



The investigation of the water repellent chemical influence on salt crystallization in high porous building stones

Mustafa Yavuz Çelik^{1*} , Ramazan Tıgılı² 

¹Afyon Kocatepe University, Afyon Vocational School, 03200, Afyonkarahisar, Turkey

²Ahatlı Mah. 3156. Sokak No: 45 2/5, 07090 Kepez, Antalya, Turkey

Highlights:

- Porously building stone
- Changes due to salt crystallization
- Surface protection chemicals

Keywords:

- Building stone
- Salt crystallization
- Water repellent
- Porosity
- Andesite

Article Info:

Research Article
Received: 26.07.2017
Accepted: 02.11.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416513

Acknowledgement:

Correspondence:

Author: Mustafa Yavuz Çelik
e-mail: mycelik@aku.edu.tr
phone: : +90 272 246 33 18

Graphical/Tabular Abstract

One of the main factors which cause the decaying of the structures is the existent water in natural stones which are used in constructions. After the effect of water damage, the most decomposition occurs by salt crystallization. Soluble salts are transported to the capillary cavities along with water and crystallize. In this study, salt crystallization experiments with sodium sulphate and sodium chloride solutions were conducted to examine the resistance of the tested tuff and andesite samples to the salts.

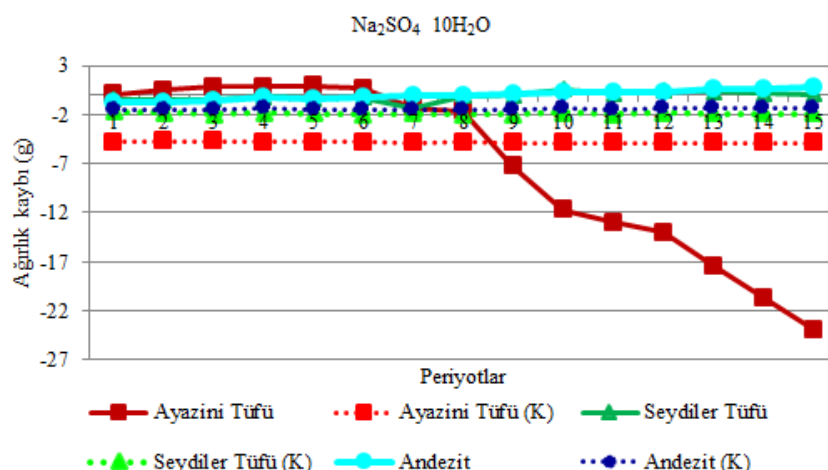


Figure A. In the salt crystallization experiment of tuff and andesite, the (sodium sulphate) normal and water repellent chemical applied samples, the mass change graph (Dotted lines are samples coated with water repellent chemicals)

Purpose: In this research, water repellent chemical influence on salt crystallization in high porously andesite and tuffs were investigated.

Theory and Methods: Main technical values and parameters such as mineralogical-petrographic (polarize microscope, XRD and SEM), chemical (XRF) and mechanical-physical properties were studied. Moreover, this study also included pore size distribution of the tested building stones. In the second step, their durability was investigated by means of salt crystallization test according to TS EN 12370. Finally, the structural changes of building stones after salt crystallization tests were investigated by SEM observations and ultrasonic wave measurements, while strength properties were determined by uniaxial compressive strength test.

Results: With the application of water repellent chemicals, it has been found that the ultrasound wave velocities increase by more than 60%. It was found that water-repellent chemical-treated samples were less affected than the destructive effect of salt crystallization compared to non-chemical-treated samples.

Conclusion: According to the results of this study, salt crystallization will not be a problem for deterioration of andesite which will be used in new buildings or restoration projects. But Ayazini tuff was not durable in the environments of containing salt solution.



Afyon yöresindeki yüksek gözenekli yapı taşlarında su itici kimyasal kullanılmasının tuz kristalleşmesine etkisinin araştırılması

Mustafa Yavuz Çelik^{1*}, Ramazan Tıǧlı²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon Meslek Yüksek Okulu, Doğal Yapıtaşları Teknolojisi Programı, ANS Kampüsü, 03100, Afyonkarahisar, Türkiye
²Ahatlı Mah. 3156. Sokak No: 45 2/5, 07090 Kepez, Antalya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Gözenekli yapı taşları
- Tuz kristalleşmesi nedeniyle meydana gelen değişiklikler
- Yüzey koruyucu kimyasal maddeler

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 26.07.2017
Kabul: 02.11.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416513

Anahtar Kelimeler:

Yapı taşları,
tuz kristalizasyonu,
su itici kimyasal,
gözeneklilik,
andezit, ağırlık kaybı

ÖZET

Doğal taşlarda meydana gelen tahribatların en önemli sebeplerinden birisi sudur. Suyun tahribat etkisinden sonra en fazla ayrışma, tuz kristalleşmesi yoluyla gerçekleşmektedir. Çözünabilir tuzlar, sularla beraber kılcal boşluklara taşınır ve kristalleşir. Tuz kristalleşmesinin önlenemediği durumlarda kimyasal maddelerle yüzey koruma uygulaması yapılmaktadır. Doğal yapı taşlarına, çevresel etkilere karşı dayanımlarının belirlenmesi amacıyla laboratuvar ortamında değişik hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri yapılmaktadır. Bu çalışmada sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltileriyle tuz kristalleştirme deneyleri yapılarak, test edilen tüf ve andezit örneklerinin tuzlara karşı gösterdikleri direnç incelenmiştir. 15 periyot tuz kristalleştirme deneyleri sonrasında, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin ultrases dalga hızı, tek eksenli basınç dayanımları ve ağırlık değişimleri incelenmiştir. Su itici kimyasalların uygulanması ile ultrases dalga hızlarının yaklaşık %60'ın üzerinde arttığı bulunmuştur. Su itici kimyasal sürülen örneklerin, kimyasal sürülmeyen örneklere göre tuz kristalleşmesinin yıkıcı etkisinden daha az etkilendikleri tespit edilmiştir.

The investigation of the water repellent chemical influence on salt crystallization in high porous building stones

H I G H L I G H T S

- Porously building stone
- Changes due to salt crystallization
- Surface protection chemicals

Article Info

Research Article
Received: 26.07.2017
Accepted: 02.11.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416513

Keywords:

Building stone,
salt crystallization,
water repellent,
porosity,
andesite, weight loss

ABSTRACT

One of the main factors which cause the decaying of the structures is the existent water in natural stones which are used in constructions. After the effect of water damage, the most decomposition occurs by salt crystallization. Soluble salts are transported to the capillary cavities along with water and crystallize. In situations where salt crystallization cannot be prevented, surface treatment with chemical substances is applied. Different accelerated aging tests are carried out in the laboratory to determine the resistance against natural building stones and environmental effects. In this study, salt crystallization experiments with sodium sulphate and sodium chloride solutions were conducted to examine the resistance of the tested tuff and andesite samples to the salts. Ultrasonic wave velocity, uniaxial compressive strengths and weight changes of the water-repellent chemical untreated and treated samples were investigated after 15 period salt crystallization experiments. With the application of water repellent chemicals, it has been found that the ultrasound wave velocities increase by more than 60%. It was found that water-repellent chemical-treated samples were less affected than the destructive effect of salt crystallization compared to non-chemical-treated samples.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: mycelik@aku.edu.tr, ramazant90@hotmail.com / Tel: +90 272 246 3318

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Uygarlığın beşiği olarak tanımlanan Anadolu, tarihin her döneminden kalma çok sayıda tarihi esere ev sahipliği yapmaktadır. Bu kalıntıların büyük bir çoğunluğunu taş yapılarıdır. Doğal taşlar sağlam ve dayanıklı olmasının yanı sıra yöresel mimaride değişik şekillerde işlenerek taş işçiliğinin olağanüstü örneklerini oluştururlar. Tarihi ve kültürel belge özelliği taşıyan bu yapılar, çevresel faktörlerin etkisiyle ciddi hasarlara uğratılmaktadır. Uzun süre atmosfer etkisine maruz kalan doğal taşlar, yapısal ve dokusal özelliklerine bağlı olarak, mevcut fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybedebilmektedirler. Ayrışma, aşınma, bozunma, bozulma veya erozyon gibi değişik terimlerle tanımlanan bu süreç, zamanla çatlak oluşumu, ufalanma, dökülme ve parçalanma oluşuncaya kadar devam etmektedir.

Doğal taşlardaki bozulma kayaç türüne, çevresel koşullara, insan ve bitkisel organizmaların etkilerine göre farklı olur. Doğal taşların kullanıldığı yerde ayrışmasına etken olan faaliyetlerin başında çevresel koşullar gelmektedir. Doğal taşlarda meydana gelen tahribatların en önemli sebeplerinden birisi de sudur. Yüksek gözenekli yapı taşlarının bünyesine “emme” veya “absorpsiyon” yoluyla giren su gerek sıvı gerekse katı fazda tahribata yol açmaktadır [1]. Suyun yapı malzemesi içerisine girmesinde gözenek çapı ve dağılımı rol oynar. Gözeneklere giren su iklimsel farklılıklara göre sıcaklığın sıfırın altına düştüğünde buza dönüşür. Eğer buz kristalleri küçük ise herhangi bir basınç ve gerilme oluşmayacağı için büyük boşluklar içeren taşlarda, buzun hacim genişlemesinden dolayı çatlak oluşmaz. Ancak, küçük çaplı gözenekler (0.1-1µm), çapına göre daha büyük buz kristalleri ile dolmaktadır. Bu durumda defalarca tekrarlanan donma-çözülme etkisiyle gözenek etrafında mikro çatlaklar yoluyla fiziksel bir ayrışma başlamaktadır [2]. Suyun ikinci tahribatı ayrışma olup tuz kristalleri yoluyla gerçekleşir. Şöyle ki, çözünebilir tuzlar, sularla beraber kılcal boşluklara taşınır; buharlaşma yoluyla kristalleşen tuzlar, boşluklar içinde oluşurken kılcal boşluklar tuzlu suları besleyerek tuz kristallerinin büyümesini sağlar. Bu nedenle, bol miktarda kılcal gözenekleri olan bir yapı taşının hasar görme ihtimali, büyük gözenekleri olanlara göre daha yüksek olmaktadır [2]. Kireçtaşı, traverten, kumtaşı gibi çeşitli doğal yapı taşlarının tuz kristalleşmesine dirençlerini konu alan birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Bunlarda genellikle sodyum sülfat çözeltilerinin kullanıldığı görülür. Angeli vd. [3] ve Ca’rdenes vd. [4], donma-çözülme ve sıcaklığın tuz kristalleşmesine etkisini incelemiştir. Vázquez vd. [5], duvarlardaki tuz kristalleşme hasarını SEM-EDX yöntemiyle incelemiştir. Pözl vd. [6], volkanik kökenli olan tüf ve andezit gibi kayaçların tuz kristalleşmesine dirençlerini inceleyen araştırmalar yapmışlardır. Lubelli vd. [7], tuz kristalleşme deneyi standardının iyileştirilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Benavente vd. [8], tuz kristallendirme ve donma-çözülme etkisinin traverten ve karbonatlı kayaçların petrofiziksel ve dayanıklılık özelliklerine etkisini incelemiştir ve söz konusu kayaçların

bu etkilere karşı dayanıklı olduğunu bildirmişlerdir. Vázquez vd. [9], farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda sodyum sülfat damlacıklarının buharlaşmasını kızılötesi termografi (IRT) kullanılarak incelenmişlerdir. Sarıcı vd. [10], yaygın olarak kullanılan yapay mermerleri, tuz kristallendirme testine tabi tutmuşlardır. Deneysel sonuçlara göre, tuz kristalleşmesinin ağırlık, gözeneklilik, birim ağırlık ve renk-parlaklık değerlerinde değişikliklere yol açtığını belirtmişlerdir. Menéndez [11], sodyum klorür veya sodyum sülfat gibi tek tuzlar ve farklı tuzların kombinasyonları için tuz yıpranmasına ait değişiklikler için karşılaştırmalar yapmışlardır. Farklı tuzların bir kombinasyonu kullanıldığında, ayrışmanın tek bir tuz kullanmaya kıyasla daha fazla hasar meydana getireceğini ifade etmişlerdir.

Bunlara ilave olarak Benavente vd. [12], on sekiz değişik gözenekli kumtaşlarının tuz kristalleşme deneyi sonrası örneklerin geçirimsizlik, gözeneklilik ve dayanım parametrelerindeki değişimleri, Alves vd. [13], kireçtaşı ve travertenin, tuz kristalleşmesine karşı duraylılıklarını araştırmışlardır. Barbera vd. [14], kireçtaşlarında tuz kristalleşmesi sırasındaki ultrases hız değişimlerini incelemiştir. Ghobadi ve Babazadeh [15], bu konuyu biraz daha ileri götürerek dokuz adet kumtaşını tuz kristalleşmesi de dahil olmak üzere çeşitli yaşlandırma deneylerine tabi tutarak ultrases dalga hızı, ağırlık kaybı ve tek eksenli basınç dayanımı değişimlerini incelemiştir. Hepsinde elde edilen sonuç kayaçlardaki az veya çok bozulma olduğudur. Volkanik kökenli olan kayaçların tuz kristalleşmesine dirençlerini inceleyen araştırmalar da bulunmaktadır. Ünal vd. [16], farklı cins doğal yapı taşlarındaki tuz kristalleşmesine bağlı ayrışmaları ultrasonik hız ölçümleri ve ağırlık kaybı hesaplaması ile belirlemeye çalışmışlar, andezitin en az, Limra ve Altnekin traverteninin en fazla ayrıştığını belirlemiştir. Zedef vd. [17], Konya yöresinde tarihi yapılarda kullanılan dasit, andezit ve tüflerin tuz kristalleşmesine dirençlerini kuru ağırlık kayıplarıyla bulmaya çalışmışlardır. Deneyler sonucunda en dayanıklı kayacın dasit olduğunu gözlenmiştir. Aynı şekilde Ünal ve Gündoğdu [18], yapı malzemesi olarak kullanılan 6 farklı tüfün tuz kristalleşmesine karşı dirençlerini kuru ağırlık kaybı ve ultrasonik hız ölçümleri yapılarak belirlemeye çalışmışlardır. López-Doncel vd. [19]’de, örnek sayısı artırılarak, on yedi farklı tüf örneğinde tuz kristalleşmesi ile ayrışma ve gözenek miktarındaki değişimleri incelenmektedir. Sonuçlar tüflerin dayanımlarının tuz kristalleşmesinden önemli derecede etkilendiğini göstermektedir.

Tarihi yapılarda kullanılan doğal taşların konservasyonu amacıyla, su itici ve koruyucu kimyasal maddeleri kullanımı konusunda da çokça çalışma bulunmaktadır. Bunlardan, Ioannou ve Hoff [20], sodyum metilsilikon ile kaplanmış örneklerin tuz kristalleşmesine direncini, Ziyaettin ve Tanaçan [21], Kıbrıs’ta yapı taşı olarak kullanılan kumtaşlarının kimyasal maddeler ile kaplandıktan sonra tuz kristalleşmesi deneyi uygulanmış örneklerde yoğunluk, ultrases hızı ve dayanım özelliklerini incelemiştir.

Licchelli vd. [22], flor bileşimli su itici madde ile kaplanmış çok fazla gözenekli kireçtaşında su buharı geçirgenliği ve kılcal su emme özelliklerini, Karapanagiotis vd. [23], modifiye edilmiş silika ile kaplanmış değişik yapı taşlarını su buharı geçirgenliği ve kılcal su emme özelliklerini incelemiştir. Salazar-Hernández vd. [24], yüzeyine kimyasal sürülmemiş tüflerle, çeşitli kimyasal maddelerle (tetraetil ortosilikat (TEOS), kolloidal silika ve hidrokسيل-polidimetilsiloksan (PDMS-OH)) yüzeyleri kaplanmış tüflerin tuz kristalleşmesine dirençlerini karşılaştırmışlardır.

Doğal taşlarda oluşan tahribat nedenlerinin bilinmesi, tarihi yapı ve eserin koruma ve onarımının yapılabilmesi açısından çok önemlidir. Doğal taşlarda tahribata yol açan unsurların, yüzeyden içeriye infiltre olan çözünmüş tuz içeren sular olduğunun belirlenmesi ve bunların başka yollarla önlenemediği durumlarda kimyasal maddelerle yüzey koruma uygulaması yapılmaktadır. Bu çalışmada Afyonkarahisar yöresinde halen hem yapı taşı hem restorasyon malzemesi olarak kullanılan, günümüze kadar gelen birçok tarihi yapıda yer alan tüfler ve andezitler ele alınmıştır. Çok geniş alanlara dağılmış ve büyük rezervleri olan bu kayaçların daha uzun yıllara yapı malzemesi olarak değerlendirileceği açıktır. Bunların fiziko-mekanik, kimyasal, mineralojik-petrografik ve gözenek özelliklerinin ortaya konulması, karakterizasyonlarının yapılması lazımdır. Çalışmanın amacı bu doğal kaynakların daha uygun şartlarda değerlendirilmesi için mühendislik özelliklerinin belirlenmesidir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

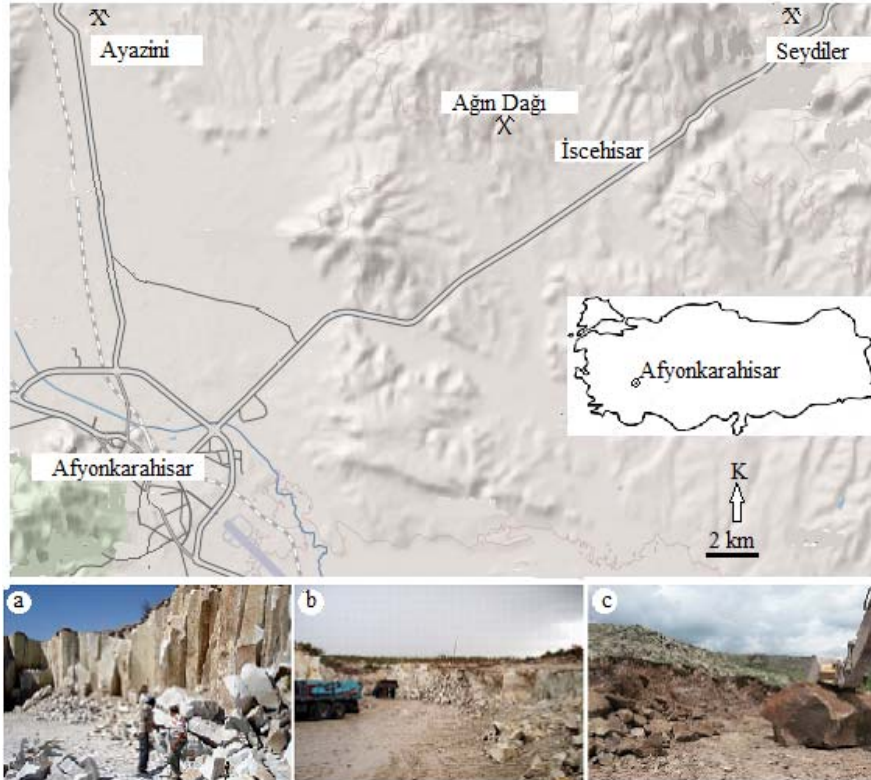
2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada kullanılan tüf ve andezit örnekleri Afyonkarahisar civarındaki ocaklardan temin edilmiştir. Söz konusu ocaklar aktif olup üretilen andezit ve tüfler, bölgede yapıtaşı olarak kullanılmaktadır. Andezit örnekleri, İscehisar kuzeyinde yer alan Ağın dağı andezit ocaklarından, tüf örnekleri Afyonkarahisar-Ankara karayolu üzerinde bulunan Seydiler köyü ve Afyonkarahisar-Eskişehir karayolu civarında bulunan Ayazini yöresindeki ocaklardan temin edilmiştir (Şekil 1).

Tuz kristalleşme deneylerinde sodyum sülfat çözeltisi için Acros marka sodyum sülfat dekahidrat ve sodyum klorür çözeltisi için Çankırı kaya tuzu kullanılmıştır. TS EN 12370 [25] standardına göre hazırlanan çözelti %14'lük olup, 100 g çözeltide 14 g tuz, 86 g saf su kullanılmıştır. Fiziko mekanik deneylerde kullanılmak üzere 70x70x70 mm, tuz kristalleşme deneylerinde de 50x50x50 cm kübik şekilli yeterli sayıda yapı taşı örnekleri hazırlanmıştır. Çalışmada koruyucu olarak ticari Stonefix S-3 solvent esaslı silan grubu su itici kimyasal kullanılmıştır (Şekil 2).

2.2. Yöntem (Method)

İncelenen doğal yapı taşı örneklerine malzeme karakterizasyonu için bir dizi test ve analizler yapılmıştır.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan andezit ve tüf örneklerinin alındığı ocakların lokasyon haritası ve ocakların görünümü (Location map of the andesite and tuffs used in the experiments and view of the quarries)



Şekil 2. Deneylerde kullanılan materyaller: yapı taşı örnekleri tüf ve andezit a) sodyum sülfat b) su itici kimyasal c) ve tuz kristalleştirme deneyi çözelti tankları

(Materials of used in the experiments: building stones tuff and andesite (a) sodium sulphate (b) water repellent (c) and salt crystallization test solution

Örneklere kimyasal analiz uygulanarak bileşimleri belirlenmiştir. Ayrıca mineralojik-petrografik özellikleri belirlemek amacıyla polarizan mikroskop, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği bölümü Doğaltaş Analiz Laboratuvarında bulunan Rigaku/ZSX Primus II marka XRF cihazında yapılmıştır. Petrografik incelemeler Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA)'da yapılmış, ayrıca tane boyu, doku ve mineralojik bileşim açısından da incelenmiştir. XRD analizleri Çanakkale Seramik laboratuvarlarında Panalytical X-pert MRD (X-celerator dedektör) cihazı ile yapılmıştır. Örneklerin tuz kristalizasyonu deneyleri sonrası numuneler karbonla kaplanmış ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430 VP model SEM cihazı ile incelemeleri yapılarak resimleri çekilmiştir.

Yapı taşlarının yoğunluk, su emme, gözeneklilik, ultrases geçiş hızı ve basınç dayanımı gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TS EN standartlarına göre fiziksel ve mekanik test/deneyler yapılmıştır (Tablo 1). Bu deneyler, Tablo 1'de belirtilen TS EN standartlarına göre yapılmıştır. Deneylerde 6'şar adet 70x70x70 mm boyutlarında örnekler kullanılmıştır. Tuz kristalleşmesi deneyi sonrası fiziksel değişimlerin belirlenmesi için ultrases geçiş hızı ölçümleri, TS EN 14579 [28] standardına uygun olarak, Afyon Kocatepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan, Proceq Pundit Lab marka ultrases test cihazında 54 kHz ile P-dalgası ölçülmüştür. Deneyde kullanılan doğal yapı taşlarının su emme özelliklerine etki eden en önemli bileşenlerden birisi de gözenek çapı ve dağılımıdır. Bu amaçla yapı taşı örneklerinin gözenek dağılımları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) cıvalı

porozimetre Micromeritics Auto Pore IV 9500 cihazında belirlenmiştir. Porozite çapı ve dağılımları 480,00 erg/cm² vakum altında 140 °C kontak açısı deney şartlarında ölçülmüştür.

Tablo 1. Fiziko mekanik testlerde kullanılan ilgili standartlar

(Related standards for physico-mechanical tests)

Testler	İlgili standart
Yoğunluk (kg/m ³)	TS EN 1936 [26]
Ağırlıkça Su Emme (%)	TS EN 13755 [27]
Gözeneklilik (%)	TS EN 1936 [26]
Ultrasonik Dalga Hızı (km/s)	TS EN 14579 [28]
Basınç Dayanımı (MPa)	TS EN 1926 [29]
Tuz Kristal. Direnç (%)	TS EN 12370 [25]

2.2.1. Tuz kristalleşmesine direncin tayini deneyleri (Experiments of resistance to salt crystallization)

Tüf ve andezitlerin tuzlu çözeltilerle yaşlandırma deneyleri TS EN 12370 [25] standardına göre yapılmıştır. Deneylerde %14 lük sodyum sülfat dekahidrat ve sodyum klorür çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltinin yoğunluğu kullanımdan önce kontrol edilmiş ve çözelti her periyot için yeniden hazırlanmış olup, örnekler önceden hazırlanmış bir kap içerisinde birbirleri arasında en az 10 mm ve kapla aralarında en az 20 mm olacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 2). Numuneler, ıslatmak için 20 ± 0,5 °C da 2 saat çözelti içerisinde bırakılmıştır. Bekleme süresi sonrası numuneler çözüldüğü ortamdan alınmış ve etüvde kurutulmuştur. Etüv, kurutulmanın ilk anlarında yüksek bağıl nemlilik sağlayacak şekilde ve numunelerin sıcaklığını 10 saatten az 15 saatten fazla olmayan bir süre içerisinde 105 ± 5 °C'a yükseltecek şekilde düzenlenmiştir. Numuneler en az 16 saat etüvde

birakılmış ve yeniden soğuk sodyum sülfat çözeltisine daldırılmadan önce $2,0 \pm 0,5$ saat oda sıcaklığına soğutulmuştur. İşlem numunenin dağılma parçalanma gibi durumları hariç 15 kez tekrar edilmiştir. Deney sonunda kütle kayıpları Eş. 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta M = (M_f - M_{d1}) / M_d \times 100 \quad (1)$$

Burada;

ΔM : Deney öncesi ve sonrası kütlelerdeki bağlı fark (kütle kaybı veya kütle artışı); %

M_f : On beşinci işlemde sonra etiketle birlikte kuru deney numunesinin kütlesi; g

M_{d1} : Birinci işlemde önce etiketle birlikte kuru deney numunesinin kütlesi; g

M_d : Kuru deney numunesinin kütlesi; g

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Kimyasal Analiz (Chemical Analysis)

Doğal yapı taşı olarak kullanılan ve bu çalışma kapsamında incelenen tuf ve andezitin kimyasal analiz sonuçları, ana element oksit içerikleri Tablo 2’de verilmiştir. Her üç yapı taşının da en büyük bileşeni SiO_2 olup Andezitte %58,3, Ayazini ve Seydiler tuflerinde ise %72,30 ve 73,50 olarak belirlenmiştir. İkinci en büyük bileşen Al_2O_3 dür. Le Bas vd.

[30] diyagramına göre her iki tuf de riyolit, andezitler ise traki-andezitik bileşimli olarak görünmektedir (Şekil 3).

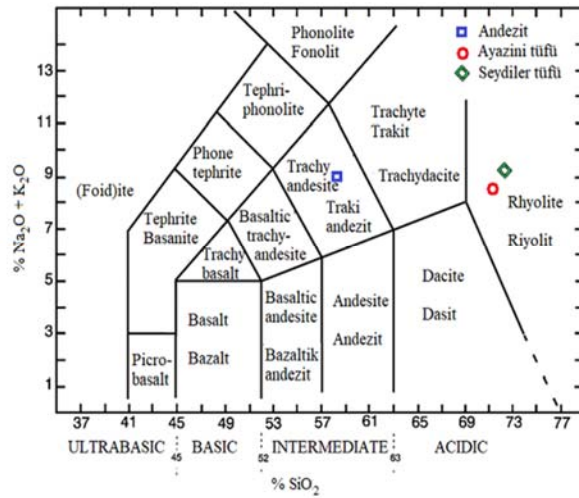
Tablo 2. Tuf ve andezitin kimyasal analizleri
(Chemical composition of the andesite and tuffs)

Kimyasal bileşim (%)	Andezit	Ayazini tufu	Seydiler tufu
SiO_2	58,3	72,30	73,50
Al_2O_3	15,80	13,60	14,70
Fe_2O_3	4,96	1,43	0,52
MgO	2,73	0,12	0,11
CaO	4,79	1,02	0,85
Na_2O	3,02	2,29	3,78
K_2O	7,00	6,24	5,70
TiO_2	1,12	0,11	0,06
LOI	0,93	2,84	0,78
Toplam	98,65	99,95	100,00

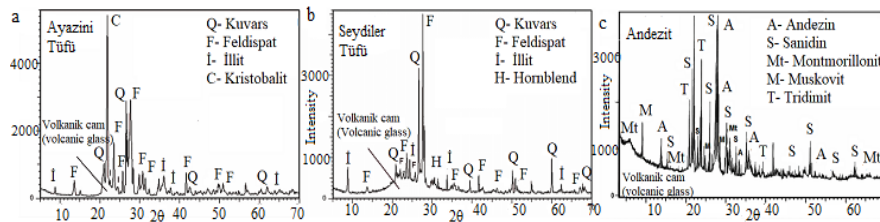
3.2. Petrografik ve Mineralojik Analizler (Petrography and mineralogy)

3.2.1. Polarizan mikroskop analizi (Polarizing optical microscope analysis)

Yapı taşlarının mineralojik bileşimlerinin ve dokusal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Polarizan mikroskop altında incelemeler yapılmıştır (Şekil 4). Ayazini ve Seydiler



Şekil 3. Deneylerde kullanılan tuf ve andezitin toplam alkali içeriğine karşı silis Le Bas vd. [30] diyagramında sınıflandırılması (Total alkali vs. silica classification diagram for the andesites and tuffs)



Şekil 4. Tuf ve andezitin XRD grafiğinde tespit edilen mineral piklerinin görünümü [31]
(XRD analyses of andesites and tuffs. Ayazini tuff (a) Seydiler tuff (b) Andezite (c))

tüflerinin ince kesit incelemeleri bunların vitrofirik, porfirik ve vesiküler dokulu olduklarını göstermektedir. Ayazini tuf örneklerinde volkan camı (pomza) parçaları yanı sıra değişen oranlarda kuvars, feldispat ve hornblend mineralleri gözlenmiştir. Feldispatlar genellikle plajiyoklaz kristalleri halindedir. Plajiyoklaz minerallerinde Carlsbad ve polisentetik ikizlenmeler karakteristiktir. Vitrik bileşenler cam kıymıkları ve pomza parçaları şeklindedir. Tüflerde yer yer volkan camından oluşan matris içerisinde düzensiz dağılmış fenokristaller bulunur. İlâveten değişik boyutlarda boşluklar da gözlenmiştir. Andezitlerin matris yapısı camsı ve mikrolitler halinde ince taneli plajiyoklazlardan oluşmuştur. Matris içerisinde değişik boyutlarda fenokristal olarak hornblend ve piroksen mineralleri bulunur. Matriste akma dokusu belirgindir. Fenokristal olarak gözlenen piroksen minerallerinde kırık ve çatlaklar yaygındır. Gözenek bu örneklerde de bulunmaktadır. Hornblendlerde yer yer ayrışma izleri görülür. Kayaçlarda gözlenen pembemsi-kırmızımsı rengin hornblend gibi mafik minerallerin alterasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2.2. XRD analizi (X-ray diffraction analysis)

İncelenen tuf ve andezit örneklerinin mineralojik bileşimlerinin tespit edilmesi amacıyla yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. XRD analizi tüflerde kuvars, feldispat, illit, hornblend ve kristobalit minerallerinin varlığını ortaya koyar. Andezitlerde feldispat (andezin, sanidin), montmorillonit, muskovit ve tridimit mineralleri

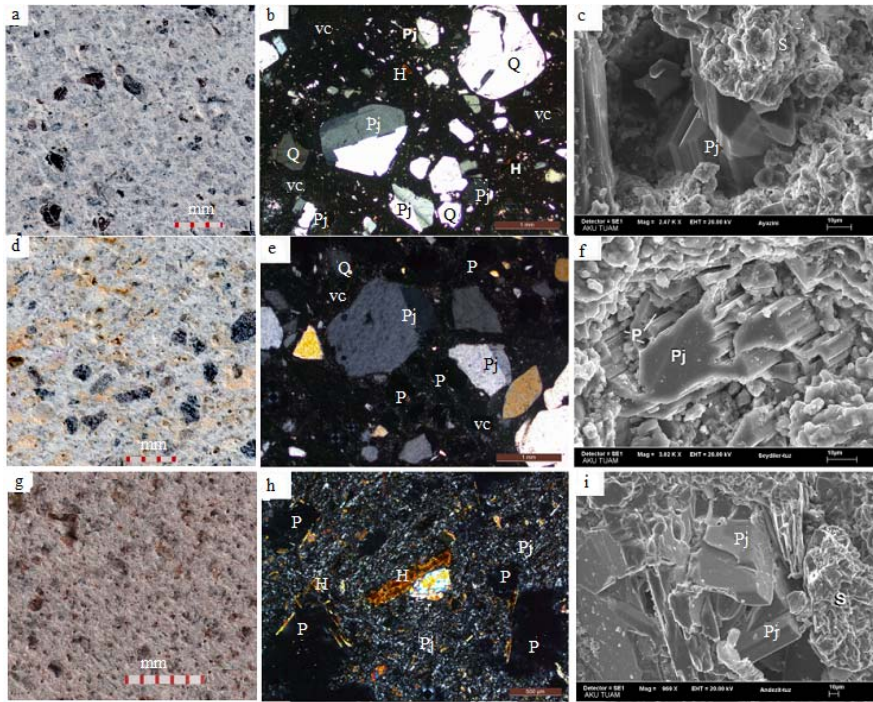
tespit edilmiştir. Montmorillonit ve illit gibi kil minerallerinin varlığı volkanik cam bileşenlerin ve feldispatların yer yer bozduğunu göstermektedir. Söz konusu bozuma sonrası oluşan kil minerallerinin varlığı SEM analizleri ile de örtüşmektedir. XRD grafiğinde Andezitlerde $2\theta=0^\circ$ itibaren zeminin yükselmesi amorf malzeme (volkanik cam) varlığını desteklemektedir.

3.2.3. SEM analizi (SEM analysis)

İncelenen yapı taşlarında polarizen mikroskopta belirlenemeyen kil minerallerinin varlığı SEM analizinde gözlemlenmiştir. Özellikle feldispat mineralleri üzerinde ayrışmadan dolayı smektit minerallerinin geliştiği belirlenmiştir. Her üç örnekte de değişik boyutlarda gözeneklerin olduğu görülmüştür (Şekil 5).

3.3. Gözenek Boyutu Dağılımı (Pore-size distribution)

Gözenekler, Klopfer [32] tarafından boyutlarına göre: mikro gözenek ($<0,1 \mu\text{m}$), mezo gözenek (kılcal gözeneklilik) ($0,1 \mu\text{m}-1 \text{mm}$) ve makro gözenek ($>1 \text{mm}$) şeklinde sınıflandırılmıştır. Kılcal su emmenin, pratik olarak çapları $0,1 \mu\text{m}$ ve 1mm arasındaki gözeneklerle ilişkili olduğu bilinmektedir. Kayaçların gözenek boyutları küçüldükçe kılcal su emme özelliği de artmaktadır. Makro gözenekler ise çapı 1mm 'den daha büyük olup kılcal su emmeden ziyade, malzeme içindeki suyun hareket etmesini sağlarlar [33]. İncelemelerde kullanılan tüfler ve andezitin cıvalı porozimetre yöntemiyle ölçülen gözenek boyut dağılımı



Şekil 5. Tüfler ve andezitin makroskopik görünüşleri (a d g) polarizan mikroskopta ince kesit görünüşleri (a c): Çift nikol (b e h): ve SEM mikro fotoları (c f i). (H: hornblende (H) plagioclase (Pj) quartz (Q) biotite (B) smectite (S) volcanic glass (vc) porosity (P)) (SEM photo-micrograph of andesite and tuffs (a d g) hornblende (H) plagioclase (Pj) quartz (Q) biotite (B) smectite (S) volcanic glass (vc) porosity (P)) [31]

(SEM photo-micrograph of andesite and tuffs (a d g) hornblende (H) plagioclase (Pj) quartz (Q) biotite (B) smectite (S) volcanic glass (vc) porosity (P))

grafığı Şekil 6'da verilmiştir. Çözünerek suyla beraber taşınabilen tuz çözeltileri daha çok kılcal gözenekler yoluyla malzeme içerisine girmektedir. Bu nedenle 0.1 μm –1 mm arasındaki gözenek dağılımı büyük önem taşımaktadır. Ayazini tüfleri yaklaşık 10 nm (0,010 μm) ile 20.000 nm (20 μm) arasındaki gözenek boyutlarına sahiptir. Gözeneklerin boyutu, nanometreden mikrometreye kadar geniş ölçüde değişmektedir. Cıvalı porozimetre sonuçları, gözeneklerin çoğunun (>%80) 200.000 ile 10 nm arasında olduğunu göstermektedir. Seydiler tüfleri, yaklaşık 10 nm (0,010 μm) ile 4.000 nm (4 μm) arasında gözenek boyutlarına sahiptir. Tüflerin gözenek büyüklüğü nanometreden mikrometreye kadar değişir. Cıvalı porozimetre sonuçları, gözeneklerin çoğunun (>%80) 3.000 ile 10 nm arasında boyuta sahip olduğunu göstermektedir. Seydiler tüfleri Ayazini tüflerine kıyasla daha küçük gözeneklidir. Andezitin gözenek boyut dağılımı, 0,01-10 μm arasında yoğunlaşmıştır. İncelenen örneğin yaklaşık %80'den fazlasının 0,01 μm -1 mm arasında gözenek çapı dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda hem tüflerin hem de andezitlerin, tuz çözeltilerini infiltre edebilecek miktarda gözenek çapı dağılımına sahip olduğu söylenebilir.

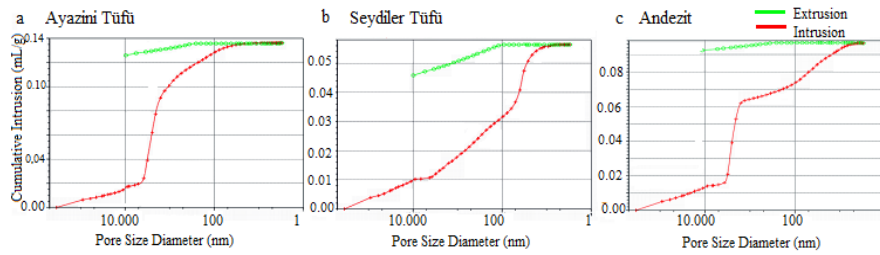
3.4. Fiziko-mekanik Özellikleri (Mechanical and Physical Properties)

Doğal yapı taşları dış mekanlarda kullanıldığı zaman sürekli olarak atmosfer etkilerinin ayrıştırıcı etkisiyle karşı karşıya kalmaktadır. Bu bakımdan yapı taşlarının fiziko-mekanik özellikleri kullanım yerlerinin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Yüksek gözenekliliğe sahip olan taşların hem daha dayanıksız hem de daha fazla su emdiği, bunlara bağlı olarak da daha kolay ayrıştığı bilinmektedir [34]. Eğer ortamda çözünmüş tuz mineralleri de bulunuyorsa ayrışma miktarı artmaktadır [35]. Bu kapsamda İschehisar andeziti ve tüflerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri ilgili standartlara göre belirlenmiştir (Tablo 3).

DeneySEL verilere göre en düşük yoğunluk 2380 kg/m^3 ile Ayazini tüflerinde ölçülmüş olup buna bağlı olarak yine en düşük ultrases dalga hızı (1,20 km/s) ve tek eksenli basınç dayanımı değerleri (13,84 MPa) de bu taşa aittir. Sesin geçiş hızı taşın yoğunluğuna, gözenek özelliğine ve çatlaklı yapısına bağlı olarak değişmektedir [36]. Taşın yoğunluğu düşük ve bünyesinde gözenekli yapı ve çatlaklar var ise sesin geçiş hızı da bunlara bağlı olarak düşük olmaktadır. Benzer şekilde en yüksek toplam gözeneklilik (%28,50) değerine sahip olan Ayazini tüfünün, en yüksek su emme değerine (%15,44) ve en düşük tek eksenli basınç dayanımı değerlerine (13,84 MPa) sahip olduğu belirlenmiştir. Kayacın gözeneklilik değerlerinin yüksek olması kayacın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilerken su emme değerinin de yüksek olmasına yol açmaktadır. Benzer şekilde, toplam gözenekliliği %8,80 olan Seydiler tüfünün basınç dayanımı 60,47 MPa iken ağırlıkça su emme değeri de %3,58 olarak bulunmuştur. Andezitin yoğunluğu 2440 kg/m^3 iken toplam gözenekliliği %17,90 olarak tespit edilmiştir. Gözeneklilik değerlerinin yüksek olması kayacın su emme değerinin de yüksek olmasına yol açarken mekanik özelliklerini de olumsuz yönde etkilemektedir. Buna göre ağırlıkça su emme miktarı %4,70, tek eksenli basınç dayanımı da 90,71 MPa olarak bulunmuştur. Gözeneklilik miktarının yüksek olmasından dolayı ultrases dalga hızı verileri de 2,18 km/s bir değer vermiş olsa da test edilen yapı taşları içerisinde en iyi fiziksel ve mekanik özelliklere andezitin sahip olduğu belirlenmiştir.

3.5. Tuz kristalleşmesi deneyleri (Salt crystallization experiments)

Tuz kristalleşmesi testinin temel hedefi, yapı taşlarının uzun süreli dayanımını test etmek, her taş türünün bozunma ve bozunma özelliklerini incelemek ve tuzun ayrışma üzerindeki etkisini değerlendirmektir [37]. Deneyde kullanılan sodyum sülfat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sıcaklık ve nem koşullarına bağlı olarak mirabilit



Şekil 6. Tüf ve andezitlerin gözenek çapı dağılımı (Pore-size distribution of andesite and tuffs)

Tablo 3. Tüf ve andezitlerin fiziko-mekanik özellikleri (Average physico-mechanical properties of tuffs and andesite)

Test	Ayazini Tüfü			Seydiler Tüfü			Andezit		
	min	max	ort	min	max	ort	min	max	ort
Yoğunluk (kg/m^3)	2150	2510	2380	2230	2560	2400	2380	2500	2440
Ağırlıkça su emme (%)	14,89	16,39	15,44	3,12	4,1	3,58	4,29	5,17	4,7
Açık gözeneklilik (%)	26,19	27,55	26,7	6,04	10,47	7,27	8,12	10,45	9,3
Toplam gözeneklilik (%)	26,16	30,49	28,5	8,29	9,63	8,8	16,18	20	17,9
Ultrases dalga hızı (km/s)	1,02	1,36	1,2	1,79	2,01	1,95	2,07	2,66	2,18
Tek eksenli basınç dayanımı (MPa)	9,53	20,86	13,84	50,91	69,29	60,47	75,28	96,86	90,71

($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) hem de tenardit (Na_2SO_4) olarak kristalleşebilir [35]. Sodyum sülfat, yüksek nemli ortamlarda mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), düşük nemde tenardit (Na_2SO_4) oluşturmak üzere kristalleşir [34]. Mirabilitin dehidratasyonu ile de tenardit (Na_2SO_4) oluşmaktadır. Sodyum sülfat, susuz fazdan (tenardit) dekahidrat formuna (mirabilit) geçişi sırasında genişleme (mol hacminde 4,15 kat artış) özelliğine sahip olduğu için en zararlı tuzlardan biridir [37]. Bu çalışma kapsamında da tuz kristallerinin tüf ve andezitlerde ayrışma etkisini belirlemek amacıyla sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltileri kullanılarak, su itici kimyasal sürülen ve sürülmeyen numuneler üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Su itici kimyasal maddeler, hidrofobik özellikleri sayesinde, yapı taşlarının boşluklarını kapatarak suyun girişini önleyerek veya azaltarak su ile beraber taşınan tuzların bozucu etkilerini geciktirir ve böylece yapı taşlarının ömrünü uzatırlar [21]. Bu çalışmalar özellikle restorasyon çalışmalarında çok önemlidir.

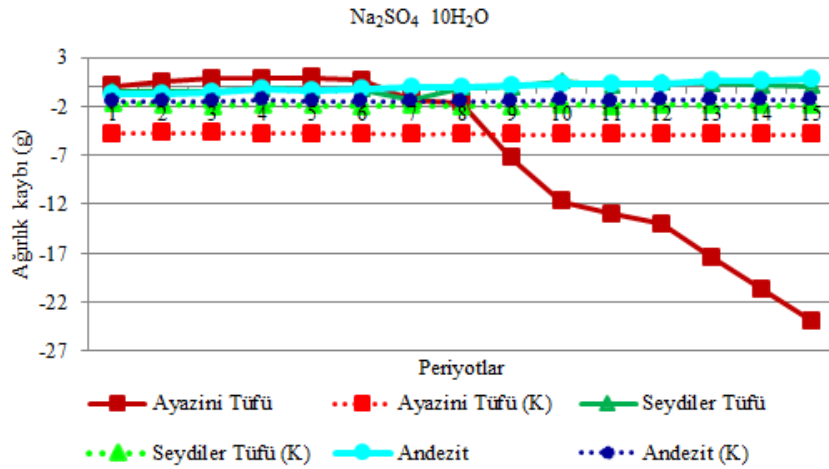
3.5.1. Sodyum sülfat dekahidrat deneyi (Sodium sulfate test)

TS EN 12370'e göre yapılan sodyum sülfat dekahidrat çözeltilinde tuz kristalleşmesine direncin tayini deneyi 5x5x5 cm küp şeklindeki kimyasal sürülen ve sürülmeyen tüf ve İncehisar andezit örnekleri ile yapılmış olup on beş periyot boyunca kütle değişimi grafiği Şekil 7'de verilmiştir. Sodyum sülfat dekahidrat çözeltilinde, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin 1, 5, 10, ve 15. periyotlardaki görünümü Şekil 8'de görülmektedir.

Sodyum sülfat dekahidrat çözeltilinde yapılan tuz kristalleşmesi deneyinde Ayazini tüflerinin kimyasal madde sürülmemiş taze örneklerinde 1, 5, 10, 15. periyotlardaki ortalama kütle değerleri sırasıyla 119,17 g, 120,01 g, 107,36 g, 95,14 g olarak ölçülmüştür. Şekil 7'ye göre ilk yedi periyotta görülen ağırlık artışının nedeni gözeneklerde biriken tuz kristalleridir. 8. periyottan sonra tuz

kristalleşmesi nedeniyle oluşan gözenek gerilmeleri nedeniyle kütle kayıpları oluşmaya başlamıştır. İlk ağırlığı ortalaması 119,17 g olan Ayazini tüfü, 15. periyotun sonunda %25,26 ağırlık kaybına uğramıştır. 15. periyotun sonunda Ayazini tüflerinin düzgün geometrik şekilleri bozulmuş ve kenar-köşe detayları kaybolmuştur (Şekil 7a). Ayazini tüflerinin tuz kristalleşmesi nedeniyle ayrışmasını önlemek amacıyla su emme miktarının azaltılması gerekmektedir. Bu amaçla hidrofobik özelliği olan su itici kimyasal madde kullanılmıştır. Nitekim su itici kimyasal madde sürülen Ayazini tüf örneklerinin ilk periyotta 119,20 g olan ağırlığı, 15 periyot sonunda sadece %0,12 oranında azalarak 119,06 g olmuştur. Bu da göstermektedir ki su itici kimyasal madde koruma görevini başarı ile yerine getirmiştir.

Seydiler tüfü örneklerinin Sodyum sülfat dekahidrat çözeltilinde 1, 5, 10, 15 periyotlardaki ortalama kütle değerleri sırasıyla 151,51 g, 151,64 g, 152,53 g ve 152,06 g'dır. Seydiler tüfünün gözeneklilik oranı Ayazini tüfüne göre daha düşüktür. Bu nedenle deney sonunda %0,36 ağırlık artışı ölçülmüştür. Bu durum tüfün boşluk ve yüzeylerinde biriken tuz kristalleri ile açıklanabilir. Tüfün gözenek ve yüzeylerinde biriken sodyum sülfat tuzunun varlığı SEM analizi ile de doğrulanmıştır. Gözenek çapı dağılımı da bunu desteklemektedir. Seydiler tüflerinin %80'i 3.000 ile 10 nm arasında iken Ayazini tüflerinin %80'i 200.000 ile 10 nm arasında gözenek çapı dağılımı vardır. Seydiler tüflerinin gözenekleri daha küçük bir çap dağılıma sahiptir. Su itici kimyasal madde sürülen Seydiler tüfü örneklerinin sodyum sülfat çözeltilindeki ilk ağırlığı 149,41 g iken deney sonunda 149,27 olup sadece %0,1 ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Seydiler tüfü örneklerinin de su itici kimyasal madde ile yüzey korumasının başarılı olduğunu ortaya koymaktadır. Sodyum sülfat dekahidrat çözeltilinde andezit numunelerinin 1, 5, 10, 15. periyotlardaki kütle değerleri sırasıyla 138,13 g, 138,53 g, 139,14 g, 139,67 g olarak ölçülmüştür. Andezit örneklerinde



Şekil 7. Tüf ve andezitlerde tuz kristalleşmesi deneyinde, (sodyum sülfat) normal ve su itici kimyasal uygulanmış örneklerin, kütle değişim grafiği, (noktalı çizgiler su itici kimyasal madde sürülmüş örneklerdir)

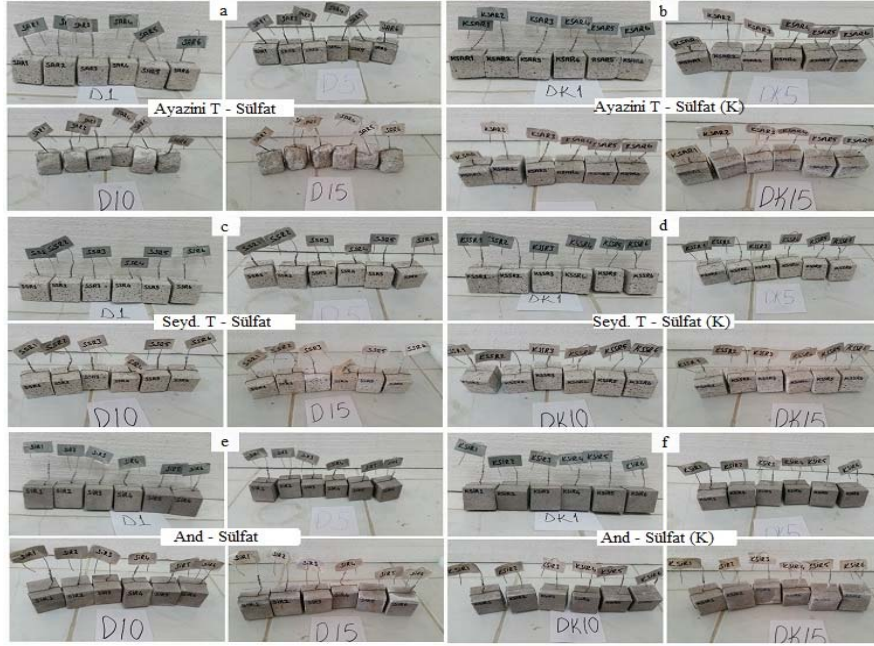
(In the salt crystallization experiment of tuff and andesite, the (sodium sulphate) normal and water repellent chemical applied samples, the mass change graph), (Dotted lines are samples coated with water repellent chemicals)

oluşan ağırlık artışı deney sonunda %1,1'e ulaşmıştır. Bu artışın sebebi gözeneklere giren suyun içinde bulunan tuz kristallerinin boşluklarda birikmesidir. 15. Periyot sonunda andezit numunelerinin yüzeylerinde renk solmaları ve tuz kristallerinden dolayı beyazlıklar gözlenmiş olup herhangi bir tane kaybına rastlanmamıştır. Deneysel çalışmalar, 15 tuz kristalleşmesi döngüsünün andezitlerde çok önemli bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir. Andezit örneklerinin su itici kimyasal madde ile kaplanarak tuz kristalleşmesi deneyine maruz bırakılması durumunda, ağırlık artışı %0,1 olarak gerçekleşmiştir. Bu durumda gözenekleri kaplayarak su girişine engel olan kimyasal

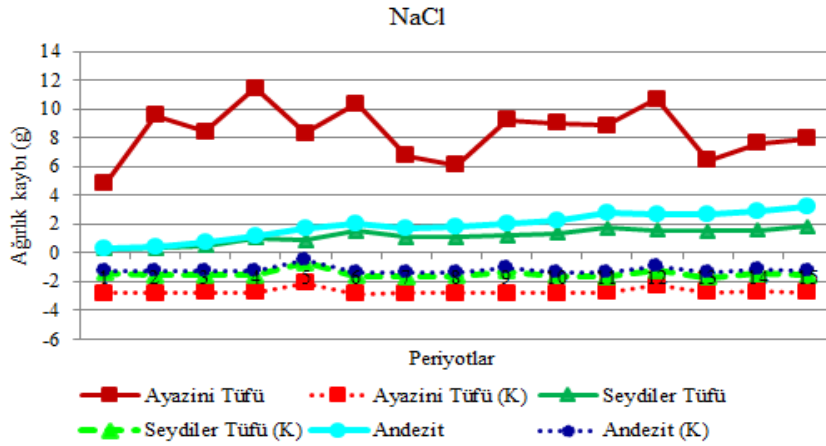
madde aynı zamanda tuz kristalleşmesini de minimum düzeye indirmiştir.

3.5.2. Sodyum klorür deneyi (Sodium chloride test)

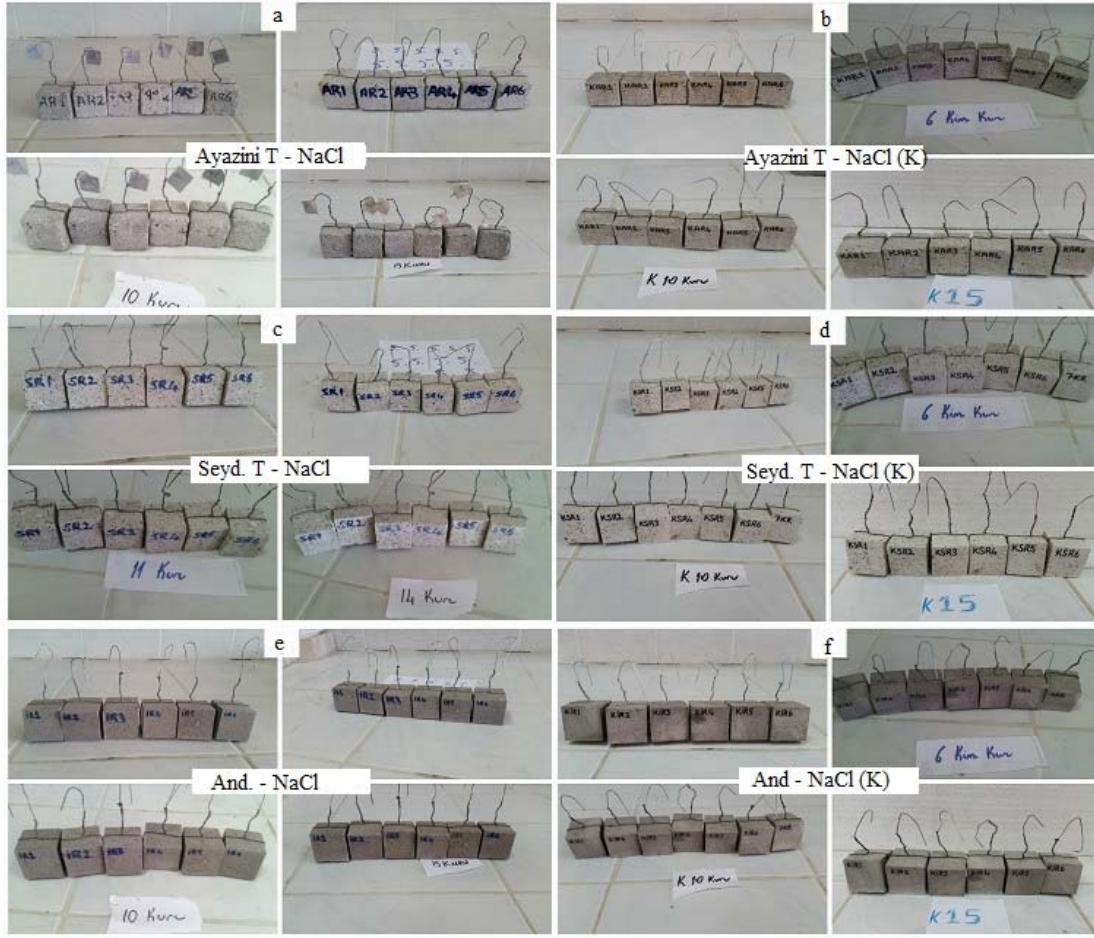
TS EN 12370'e göre yapılan sodyum klorür çözeltisinde tuz kristalleşmesine direncin tayini deneyinde on beş periyot boyunca kütle değişimi grafiği Şekil 9'da verilmiştir. Sodyum klorür çözeltisinde, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin 1, 5, 10, ve 15. periyotlardaki görünümü Şekil 10'da görülmektedir. Sodyum klorür çözeltisinde yapılan tuz kristalleşmesi deneyinde Ayazini



Şekil 8. Sodyum sülfat dekahidrat çözeltisinde, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin 1, 5, 10, ve 15. periyotlardaki görünümü (K: su itici kimyasal madde sürülen örnekler)
(In the sodium sulphate decahydrate solution, the water-repelling chemical and unexposed samples, view at 1, 5, 10, and 15th periods. (K: are samples coated with water repellent chemicals))



Şekil 9. Tüf ve andezitlerde tuz kristalleşmesi deneyinde (sodyum klorür) normal ve koruyucu uygulanmış örneklerin kütle değişim grafiği (noktalı çizgiler koruyucu sürülmüş örneklerdir)
(In the salt crystallization experiment of tuff and andesite, the (sodium chloride) normal and water repellent chemical applied samples, the mass change graph), (Dotted lines are samples coated with water repellent chemicals))



Şekil 10. Sodyum klorür çözeltisinde, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin 1, 5, 10, ve 15. periyotlardaki görünümü (K: su itici kimyasal madde sürülen örnekler) (In the sodium chloride solution, the water-repelling chemical and unexposed samples, view at 1, 5, 10, and 15th periods.(K: are samples coated with water repellent chemicals))

tüflerinin kimyasal madde sürülmemiş taze örneklerinde 1, 5, 10, 15, periyotlarındaki ortalama kütle değerleri sırasıyla 124,51 g, 128,71 g, 128,36 g, 127,66 g olarak ölçülmüştür. Şekil 9'a göre Ayazini tüf örnekleri düzensiz bir ağırlık artışı seyri izlemektedir. Diğer örnekler buna göre nispeten daha düzenli bir artış grafiği sergilemektedir. Bunun nedeni çok yüksek gözeneklilik değerine sahip olan Ayazini tüflerinde, boşluklara biriken NaCl (Halit) kristallerinin birbirini takip eden periyotlarda erime ve tekrar kristalleşmeler gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. Bu durum SEM analizlerinde de tespit edilmiştir. Sonuç olarak deney sonunda %2,46 oranında kütle artışı meydana gelmiştir. Bu oran sodyum sülfat testinde %25,26 ağırlık kaybı olarak belirlenmiştir. Buradan da sodyum sülfatın susuz fazdan -tenardit-dekahidrat formuna -mirabilit- geçişi sırasında mol hacminde 4,15 kat artış olmaktadır) sodyum klorürü göre daha yıkıcı etkisinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Su itici kimyasal madde sürülen Ayazini tüf örneklerinin ilk periyotta 123,14 g olan ağırlığı, 15 periyot sonunda sadece %0,05 oranında artarak 123,2 g olmuştur. Bu da göstermektedir ki su emme miktarı yeteri kadar azaltılmış ve su itici kimyasal madde koruma görevini başarı ile yerine getirmiştir. Seydiler tüfü örneklerinin Sodyum klorür

çözeltisinde 1, 5, 10, 15 periyotlarındaki ortalama kütle değerleri sırasıyla 153,76 g, 154,33 g, 154,79 g ve 155,27 g'dır. Seydiler tüfünde deney sonunda %0,98 ağırlık artışı ölçülmüştür. Bu durum tüfün boşluk ve yüzeylerinde az da olsa biriken tuz kristalleri ile açıklanabilir. Tüfün gözenek ve yüzeylerinde biriken sodyum sülfat tuzunun varlığı SEM analizi ile de doğrulanmıştır. Su itici kimyasal madde sürülen Seydiler tüfü örneklerinin sodyum klorür çözeltisindeki ilk ağırlığı 154,97 g iken deney sonunda 154,81 olup sadece %0,1 ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Bu oran kimyasal sürülmemiş örneklerde %0,98 idi. Seydiler tüfünün sodyum sülfat çözeltisindeki ağırlık kaybının da aynı olduğu düşünülürse su itici kimyasal madde ile yüzey koruması başarılı sonuç vermiştir denilebilir. Sodyum sülfat klorür çözeltisinde andezit numunelerinin 1, 5, 10, 15. periyotlarındaki kütle değerleri sırasıyla 142,63 g, 144,07 g, 144,61 g, 145,57 g olarak ölçülmüştür. Andezit örneklerinde oluşan ağırlık artışı deney sonunda %2,02'e olarak tespit edilmiştir. Periyot sonunda andezit numunelerinin yüzeylerinde herhangi bir tane kaybına rastlanmamıştır. Ancak sodyum sülfat çözeltisindeki kadar olmasa da az oranda renk solmaları ve tuz kristallerinden dolayı beyazlıklar gözlenmiştir. Deneysel çalışmalar, 15 tuz

kristalleşmesi döngüsünün andezitlerde çok önemli bir değişikliğe yol açmadığını göstermiştir. Andezit örneklerinin su itici kimyasal madde ile kaplanarak tuz kristalleşmesi deneyine maruz bırakılması durumunda, normal örneklerde %2,02 olan ağırlık artışı %0,04 olarak gerçekleşmiştir. Bu durumda gözenekleri kaplayarak su girişine engel olan kimyasal madde aynı zamanda tuz kristalleşmesini de minimum düzeye indirmiştir.

3.5. Tuz kristalleşmesi deneyi sonrası meydana gelen değişikliklerin incelenmesi

(Investigation of the changes after the salt crystallization test)

Doğal yapı taşlarına, inşaatlarda kullanılmadan önce çevresel etkilere karşı dayanımlarının belirlenmesi amacıyla laboratuvar ortamında değişik hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri yapılmaktadır. Donma-çözülme, ıslanma-kuruma ve tuz kristalleşmesi bu amaçla yapılan en önemli deneylerdir. Bu çalışmada sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltileriyle tuz kristalleşmesi deneyi yapılarak, test edilen tüf ve andezit örneklerinin ayrıştırıcı çevresel koşullar altında tuzlara karşı gösterdikleri direnç incelenmiştir. 15 periyot tuz kristalleştirme deneyleri sonrasında, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin ultrases dalga hızı, tek eksenli basınç dayanımları ve ağırlık kayıpları incelenmiştir.

3.5.1. Ultrases dalga hızı

(Ultrasound velocity variation due to salt crystallization)

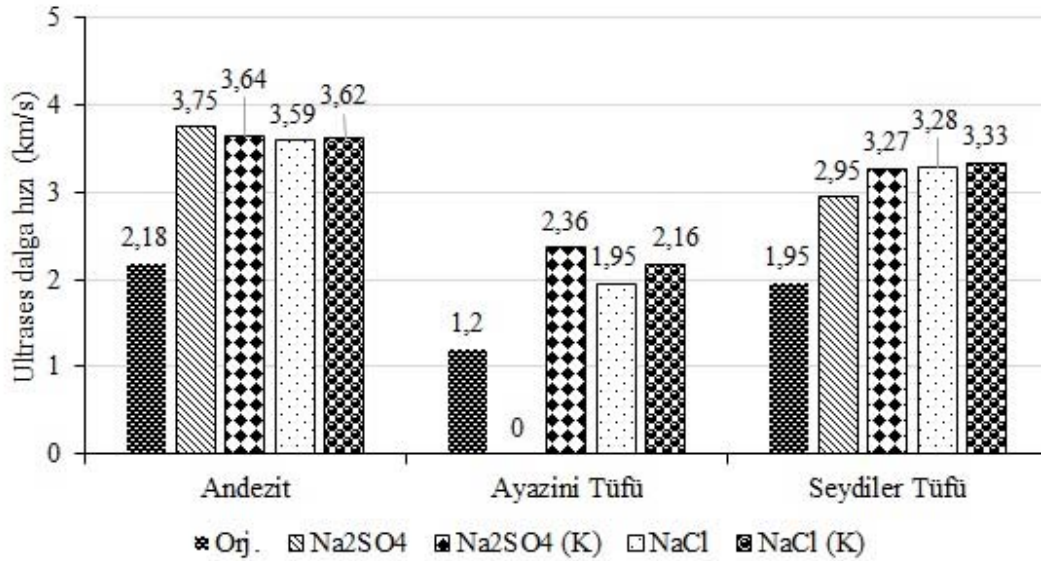
Tuz kristalleşmesine direncin tayini sonrası su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin ultrases dalga hızı değişimleri Şekil 11'de verilmiştir. Taze örneklerin ultrases dalga hızları Andezitte 2,18, Ayazini tüfünde 1,2, Seydiler tüfünde ise 1,95 km/s olarak ölçülmüştür. Ayazini tüflerinin

sodyum sülfat çözeltilinde 15 periyot sonunda kübik yapısının bozulup dağılması nedeniyle ultrases dalga hızı ölçülemedi. Sodyum sülfat deneyi sonrasında ultrases dalga hızı ölçümleri Seydiler tüfünde %51,28, andezitte ise %72,02 oranında artış göstermiştir. Tuz kristalleşmesi deneyinde, gözenekli yapıdan dolayı boşlukların tuz kristalleri ile dolması ve ayrışmanın da henüz başlamamış olması ultra ses geçiş hızı değerlerinin yükselmesine yol açmıştır. Sodyum klorür çözeltilinde yapılan tuz kristalleştirme deneyleri sonucunda Ayazini, Seydiler ve andezitlerde sırasıyla 2,18, 1,2, ve 1,95 km/s olan ultrases geçiş hızları %64,68, %62,50 ve %68,21 artış göstermiştir. Su itici kimyasal madde sürülen tüm örneklerin ultrases dalga hızları artış göstermiştir. Artış oranları sodyum sülfat deneyinde Seydiler ve andezit örneklerinde %66,97 ve %67,69 iken Ayazini tüflerinde %96,67 olarak ölçülmüştür. Benzer olarak sodyum klorür deneyinde de %66,06 ile %80 oranında artış kaydedilmiştir. Su itici kimyasal sürülmeyen örnekler göre artış oranının daha yüksek olması, su itici kimyasalın örneklerin gözeneklerini kaplayarak daha boşluksuz bir yapı oluşturmaya yol açmıştır.

3.5.2. Tek eksenli basınç dayanımı

(Strength (UCS) variation due to salt crystallization)

Tuz kristalleşmesine direncin tayini sonrası su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin tek eksenli basınç dayanımı değişimleri Şekil 12'de verilmiştir. Taze örneklerin tek eksenli basınç dayanımı andezitte 90,71, Ayazini tüfünde 13,84, Seydiler tüfünde ise 60,47 MPa olarak ölçülmüştür. Ayazini tüflerinin sodyum sülfat çözeltilinde 15 periyot sonunda kübik yapısının bozulup dağılması nedeniyle tek eksenli basınç dayanımı ölçülemedi. Sodyum sülfat deneyi sonrasında tek eksenli basınç dayanımı ölçümleri Seydiler tüfünde %22,57 artış



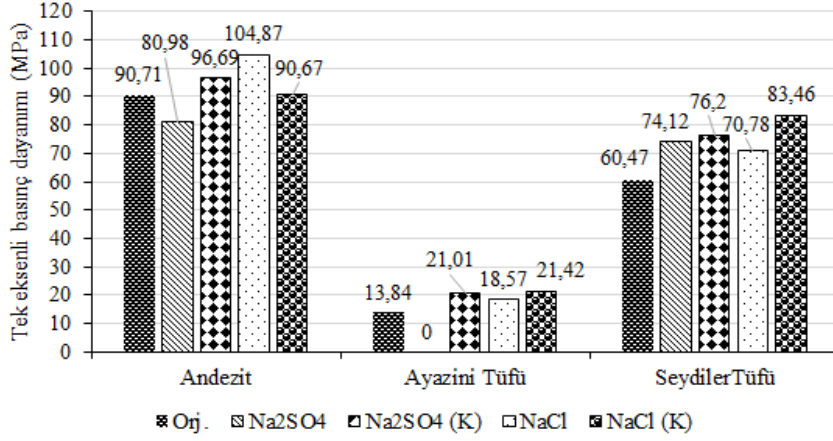
Şekil 11. Tuz kristalleşmesi ne direncin tayini sonrası su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin ultrases dalga hızı değişimleri

(Changes in ultrasound velocity properties of water - repellent chemical untreated and treated stones after salt crystallization test)

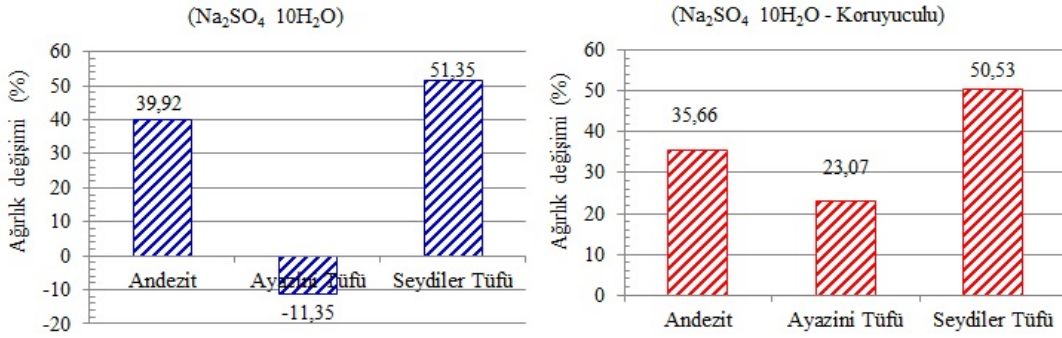
gösterirken, andezitte %10,73 oranında azalma göstermiştir. Sodyum klorür çözeltisinde yapılan tuz kristalleştirme deneyleri sonucunda Ayazini, Seydiler ve andezitlerde sırasıyla 104,87, 18,57, ve 70,78 MPa ölçülen tek eksenli basınç dayanımları, %15,61, %34,18 ve %17,05 oranında artış göstermiştir. Su itici kimyasal madde sürülen örneklerin tek eksenli basınç dayanımları artış göstermiştir. Sadece sodyum klorür tuzunda su itici sürülmüş andezit örneklerinde ihmal edilebilecek düzeyde (%0,04) bir azalma ölçülmüştür.

3.5.2. Kütle kaybı (Loss mass)

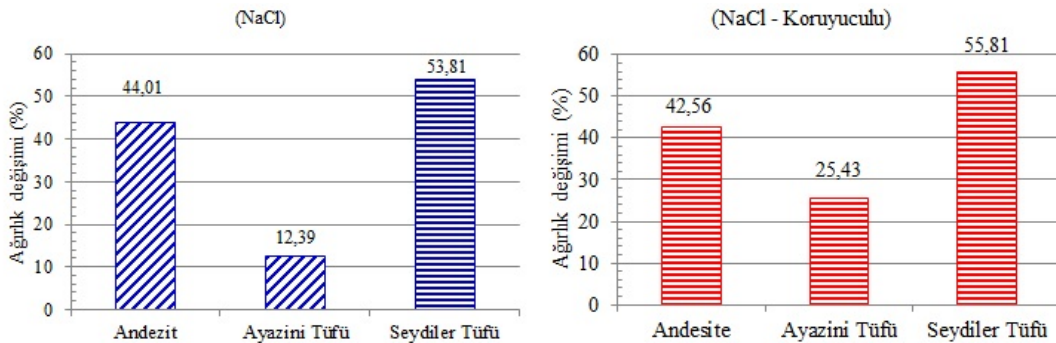
Tuz kristalleşmesi deneyine tabi tutulmuş su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin kütle kaybı değerleri Eş. 1 kullanılarak bulunmuş ve sodyum sülfat deneyi sonuçları Şekil 13’de, sodyum klorür deneyi sonuçları Şekil 14’de verilmiştir. Deney sonuçlarına göre sadece Ayazini tüfü sodyum sülfat çözeltisinde kütle kaybına yol açarken diğer tüm deney ve örneklerde kütle artışı meydana gelmiştir. Test edilen her üç doğal yapı taşının yüksek



Şekil 12. Tuz kristalleşmesi ne direncin tayini sonrası su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin tek eksenli basınç dayanımı değişimleri (Changes in Strength (UCS) properties of water-repellent chemical untreated and treated stones after salt crystallization test)



Şekil 13. Sodyum sülfat çözeltisinde, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin 15 periyot sonunda ağırlık değişimleri (Weight changes in the sodium sulphate solution after 15 cycles of the water-repellent chemical untreated and treated samples)



Şekil 14. Sodyum klorür çözeltisinde, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin 15 periyot sonunda ağırlık değişimleri (Weight changes in the sodium chloride solution after 15 cycles of the water-repellent chemical untreated and treated samples)

gözenek miktarına sahip olması, su emme miktarlarını da etkilemiştir. Yapı taşları içine giren sular, taşıdığı çözülmüş tuzları boşluk ve çatlaklarda kristalleştirerek kütle artışına yol açmıştır. Tuz kristalleşmesiyle berber tuzların tahribat etkisi de başlayacak ve bu ilerleyen döngülerde daha da artacaktır. 15 tuz kristalleşmesi döngüsü sonucunda sadece Ayazini tüflerinin buna dayanmadığı ancak su itici kimyasal madde kullanılması durumunda tuzlara karşı yeterli korumanın da sağladığı görülmüştür.

3.7. Tuz Kristalleşmesi Etkisinin SEM ile İncelenmesi (Investigation of salt crystallization effect by SEM)

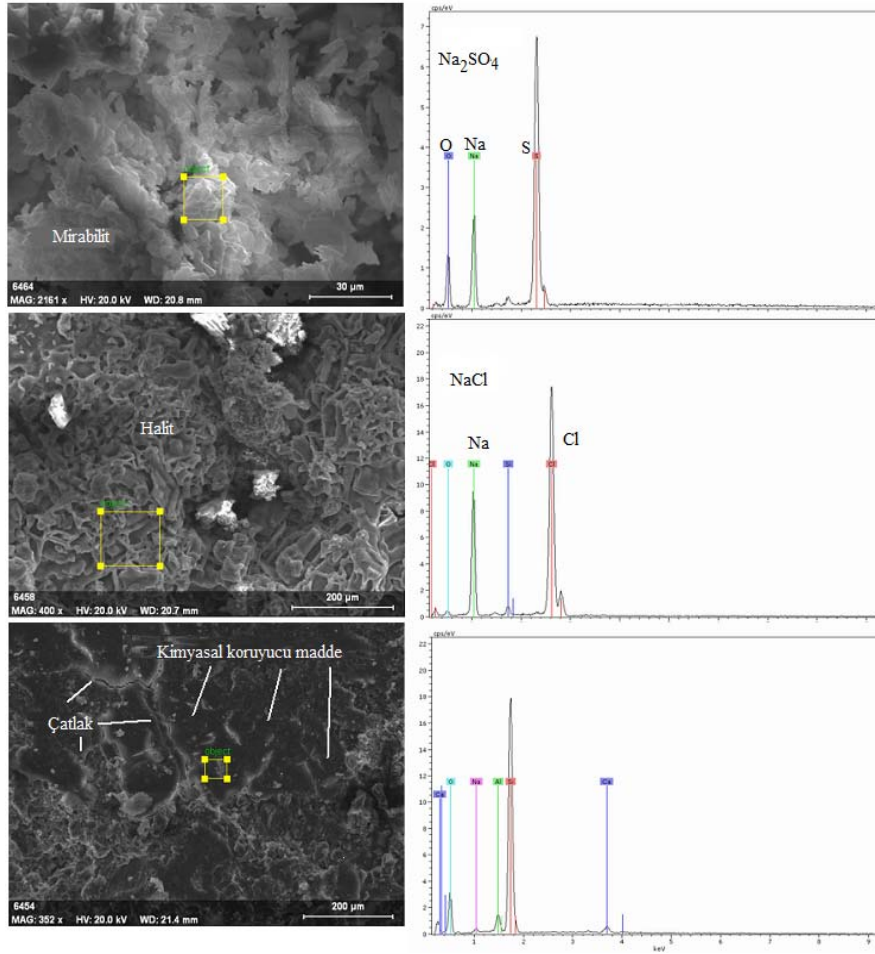
Tuz kristalleşmesi deneyi 15 periyot sonunda doğal taş yüzeylerinde ve gözeneklerinde oluşan birikinti tuz (sülfat ve klorür bileşikleri) varlığı Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırılmıştır. Sülfatlı ve klorürlü mineral olduğu belirlenen alanlarda elementel EDX analizi yapılmıştır. SEM analizinde sodyum sülfat bileşimli mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kristalleri kısa prizmatik, agregatlar şeklinde, tenardit (Na_2SO_4) ise uzun yassı levhamsı şekilli kristaller halindedir. Sodyum klorür bileşimli halit (NaCl) kristalleri kübik öz şekilli kristaller halinde iken tekrarlanan

kristalleşmelerden dolayı yer yer erimeler gözlenebilmektedir. Test edilen doğal yapı taşları ayrı ayrı SEM ile incelenmiş, su itici kimyasal madde sürülen örneklerde kimyasal madde düzgün satıh oluşturan yüzeyler şeklinde gözlenmiştir.

3.7.1. Ayazini tüflerinin SEM analizi (SEM analysis of Ayazini tuff)

Su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen Ayazini tüf örneklerinde, sodyum sülfat ve sodyum klorür kristalleşmesini belirlemek için çeşitli tanelerde EDX analizi yapılmıştır (Şekil 15). İlginç olarak hem mirabilit hem de halit kristallerinin genellikle taneler arası boşluklarda ve yüzeylerde biriktiği gözlenmiştir (Şekil 15). Mirabilit kristalleri üst üste birikmiş agregatlar halinde bulunurken, halit kristalleri öz şekilli kübik yapılarda tespit edilmiştir.

Kübik şekilli yapının yer yer erimeden dolayı bozulması söz konusudur. Ayazini tüfleri diğer örnekler göre daha fazla ayrışma gösterdiğinden dolayı tuz birikmelerinin çok yoğun olduğu da gözlenmiştir. Sülfat çözeltisinde su itici kimyasal maddenin yer yer çatlaklar oluşturduğu izlenirken



Şekil 15. Ayazini tüflerinde mirabilit ve halit kristallerinin SEM resimleri ve yüzeyi kaplayan kimyasal koruyucu maddenin EDX analizi

(SEM images of mirabilite and halite crystals in Ayazini tuff and EDX analysis of water-repellent chemical covering the surface)

sodyum klorür çözeltisinde daha stabil bir yüzey kaplaması görülmektedir

3.7.2. Seydiler tüflerinin SEM analizi (SEM analysis of Seydiler tuff)

Seydiler tüfününde gözlemlenen mirabilit kristalleri ve EDX grafiği Şekil 16'de verilmiştir. Mirabilit kristalleri birleşik agregatlar ve kısa prizmatik şekillerde görülmektedir. Halit kristalleri öz şekilli kübik ve üst üste birikmiş prizmatik şekillerde gözlemlenmektedir. Su itici kimyasal maddenin görüntüleri net olarak elde edilememiştir (Şekil 16).

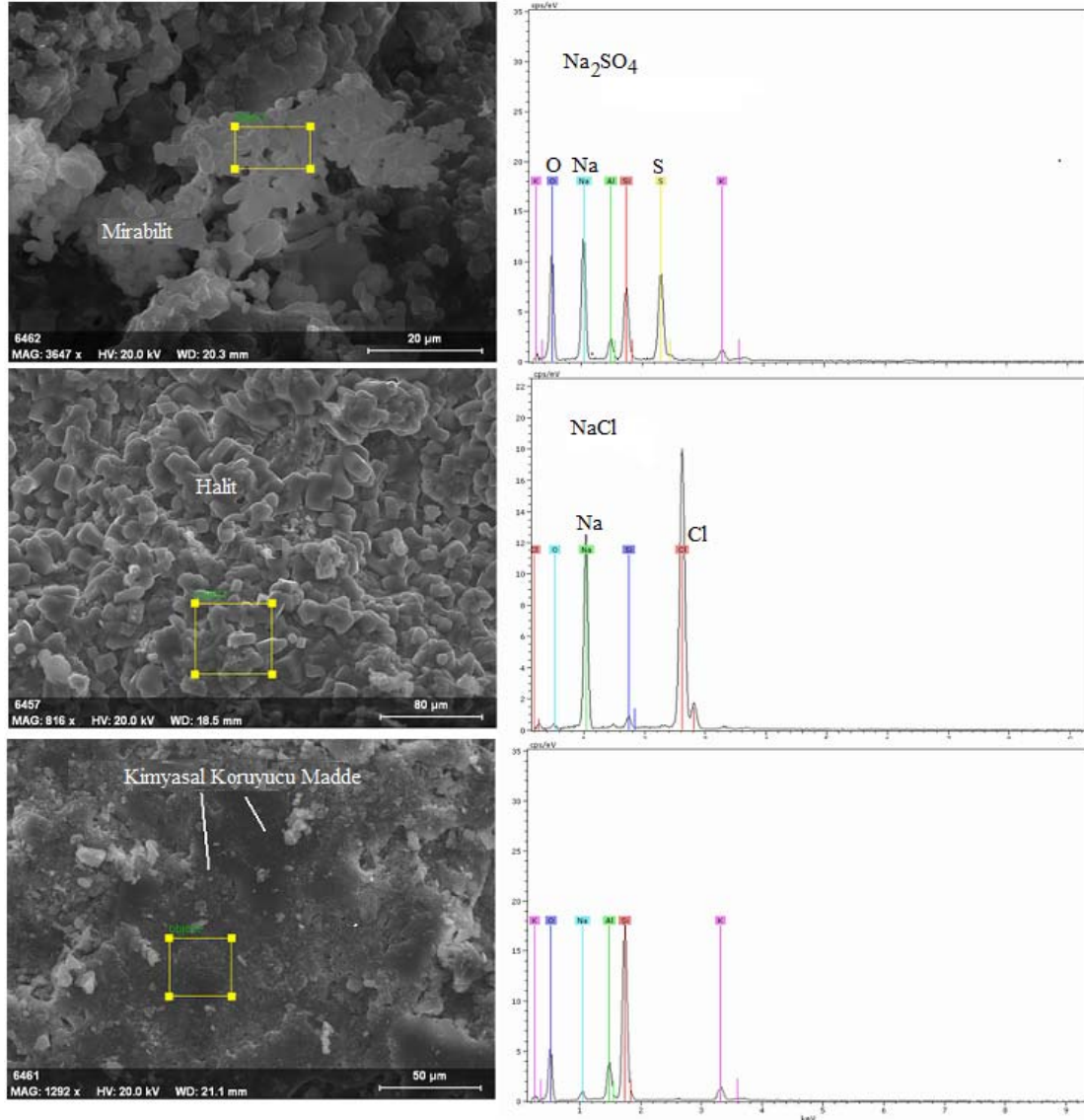
3.7.3. Andezitin SEM analizi (SEM analysis of andesite)

Andezitlerde belirlenen mirabilit ve halit kristalleri ve elde edilen EDX grafikleri Şekil 17'de, verilmiştir. Su itici

kimyasal maddenin hem sülfatlı hem de klorürlü çözeltide yüzeyi ince bir film tabakası şeklinde kapladığı ve su ve tuzlu çözeltinin içerisine girmesini engellediği de görülmektedir. Elde edilen görüntüler kütle değişimi, ultrases ve tek eksenli basınç dayanımlarından elde edilen verileri de teyit etmektedir.

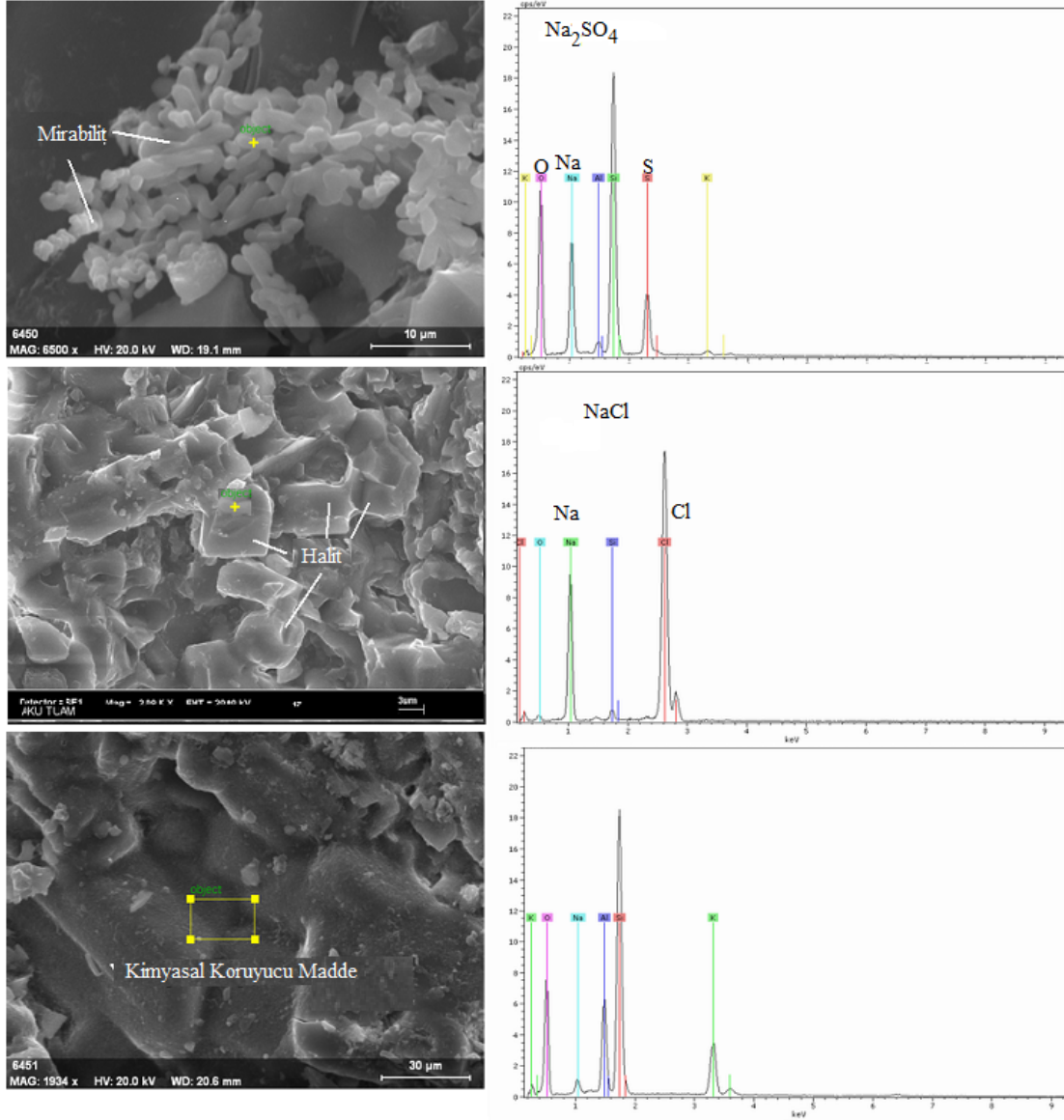
4. SİMGELER (SYMBOLS)

EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışınları
MTA	: Maden Tetkik Arama Enstitüsü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TS EN	: Türk Standartları Avrupa Normu
TUAM	: Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işını Floresans



Şekil 16. Seydiler tüflerinde mirabilit ve halit kristallerinin SEM resimleri ve yüzeyi kaplayan kimyasal koruyucu maddenin EDX analizi

(SEM images of mirabilite and halite crystals in Seydiler tuff and EDX analysis of water-repellent chemical covering the surface)



Şekil 17. Andezitlerde mirabilit ve halit kristallerinin SEM resimleri ve yüzeyi kaplayan kimyasal koruyucu maddenin EDX analizi (SEM images of mirabilite and halite crystals in andesite and EDX analysis of water-repellent chemical covering the surface)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Doğal yapı taşlarının çevresel etkilere maruz kalmasıyla değişik oranlarda bozunmaya başladığı bilinmektedir. Bu etkilerin en önemlilerinden birisi de sular içerisinde bulunan çözünebilir tuzlardır. Suyla beraber kılcal etkiyle yukarı doğru yükselmeye başlayan çözünebilir tuzlar, yapı taşlarının gözeneklilik özelliklerine göre çatlak ve boşluklar içinde kristalleşmeye başlar. Bazı durumlarda da suların malzeme yüzeyine doğru hareket etmesiyle yüzeylerde birikerek sert kabuklar oluştururlar [37]. Ortamın sıcaklığına bağlı olarak kristalleşen tuzlar, kılcal çatlakların sürekli tuzlu çözeltileri beslemesiyle hacim arttırarak sürekli büyümeye başlarlar. Mikro çatlak ve boşluklarda defalarca tekrarlanan bu olaylardan dolayı oluşan basınçlar, taşları ufalayıp parçalamaya başlayınca kadar devam eder. Doğada onlarca-yüzlerce yılda gerçekleşen bu olayları, laboratuvar

ortamında simule etmek üzere hızlandırılmış tuz kristalleşmesi deneyleri yapılmaktadır [38]. Bu çalışmada tuz kristallerinin yüksek gözenekli yapı taşlarında tuz kristalleşmesi nedeniyle oluşabilecek ayrışmayı belirlemek amacıyla sodyum sülfat ve sodyum klorür çözeltileri kullanılarak, su itici kimyasal sürülen ve sürülmeyen numuneler üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Afyon yöresi doğal taşlarında yapılan analiz ve deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Yapı taşı olarak kullanılan ve bu çalışma kapsamında incelenen kayalar Afyon Ayazini ve Seydiler'deki taş ocaklarından alınan traki-andezit ve riyolit tüflerdir. Tüflerin esas olarak feldspat, kuvars ve hornblend minerallerinden meydana geldiği ve genellikle kristal vitrik tüf şeklinde oldukları tespit edilmiştir. İkinci grup inceleme örneği olan andezitlerde ise ince taneli plajiyoklaslardan oluşan bir

matriks içerisinde değişik boyutlarda iri hornblend ve piroksen mineralinin bulunduğu gözlenir. Cıvalı porozimetre sonuçları, Ayazini tüflerinde gözeneklerin çoğunun (>%80) 200.000 ile 10 nm arasında Seydiler tüflerinde ise (>%80) 3.000 ile 10 nm arasında boyuta sahip olduğunu göstermiştir. Fiziko-mekanik özelliklere göre Ayazini tüfü, en yüksek toplam gözenekliliğe (%28,50) buna bağlı olarak da en yüksek su emme değerine (%15,44) ve en düşük tek eksenli basınç dayanımı değerlerine (13,84 MPa) sahiptir. Test edilen yapı taşları içerisinde en iyi fiziksel ve mekanik özelliklere andezitin sahip olduğu belirlenmiştir.

15 periyot tuz kristalleştirme deneyleri sonrasında, su itici kimyasal madde sürülen ve sürülmeyen örneklerin ultrases dalga hızı, tek eksenli basınç dayanımları ve ağırlık kayıpları incelenmiştir. Taze örneklerin ultrases dalga hızları Andezitte 2,18, Ayazini tüfünde 1,2, Seydiler tüfünde ise 1,95 km/s olarak ölçülmektedir. Ayazini tüflerinin sodyum sülfat çözeltisinde 15 periyot sonunda kübik yapısının bozulup dağılması nedeniyle ultrases dalga hızı tespit edilememiştir. Sodyum sülfat deneyi sonrasında ultrases dalga hızı ölçümleri Seydiler tüfünde %51,28, andezitte ise %72,02 oranında artış göstermiştir. Sodyum klorür çözeltisinde yapılan tuz kristalleştirme deneyleri sonucunda Ayazini, Seydiler ve andezitlerde sırasıyla 2,18, 1,2, ve 1,95 km/s olan ultrases geçiş hızları %64,68, %62,50 ve %68,21'dir. Özetle, su itici kimyasal madde sürülen tüm örneklerin ultrases dalga hızları artış göstermiştir.

Sodyum sülfat deneyi sonrasında tek eksenli basınç dayanımı ölçümleri Seydiler tüfünde %22,57 artış gösterirken, andezitte %10,73 oranında azalma göstermiştir. Sodyum klorür çözeltisinde yapılan tuz kristalleştirme deneyleri sonucunda Ayazini, Seydiler ve andezitlerde sırasıyla %15,61, %34,18 ve %17,05 oranında artış göstermiştir. Su itici kimyasal madde sürülen örneklerin tek eksenli basınç dayanımları da artmaktadır. Bu bilgiler, Afyon yöresi volkanik kayalar ile inşa edilen tarihi yapıların restorasyon ve konservasyon çalışmalarında değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Chen T.C., Yeung M.R., Mori N., Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze-thaw action. *Cold. Reg. Sci. Technol*, 38:127-136, 2004.
2. Torracca G., Lectures on Materials Science for Architectural Conservation. Getty Conservation Institute, Los Angeles. 193 p, 2009.
3. Angeli M., Hébert R., Menéndez B., David C., Bigas J.P., Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulphate, *Eng. Geol*, 115, 193–199, 2010.
4. Ca'rdenes V., Mateos F.J., Ferná'ndez-Lorenzo S., Analysis of the correlations between freeze-thaw and salt crystallization tests, *Environ. Earth. Sci*, 71, 1123–1134, 2014.
5. Vázquez M.A., Galán E., Ortiz P., Ortiz R., Digital image analysis and EDX SEM as combined techniques to evaluate salt damp on walls, *Constr. Build. Mater*, 45, 95–105, 2013.
6. Pötl C., Siegesmund S., Dohrmann R., Koning J.M., Wedekind W., Deterioration of volcanic tuff rocks from Armenia: constraints on salt crystallization and hydric expansion. *Environ. Earth. Sci.*, 77, 660, 2018.
7. Lubelli B., Cnudde V., Diaz-Goncalves T., et. al. Towards a more effective and reliable salt crystallization test for porous building materials: state of the art. *Mater. Struct.* 51 (2), 55, 2018.
8. Benavente D., Martínez-Martínez J., Cueto N., Ordoñez S., Garcia-del-Cura M.A., Impact of salt and frost weathering on the physical and durability properties of travertines and carbonate tufas used as building material. *Environ. Earth. Sci*, 77, 147, 2018.
9. Vázquez P., Thomachot-Schneider C., Mouhoubi K., Bodnar J.L., Avdelidis N.P., Charles D., Benavente D., Sodium sulfate crystallisation monitoring using IR thermography. *Infrared Physics and Technology*, 89, 231-241, 2018.
10. Sarıcı D.E., Kızılkaya N., Özdemir E., Polat, F., Evaluation of salt crystallisation effects on artificial marble. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 1 (2), 20-24, 2018.
11. Menéndez B., Estimators of the impact of climate change in salt weathering of cultural heritage. *Geosciences*, 8 (11), 401, 2018.
12. Benavente D., Cueto N., Martínez-Martínez J., García del Cura, M.A., The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks, *Environ. Geol*, 52, 215–224, 2007.
13. Alves C., Figueiredo C., Maurício A., Braga M.A.S., Aires-Barros L., Limestones under salt decay tests: assessment of pore network-dependent durability predictors, *Environ. Earth. Sci*, 63, 1511–1527, 2011.
14. Barbera G., Barone G., Mazzoleni P., Scandurra A., Laboratory measurement of ultrasound velocity during accelerated aging tests: Implication for the determination of limestone durability, *Constr. Build. Mater*, 36, 977-983, 2012.
15. Ghobadi M.H., Babazadeh R., Experimental studies on the effects of cyclic freezing–thawing, salt crystallization, and thermal shock on the physical and mechanical characteristics of selected sandstones, *Rock. Mech. Eng*, 48, 1001–1016, 2015.
16. Ünal M., Özkan İ., Kekeç B., Yapıtaşlarında tuz kristalleşmesine bağlı bozunmanın ultrasonik hız ölçümleri ile kestirimi, *Mersem 2006, Türkiye V. Mermer ve Doğaltaş Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 431-437, 2006.
17. Zedef V., Kocak K., Doyen A., Ozsen H., Kekeç B., Effect of salt crystallization on stones of historical buildings and monuments, Konya, Central Turkey, *Build. Environ*, 42, 1453-1457, 2007.
18. Ünal M., Gündoğdu N., The effect of salt crystallization on tuff used as building material, *e-Journal of New World Sciences Academy Engineering Sciences*, 6, (1), 41-49, 2011.

19. López-Doncel R., Wedekind W., Leiser T., et al. Salt bursting tests on volcanic tuff rocks from Mexico, *Environ. Earth. Sci*, 75, 212, 2016.
20. Ioannou I., Hoff W.D., Water repellent influence on salt crystallisation in masonry, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers Construction Materials*, 161, CM1, 17–23, 2008.
21. Ziyaettin N., Tanaçan L., Kimyasal uygulamalarının Kuzey Kıbrıs yapı taşlarının durabilitesi üzerine etkisi. *ITU Journal Series A: Architecture, Planning, Design*, 10 (2), 39-50. 12, 2011.
22. Licchelli M., Malagodi M., Weththimuni M.L., Zanchi C., Water-repellent properties of fluoroelastomers on a very porous stone: Effect of the application procedure, *Progress in Organic Coatings*, 76, 495–503, 2013.
23. Karapanagiotis I., Pavlou A., Manoudis P.N., Aifantis K.E., Water repellent ORMOSIL films for the protection of stone and other materials, *Mater. Lett*, 131, 276–279, 2014.
24. Salazar-Hernández C., Cervantes J., Puy-Alquiza M.J., Miranda R., Conservation of building materials of historic monuments using a hybrid formulation, *J. Cult. Heritage*, 16, 185–191, 2015.
25. TS EN 12370, Türk Standartları, Doğal Taşlar-Deney Metotları-Tuz Kristalleşmesine Direncin Tayini, TSE, Ankara, 8, 2001.
26. TS EN 1936, Doğal taşlar-Deney Yöntemleri-Gerçek Yoğunluk, Görünür Yoğunluk, Toplam ve Açık Porozite Tayini, TSE, Ankara, 10 s, 2010.
27. TS EN 13755, Doğal Taşlar-Deney Yöntemleri-Atmosfer Basıncında Su Emme Tayini, TSE, Ankara, 10 s, 2014.
28. TS EN 14579, Doğal Taşlar-Deney Yöntemleri-Ses Hızı İlerlemesinin Tayini, TSE, Ankara, 14, 2006.
29. TS EN 1926, Doğal Taşlar-Deney Yöntemleri-Tek Eksenli Basınç Dayanımı Tayini, TSE, Ankara, 19, 2013.
30. Le Bas M.J., Le Maitre R.W. and Woolley A.R., The Construction of the total alkali-silica chemical classification of volcanic rocks, *Miner. Petrol*, 46 (1-22), 1992.
31. Çelik M.Y., Kaçmaz A.U., The investigation of static and dynamic capillary by water absorption in porous building stones under normal and salty water conditions, *Environ. Earth. Sci*, 75, 307, 2016.
32. Klopfer H., Feuchte. In: Lutz P et al (eds) *Lehrbuch der Bauphysik*. Teubner, Stuttgart, 329–472, 1985.
33. Siegesmund S., Dürrast H., Physical and Mechanical Properties of Rocks. In: *Stone in Architecture*, 4th edition, Siegesmund S., Snethlage R. eds., Berlin: Springer, 97–225, 2011.
34. Flatt, R.J. Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated, *J. Cryst. Growth*, 242, 435–454, 2002.
35. Benavente D., García del Cura M.A., Fort R., Ordonez S., Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallization in porous media of stone, *J. Cryst. Growth*, 204, 168-178, 1999.
36. Sousa L.M.O., Suárez Del Río L.M., Calleja L., Ruiz De Argandoña V.G., Rodríguez Rey A., Influence of microfractures and porosity on the physico-mechanical properties and weathering of ornamental granites, *Engineering Geology*, 77, 153-168, 2015.
37. Doehne E., In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observations at high magnification using the environmental scanning electron microscope. Fassina, O.A.Z., editor, *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*. (Venice, Italy), 143-150, 1994.
38. Theoulakis P., Moropoulou A., Salt crystal growth as weathering mechanism of porous stone on historic masonry, *Journal of Porous Materials*, 6 (345–358), 1999.