzemelerin korunması için yapılmıştır. İnorganik alçıtaşı tabakasının oluşumu ile sonuçlanan asitle dağlama, mermer yüzeyler için etkili bir koruyucu süreç olarak raporlanmıştır. Aslında taşların bozulması, anıt üzerindeki ayrıntıların onarılamayacak şekilde kaybını ve bazı yapısal elemanlarda güvenlik açısından risk oluşumunu dahi kapsar. Bu durum etkili sağlamaleştirici malzemelerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır (Sassoni, Franzoni, Scherer ve Naidu, 2012). Mermerleri çevre etkenlerinden korumak için dış yüzeylerini farklı bileşenlerle (HA, fluat, silikat veya polivinil asetat vb.) kaplamak suretiyle, yüzey karakteristikleri en uygun seviyeye getirilebilmektedir (Çetin, 1998).

Akrilikler, silikonlar, viniller, polyesterler ve epoksiler dahil, polimerik sağlamlaştırıcılar çözücü buharlaştığında (termoplastik polimer) ya da iyileştirici maddeler reçine ile çapraz bağlandığında (termoset polimer) sertleşen makro molekülleri kullanarak mermeri güçlendirmeyi amaçlamakta böylece taneleri bir arada tutabilen katı bir ağ oluşturabilmektedir. Polimerik sağlamlaştırıcılar, aynı anda hem güçlendirme hem de suyun itilmesini sağladıklarından geçmişte de yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Ancak polimerik konsolidantların kullanımı özellikle penetrasyon derinliğinin fazla olamaması, ultraviyole ışınları yüzünden sararma ve bakteri ve mantar üremesi sebebi ile biyolojik bozulma gibi birçok soruna sebep olabilir (Sassoni, Scherer ve Naidu, 2011).

Tetraetoksilan (TEOS) gibi silikat konsolidantlar ise silikon temelli bileşikler (örneğin,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) yapıdaki gözeneklere sokmayı amaçlamaktadır. Bu tür bileşikler atmosferik nem veya su ile temas halinde olduklarında hidroliz reaksiyonuna girerler, böylece etoksit grupları ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) aşamalı olarak hidroksil grupları (OH) ile değiştirilir. Farklı moleküllerin hidroksil grupları reaksiyona girmeye başladığında, moleküller bir yoğunlaşma reaksiyonuna girer ve bir jel oluşturulur. Silikat taşlarında, biriken silika jeli, tane yüzeylerine kovalent olarak bağlanabilir, çünkü taneler silika jeli ile reaksiyona girebilen silanol grupları ile kaplanır, ancak karbonat taşlarında, silika jeli ile taneler arasındaki bağ yalnızca fizikseldir, tane yüzeylerinde hidroksil grupları yoktur. Sonuç olarak, silikat konsolidantları karbonat taşları üzerinde silikat taşlarından çok daha az etkilidir (Sassoni, Scherer ve Naidu, 2011).

Bu çalışmada, yukarıda sözü edilen sağlamlaştırıcı maddelerin karbonat taşlarını güçlendirmedeki sınırlamaları dikkate alındığında mermer yüzeyinde olumlu etkileri olan hidroksiapatitin (HA) inorganik bir güçlendirici olarak karbonat taşlar üzerindeki etkisi üzerine yapılmış araştırmalar irdelenmiştir.

## MERMERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Mermer, yüksek basınç ve ısı etkisi altında jeolojik olarak kireçtaşının yeniden kristalizasyonu sonucunda oluşan oldukça sert ve metaformik bir kayadır. Çok sıkı kristalin yapıya ve düşük porozite oranına sahip bir malzemedir. Mermer yapısından dolayı yüksek oranda parlatılabilir ve bundan dolayı mimaride ve heykeltiricilik ile ilgili alanlarda yoğun kullanılan oldukça popüler dekoratif bir kayadır. Mermerlerdeki özellikle cilalanmış mermerdeki sınırlı porozite, onların suyun liç etkisine karşı daha dayanıklı olmasına neden olur. Mermeri oluşturan kalsiyum karbonat, asidik etmenlerin saldırılarına fazlasıyla hassastır. Mermer, asitler hatta seyrelti asitler tarafından kolayca çözülür ancak, asidik maruziyetin fiili sonuçları asidin doğası ile değişir.

Binlerce yıl önce insan hayatına giren mermer, önceleri sadece yapı taşı olarak kullanılırken, uygarlığın ilerlemesine paralel olarak süsleme ve sanatsal tasarım amacı ile de kullanılmış ve güncel yaşamdaki önemini günümüze kadar korumuştur. Son iki yüzyıla kadar yapıların ana malzemesi olan mermer, bazen strüktür elemanı, bazen örtü malzemesi, bazen de kaplama malzemesi olarak dünyanın hemen hemen her bölgesinde kullanılmıştır. Zaman içerisinde tasarım ve kullanımda, parlak ve sönük dönemler olmasına rağmen, özellikle yaşam seviyeleri yükselen toplumlar, görseelliği ön plana çıkararak göze hitap etmesi ve dayanıklı olması nedeniyle mermeri tercih etmişlerdir (G. Sarıışık, A. Sarıışık, ve Şentürk, 2005).

Mermerin başlıca tüketim alanları; inşaat sektörü, güzel sanatlar ve dekorasyon malzemesi olarak kullanıldığı alanlardır. Ayrıca, metalürji, kimya (boya, gübre, vs.), cam, porselen, ilaç, deterjan, karayolu, beton, asfalt ve son dolgu malzemesi olarak da değişik sanayi kollarında önemli ve oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptir (Güneş, 2005).

Ülkemizde mermer sektöründe, ocak blok işletmeciliğinden, mermer fabrika işletmeciliğine ve hatta mermer pazarlamasına kadar tüm aşamalarda, mermerlerin teknik detay ve mühendislik özelliklerinin bilinmesi ve bu özellikler bağlamında teknolojiye gelişmeler sağlanması kaçınılmaz bir gerçektir (G. Sarıışık, A. Sarıışık ve Şentürk, 2005; Güneş, 2005).

Doğal malzeme olarak mermer, canlı sağlığına zararlı ışınları absorbe ederken, diğer malzemelerin (beton vs.) bu ışınları yansıtarak iletme özelliklerinin bulunduğu bilimsel araştırmalar sonucu ortaya çıkmış bir gerçektir. Dünya, sağlıklı bir yaşam için mermer kullanmaktadır. Dünya'da en çok mermer tüketen ülke Amerika Birleşik Devletleri'dir. İtalya, İspanya, Yunanistan, Portekiz, Brezilya, Türkiye,

Arjantin, Çin, Hindistan, Tayvan ve Güney Kore mermer üretilip işleyerek ihraç eden ülkelerdendir. Pek çok ülke ekonomilerini canlandırabilmek için yeraltı varlıklarını değerlendirme çalışmalarına büyük önem vermektedir (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 1996).

Türkiye 5,2 milyar m<sup>3</sup> (13,9 milyar ton) toplam rezervi ile dünya mermer potansiyelinin yaklaşık % 40'ına sahiptir. Dünyada çevreye verilen önemin giderek artması ve modern yaşamın getirdiği sorunlar nedeniyle toplumlarda doğal yapı malzemelerinin kullanılmasına eğilim artmaktadır. Bu da rezerv bakımından oldukça önemli olan Türkiye'nin gelecekte mermer ihracatının daha fazla olacağını göstermektedir (Çetin, 2003).

### **PROBLEMİN TANIMI ve ÇÖZÜM ÖNERİLERİ**

Dünya kültür mirasını oluşturan çok değerli anıt ve heykeller mermerden yapılmıştır. Ayrıca, mermerin günümüzde yapı ve kaplama malzemesi olarak kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Tüm kalkerli kayaçlar gibi mermer de asit kimyasalları ve kötü hava şartlarına karşı oldukça duyarlıdır. Yağmura maruz kalan mermer yüzeyler, kalsit tanelerinin kenarları yağmur suyunda çözüldükçe gevşediği için, sert “şekerimsi” bir yapı geliştirirler. Asit yağmurlarında bulunan asitler, kimyasal tepkimelerle, kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>)’ü yıkanıp giden çözünür tuzlara dönüştürme kapasitesine sahiptirler. Bu da yapıların yüzeyinde delikler oluşmasına, dolayısıyla da malzeme kaybına neden olur. Doğal yağmur düşük derecede asidiktir. Tamamen kirli olmayan bir çevreye düşen yağmur dahi, 5.6 pH değerine sahiptir ve hafifçe asidiktir. İnsan aktiviteleri atmosferde daha hızlı çözünme olaylarına neden olan ve mermer yapıtlarla tepkimeye giren daha güçlü asitlerin emisyonunu beraberinde getirmektedir. Çözünme oranı bu tür asit kirleticilerinin havadaki konsantrasyonuna bağlıdır.

Kalsitik doğal bir taş olan mermerin çözünmesi, anıt, heykel ve diğer kültür mirası eserlerin yapı malzemelerinin iklim şartları dolayısıyla aşınmasına neden olan önemli bir etkidir. Çözünmenin engellenmesi yoğun ve çözünmeyen kaplamaların geliştirilmesi ile mümkündür (Kanellopoulou ve Koutsoukos, 2005; Schobert, 2002). Ne yazık ki, mermeri oluşturan kalsit minerali asit yağmurunda nispeten çözünürdür. Dolayısıyla, taşı asitin zararlı etkilerinden korumak önemlidir ve bunu başarmanın bir yolu da taşın yüzeyini kimyasal olarak değiştirmektir. Kayaçları oluşturan en önemli minerallerden birisi de kalsittir. Kalsit tektonitler, birçok kabuk deformasyon bölgesinde önemli rol oynarlar ve kalsitlerin mukavemetini arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Çok geniş aralıktaki malzemeler ve deneysel koşullar araştırılmıştır, ancak kalsit deformasyonunda suyun etkisi üzerine sınırlı sayıda araştırma yapılmıştır (Bresser, Olgaard ve Urai, 2005). Konsolidantlar sadece konsolidasyon etkinliği açısından değil, uygulanan altlıkla uyumluluk, sağlamlık, homojenlik, çözünme direnci ve korunacak yüzeye iyi bir şekilde yapışma gibi birçok şartı karşılamak zorundadır.

Mermer yüzeyine uygulanacak kaplamalar mermerin alt katmandaki pürüzlü yapısını mühürlememelidir. İnorganik konsolidantlar genellikle kararlı ve dayanıklı olmaları bakımından oldukça işlevseldirler. Doğal taşın korunması için kullanılacak inorganik kaplamalar temel olarak çözünürlüğü az olan tuzları içeren kaplamalardır. Bu tuzların karakteristik özelliği mermerin kalsitik yüzeyi üzerinde “epitaksiyal” olarak gelişebilmesi ve dolayısıyla mermer-tuz ara fazında süreklilik sağlayabilmesidir. Bu tuzların oluşumu, metal iyonların katılmasıyla patinanın korunması olanağını vermektedir. Mermer yüzey üzerinde oluşan tuzlar aşağıdakileri içermektedir (Kanellopoulou ve Koutsoukos, 2005):

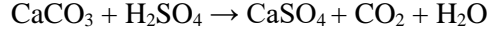
- Kalsiyum fosfat (düşük çözünürlük, kalsiyum karbonat ayrışmasını engelleyici)
- Kalsiyum difosfonat (engelleyicinin yavaş bırakılması)
- Kalsiyum oksalat (düşük pH’de pH korumasından bağımsız)

Mermer yapıtların çevresel bozulmasına yol açan temel kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

*Karbonatlaşma* – Hava bileşenlerinden biri olan karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), suda çözüldüğü zaman zayıf bir şekilde asidiktir. CO<sub>2</sub> içeren yağmurun yaklaşık 6 seviyesinde pH'ı vardır ve kalsiyum karbonatı suda çözünür kalsiyum bikarbonata dönüştürebilir. Kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir:



*Sülfasyon* – Mermerin temel bileşeni olan kalsiyum karbonat, aşağıdaki reaksiyona göre kalsiyum sülfat üreterek, sülfürik asitte (asit yağmurlarıyla taşınarak) kolaylıkla tepkimeye girer:



CaSO<sub>4</sub> suda CaCO<sub>3</sub>'dan bin kat daha çözünürdür, böylece yağmur tarafından kolaylıkla yıkanır. Malzemenin yapıt yüzeyinden uzaklaşması yapının karakteristiğini yok eder.

*Siyah-kabuk oluşumu* –Asit yağmurlarına bağlı olarak mermer yüzeyinde oluşan kalsiyum karbonat, nitrat ve kalsiyum sülfat kristalleri, önce yıkanır ve sonra suyun buharlaşmasıyla tekrar çökler ve yoğunlukla siyah kabuk partikülleri içerirler (Şekil 2) ["Environmental degradation of marble", 2019].



(a)

(b)

**Şekil 2. a)**Yüzeyde siyah kabuk oluşumu, **b)** Eserin yenileme ve temizlik işleminden sonraki hali.

Endüstrileşmenin başlangıcı ile kükürt dioksit ve azot oksitlerin havadaki yoğunluğu önemli derecede artmıştır. Bu kirlenici maddeler, yağmur suyu mevcudiyetinde sülfürik asit, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ve nitrik asit, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oluştururlar. Bu tepkimelerin hızları proton yoğunluğu ile ve dolayısıyla yağmurun pH seviyesi azaldıkça artmaktadır [Charola, 1987].

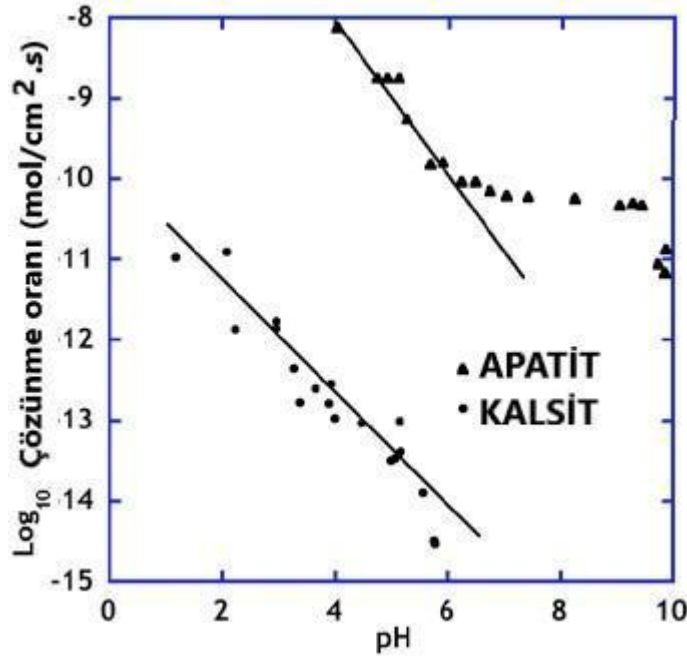
Son zamanlarda araştırmalar mermer yüzeyinin asitte aşınmasını azaltmak amacıyla kimyasal olarak değiştirilmesi için yollar bulmaya yönelmiştir. Yapılan çalışmalarda birincil amaç, altlık üzerinde porozite içermeyen, yoğun hidroksiapatit kaplamalar geliştirilmesi ve mermer üzerinde asitlere dayanıklı bir tabaka oluşturulmasıyla anıt ve heykeller ile günümüzde mermer kullanılarak inşa edilen yapıları çevresel bozulmalardan korumayı sağlamaktır.

Mermerin aşınmasını engellemek için çözüm, diamonyum hidrojen fosfat (DAP) solüsyonu ile mermer yüzeyini tepkimeye sokarak hidroksiapatit kaplama elde etmek olarak sunulmuştur, çünkü HA kalsitten 10.000 kez daha yavaş bir şekilde aşınmaktadır. DAP mermerdeki kalsitle reaksiyona girerek hidroksiapatit oluşturmaktadır (Kanellopoulou ve Koutsoukos, 2005; Sassoni, Franzoni, Scherer, ve Naidu, 2012). Apatit, diğer iyonlarla yer değiştirmeye olanak sağlayan bir yapıdadır. Apatit yapısında Ca, PO<sub>4</sub> veya OH gruplarıyla meydana gelen yer değiştirmeler, özellikler üzerinde değişimlere neden olur. Örneğin; hegzagonal simetride büyük bir değişim olmadan, latis parametresi, morfoloji, çözünürlük gibi özelliklerde değişime gözlenir (Yeşilay, 2006).



Hidroksiapatit insan dişi ve kemiğinin inorganik bileşenini meydana getiren mineraldir ve oldukça dayanıklıdır. Taşın görüntüsünü görünür bir şekilde değiştirmeyen kalın ve uyumlu bir kaplama elde etmede, başlangıç malzemelerinin konsantrasyonu, tepkime zamanı, pH, başlangıç malzemesi seçimi ve dışsal katyonik ve anyonik ilavelerin etkisi önemlidir. Ayrıca, oluşan öncü hidroksiapatit fazları ve değişik parametreler (özellikle zaman ve pH) hangi kalsiyum fosfat fazlarının oluşacağını etkiler (Sassoni, Scherer ve Naidu, 2011).

HA, fosfat ve hidroksil gruplarıyla yer değiştiren bazı karbonat grupları içerebilir, ancak çözünürlük ve ayrışma hızı yine de kalsitten çok daha azdır (Şekil 3). İlave edilen ürünler (amonyum karbonat, karbon dioksit ve su) uçucudur, dolayısıyla taşın üzerinde biriktirilen başka ekstra fazlar yoktur. Porozite miktarını azaltarak ve yoğunluğunu artırarak apatit film oluşumunun iyileşmesiyle maksimum verimlilikte koruyucu tabaka elde edilir. Sadece yaklaşık 10 µm HA kaplama, asidik ortamlarda onlarca yıllık koruma sağlama kapasitesine sahiptir (Naidu ve Scherer, 2012).



Şekil 3. Kalsit ve apatitin çözünme grafiği.

Biyomedikal alanında HA sentezinin geniş oranda incelemesi yapılmıştır, bunun için yüksek basınçlar ve sıcaklıklar içeren koşullar ve karmaşık teknikler kullanılmıştır. Hidroksiapatitin yaş kimyasal yöntemle sentezlenmesi ve ortam sıcaklığı ve basıncında toksik olmayan sulu başlangıç malzemelerin kullanılmasıyla kalsit üzerinde çözünürlüğü düşük, yoğun bir HA filmi eldesi sağlanabilir. Araştırmacılar, çalışma esnasında kullandıkları altlıkların aynı zamanda elde edilecek HA kaplama için kalsiyum kaynağı görevi yapacağını göz önünde bulundurmalıdır. Çünkü mermer yüzeyinin kalsiyum iyonlarını kaybetmesi hedeflenen amaçlarla ters düşecek bir durum olacaktır çünkü burada amaç altlığın giderilmesi değil korunmasıdır. Kalsiyum iyonlarının mermerden sürekli uzaklaşmasıyla, altlıktan film-çözültisi ara yüzeyine kalıcı kanallar açılacağı ve dolayısıyla kalıcı porozite oluşacağı öngörülmelidir. Bu çözünmeyi önlemek ve film yoğunluğunu artırmak amacıyla, yapılan çalışmalarda katyonik ve anyonik ilavelerin etkisi de araştırılmıştır.

### KONUyla İLGİLİ YAPILAN BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

Sassoni ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada Hidroksiapatitin karbonat taşları için konsolidant olarak kullanımı araştırılmıştır. HA oluşturmak için var olan birçok yöntemden, uygun şartlarda meydana gelen taştaki kalsitle diamonyum hidrojen fosfat arasındaki reaksiyon seçilmiştir. Uygulama yapılan numunelerde tane sınırlarında HA birikmesini takiben çatlakların azalması ve

porların dolmasının sonucu olarak dinamik elastik modülü ve çekme mukavemetinde önemli bir artış gözlenmiştir. Numunelerin sorptivitesi uygulanan tekniğe bağlı olarak % 26-44 oranında düşmüştür, böylece çevreyle olan su ve su buharı değişimi bloke edilmemiştir (Sassoni, Naidu ve Scherer, 2011). Diğer bir çalışmada ise kemik büyümesi taklit edilerek kalkerli taş kalsiyum ve fosfor ile işleme sokularak oda sıcaklığına mineralize edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar, üretilen kemik benzeri hidroksiapatitin, eklenen kalsiyum karbonatı ve yıpranmış taş blokları birbirine bağlayabildiğini ve bu konsolidasyon yönteminin, kalkerli taşların yüzey mukavemetini, basma mukavemetini ve hava şartlarına direncini artırabileceğini göstermiştir (Yang ve diğerleri, 2011).

Yang ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışmada, hava koşullarından dolayı yıpranmış kumtaşlarının apatit ile korunması üzerine çalışılmıştır. Kemik büyüme mekanizması temel alınarak, kalsiyum ve fosfor taşın yapısına sokulmuş ve oda sıcaklığında mineralize edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen numunelerin basma mukavemetleri ve aşınma dayanımlarında önemli ölçüde artış olduğu saptanmıştır (Yang, Liu ve Cheng, 2012).

Yaş kimyasal yöntem kullanarak, mermer üzerinde hidroksiapatit kaplama elde etmek için diamonyum hidrojen fosfat tuzunun mermerle, tek başına ve katyonik ve anyonik öncülerle reaksiyona sokulduğu çalışmada, Naidu ve Scherer (2014) çekirdeklenme oranı ve kaplamanın büyüme hızının katyonik ve anyonik öncü ilavelerle arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca kalsiyum ilavesi yapıda oluşan fazları da etkilemiştir. Çalışmada üretilen filmlerin büyümesi ve homojenliği, sırasıyla milimolar ve mikromolar miktarlardaki kalsiyum klorür ve amonyum karbonat öncülerinin ilavesiyle arttırılmıştır (Naidu ve Scherer, 2014).

Mermerin koruyucu hidroksiapatit ile kaplanmasında iyi bağlanan, çatlaksız bir tabaka elde etmek ve HA yerine metastabl, çözünür fazların oluşumunu önlemek için çeşitli parametreleri inceleyen Graziani ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, başlangıç çözeltisinin pH değerinin rolü ile organik ve inorganik ilavelerin etkisini araştırmışlardır. Özellikle etanolun kalsit yüzeyinde absorbe edildiği ve HA oluşumunu destekleyeceği rapor edilmiştir. Elde ettikleri sonuçları yaygın araştırılan amonyum oksalat uygulamalarıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, formülasyona az miktarda etanol eklenmesinin, işleme sokulan numunelerin asit direncini büyük ölçüde arttırdığını ve çatlak oluşumu olmadan yüzeyin daha iyi kaplandığını göstermektedir. Etanol katkılı DAP karışımlarının etkinliğinin, amonyum oksalat bazlı uygulamalarından çok daha yüksek olduğu bulunmuştur (Graziani, Sassoni, Franzoni ve Scherer, 2016).

Bir diğer çalışmada, Carrara mermeri üzerindeki hidroksiapatit (HA), kalsiyum oksalat ve kalsiyum tartarat kaplamaların asit direnci karşılaştırılmıştır. Kalsitin aşınma oranını ölçmek için çözeltinin pH'ölçülmüştür. Bu yaklaşım, pH'daki değişiklikten çıkarılan işlemem alınmamış edilmemiş kalsitin çözünme hızı literatürdeki verilerle karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Kalsiyum tartarat yüzeyde tam gelişmemiş ve çözünürlüğü yüksek olduğundan herhangi bir koruma sağlamamıştır. Kalsiyum oksalat yüzeye iyi tutunana ve kalsitle karşılaştırılabilir bir çözünürlüğe sahip olmasına rağmen kaplama görevi görmüştür. Hidroksiapatit 1M diamonyum hidrojen fosfat (DAP) nin sulu solüsyonundan milimolar  $\text{CaCl}_2$  (yayınmayı arttıran) ve  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (çatlamaya neden olan) ilavesi ile sentezlenmiştir. Çalışmada elde edilen en iyi hidroksiapatit kaplamada dahi gözenekler kalmıştır. Bununla birlikte bu kaplamalar kısa vadede kalsiyum oksalat kaplamalarla karşılaştırılabilir ve uzun vadede üstündür ve çözünme hızını yaklaşık % 40 oranında düşürmüştür (Naidu, Blair ve Scheres, 2016).

Xu ve Li (2017) kireçtaşının diamonyum hidrojen fosfat (DAP) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile tepkimeye sokulması sonucu oluşan hidroksiapatitin (HA) karbonat taşlarının konsolidasyonu ve korunmasındaki etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları deneylerde farklı konsantrasyonlarda CTAB kullanarak CTAB'ın HA'nın yapısını nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Hem BET hem de XRD analizi sonuçları sisteme CTAB ilave edilmesiyle, HA'nın kristallenme oranındaki küçük değişim ve yüzey alanının azalması dışında neredeyse hiç etkilenmediğini göstermiştir. CTAB ilave edilmiş DAP solüsyonu ile işlem yapılan örneklerde sertlik değeri bir miktar artmıştır. Çalışma süresince hazırlanan yüzey geliştirici 3 solüsyondan (DAP, CTAB/DAP, CTAB/DAP/TEOS-bazlı konsolidant) asit yağmuru direncini en çok CTAB/DAP/TEOS bazlı solüsyon arttırmıştır (Xu ve Li, 2017).



2018 yılında Sassoni ve arkadaşları, hidroksiapatitin kalsitten çok daha düşük bir çözünürlüğe ve daha düşük çözünme oranına sahip olduğunu, latis parametrelerinin ise çok benzer olduğunu, bu nedenle, mermerin üzerine iyi tutunana bir hidroksiapatit tabakasının oluşmasının atmosferik etkilere direnci arttırmasının beklendiğini söylemişlerdir. Bununla birlikte şimdiye kadar geliştirilen HAP kaplamaların mermer üzerinde koruma kabiliyeti üzerine elde edilen sonuçların teorik düşüncelerin önerdiği kadar iyi olmadığını dile getirmişlerdir. Bu, yapıda bulunan mikro çatlak ve porların asitin kaplamaya ulaşmasına neden olarak çözünmesini tetikleemesinden kaynaklanmaktadır. Mikroçatlaklar filmin kuruması esnasında gözeneklerde meydana gelen stres dolayısıyla oluşabilmektedir. Etanolün kalsiyum fosfat kaplamanın oluşumu üzerindeki etkisi ve etanol konsantrasyonunun, reaksiyon süresinin, pH ve DAP konsantrasyonunun yanı sıra kullanılan alkolün türünün, yüzey kaplamasının, mineralojik bileşimin ve kaplamada bulunan mikroçatlak ve porların etkilerini sistematik olarak araştırmışlardır. 0.1 M DAP ve 0.1 mM CaCl<sub>2</sub> içeren sulu bir çözeltiye hacimce % 10 etanol ilavesiyle mermerin çatlaksız ve gözeneksiz bir oktafsal fosfat (OCP) kaplamasıyla kaplanmasını sağlamışlardır. 0.1 M DAP ve 0.1 mM CaCl<sub>2</sub> çözeltisine hacimce % 10 izopropanol (etanol yerine) ilavesinin, çözeltideki PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının konsantrasyonunu eşit miktarda etanolden daha fazla arttırdığını bulmuşlardır. Buna bağlı olarak, ortaya çıkan CaP kaplama çok yoğun bir mikroyapı ve alt tabakaya iyi yapışma göstermiştir (Sassoni, Graziani, Franzoni and Scherer, 2018).

## SONUÇ

Dünya kültür mirasını oluşturan birçok yapının ana bileşeni olan doğal taşlar, çeşitli dış etkenlere maruz kaldığında zarar görmektedirler. Kalsitik doğal bir taş olan mermerin atmosferik etkiler dolayısıyla çözünmesi, anıt, heykel ve diğer kültür mirası eserlerin yapı malzemelerinin iklim şartları dolayısıyla aşınmasına neden olan önemli bir etkidir. Kalsitik maddelerin korunması için yeni yöntemler geliştirme yönünde birçok çalışma yapılmıştır. Anıtların bozulmasını azaltma ve engelleme çabaları hem inorganik, hem de organik ürünlerle yapılan uygulamalarla gerçekleştirilmiştir. Mermer üzerine yapılan yoğun hidroksiapatit kaplamalar taşın sağlamaştırılması ve asitte aşınmaktan korunması amacıyla sıklıkla çalışılmıştır. HA'nın hem kalsit hem de kalsiyum oksalattan çok daha yavaş bir çözünürlük ve aşınma hızı vardır. Dolayısıyla hidroksiapatit kaplamaların özelliklerinin iyileştirilmesi ve daha yoğun gözeneksiz kaplamaların üretilmesi için gerekli parametrelerin belirlenmesi adına yapılacak çalışmalar önem arz etmektedir.

## KAYNAKÇA

- Butler, T. J. and Likens G. E. Acid rain, pollution, <https://www.britannica.com/science/acid-rain/Effects-on-human-made-structures> (E.T. 22.01.2019)
- Charola, A. E. (1987). Acid rain effects on stone monuments. *Journal of Chemical Education*, 64(5): 436-437.
- Çetin, C., (1998). *Mermerlerin silikatlı solüsyonlar ile su geçirimsizliğinin sağlanması*. yayınlanmış yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Çetin, T. (2003). Türkiye mermer potansiyeli, üretimi ve ihracatı. *Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 23(3): 243-256.
- De Bresser, J.H.P., Olgaard, D.L. and Urai, J.L. (2005). Effect of water on the strength and microstructure of Carrara marble axially compressed at high temperature. *Journal of Structural Geology*, 27: 265–281.
- Environmental degradation of marble, (2019, 20 Ocak) Erişim adresi: <http://www.whatischemistry.unina.it/en/martmarmo.html>
- Graziani, G., Sassoni, E., Franzoni, E., Scherer, G.W. (2016). Hydroxyapatite coatings for marble protection: Optimization of calcite covering and acid resistance. *Applied Surface Science*, 368: 241-257.

- Güneş, A.N. (2005). *Türkiye'deki bazı mermerlerin mineraloji ve petrografik özelliklerine göre kesilebilme ve işlenebilme parametrelerinin matematiksel modellenmesi*. Yayınlanmış doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Gürü, M., Akyüz, Y. ve Akın, E. (2005). Mermer tozu/polyester kompozitlerde dolgu oranının mekanik özelliklere etkileri. *Politeknik Dergisi*, 8(3): 271-274.
- Köktürk, U. (1997). Endüstriyel Hammaddeler Kitabı, İzmir: D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 205, 259 s.
- Kanellopoulou, D. and Koutsoukos, P. (2005). Inorganic coatings for the protection of marble surfaces from deterioration. *CI&CEQ*, 11(4): 161-168.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri Çalışma Grubu Raporu, "Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri, Cilt – 3, Mermer", Yayın No: DPT : 2434 – öik: 491, Nisan 1996, 25 ocak 2019 tarihinde <https://docplayer.biz.tr/9853675-Cimento-hammaddeleri-ve-yapi-malzemeleri.html> adresinden erişildi.
- McGee, E. (1995). Acid rain and our nation's capital a guide to effects on buildings and monuments, p.8 <https://pubs.usgs.gov/gip/7000003/report.pdf> (E.T. 22.01.2019)
- Naidu, S. and Scherer, G. W. (2012). Development of hydroxyapatite films to reduce the dissolution rate of marble, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Proceeding Book, 48-54.
- Naidu, S., Blair, J. and Scherer, G. W. (2016). Acid-resistant coatings on marble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99(10): 3421–3428.
- Naidu, S. and Scherer G.W. (2014). Nucleation, growth and evolution of calcium phosphate films on calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 435: 128–137.
- Önem, Y. (1997). *Sanayi madenleri kitabı*, Ankara: Kozan Ofset Matbaacılık San. ve Tic.Ltd.Şti., 368
- Öztekin, L. (2007). *Mermerlerde uygulanan kimyasallar, Epoksi ve Poliester uygulanmış Mermerlerde Çekme ve Eğilme Dayanım-Sıcaklık İlişkisi*. Yayınlanmış yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 80 s., İstanbul.
- Sassoni, E., G., Naidu, S. and Scherer, G.W. (2011). *Preliminary results of the use of hydroxyapatite as a consolidant for carbonate stones*. Paper WW4.5, Materials Research Society Symposium WW, Materials Issues in Art and Archaeology IX, November 29 - December 2, 2010, Boston, MRS Online Proceedings Library, 1319.
- Sassoni, E., Franzoni, E., W. Scherer, G. and Naidu, S. (2012). *Consolidation of a porous limestone by means of a new treatment based on hydroxyapatite*. 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Proceeding Book, 38-47.
- Sassoni, E., Graziani, G., Franzoni and Scherer, G.W. (2018). *Calcium phosphate coatings for marble conservation: Influence of ethanol and isopropanol addition to the precipitation medium on the coating microstructure and performance*. *Corrosion Science*, 136, 255-267.
- Sassoni, E., Naidu, S. and W. Scherer, G. (2011). The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate Stones. *Journal of Cultural Heritage*, 12: 346–355.

- Yang, F., Zhang, B., YLiu, Y., Wei, G., Zhang, H., Chen, W. and Xu, Z. (2011). *Biomimic conservation of weathered calcareous stones by apatite*. Cite this: *New J. Chem.*, 2011, 35, 887–892.
- Yang, W. F., Liu Y. and Cheng, Z. Y. (2012). Conservation of weathered historic sandstone with biomimetic apatite. *Chinese Science Bulletin*, 57: 2171-2176.
- Sarışık, G., Sarışık, A. ve Şentürk, A. (2005). *Mermer Mozaik Teknikleri ve Uygulama Alanları*. 1. Burdur Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 875-888.
- Schobert, H. H. (2002). *Energy and society: An introduction*. CRC Press, 624 sayfa, s. 443.
- Şentürk, A., Gündüz, L., Tosun, Y. ve Sarışık, A. (1996). *Mermer teknolojisi kitabı*, Isparta: S.D.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, 242 s.
- Yeşilay, S. (2006). *Sentetik Hidroksiapatit Esaslı Kemik Porseleni Bünyelerin Geliştirilmesi*. Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Xu, F. and Li, D. (2017). The use of CTAB as an addition of DAP for improvement resisting acid rain on limestone. *Applied Surface Science*, 422: 1059–1066.