

Mésző műemlékek károsodása környezeti hatásokra**c. K 63399 nyilvántartási számú OTKA pályázat****Záró jelentése****Összefoglalás**

A kutatás keretén belül hazai és németországi mésző műemlékek, valamint hazai mésző bányákból származó mintákon elemeztük a környezeti hatások által okozott elváltozásokat. A vizsgált műemlék épületek egy része városi szennyezett, más részük vidéki kevésbé szennyezett levegővel jellemezhető környezetben található. A mállási jelenségek morfológiai osztályozása mellett az alapkőzetből, a mállási kéregből és a kőfelületre ülepedő porból is mintákat vettünk. A helyszíni vizsgálatok során a kőfelületek fizikai tulajdonságait is elemeztük (felületi szilárdság, vízfelvétel, relatív nedvesség tartalom). A laboratóriumi elemzések részét képezte a minták szöveti jellegeinek leírása (polarizációs mikroszkóp, pásztázó elektronmikroszkóp), ásványtani (XRD, derivatográf) és geokémiai összetételének meghatározása (röntgen fluoreszcencia, LA-ICP-MS, ion kromatográfia, PAH tartalom GC-MS, stabil kén izotóp arányok). A kőbányákból származó minták közfizikai vizsgálatára azért volt szükség, mert a műemléki kőanyagok fizikai tulajdonságait a kisméretű műemléki mintákon nem lehet teljesen meghatározni. Azonosítottuk a mésző műemlékeken előforduló leggyakoribb mállási formákat. A mállási kéreget színük és megjelenési formájuk alapján kategorizáltuk: 1) fekete gömbös mállási kéreg, 2) fekete sík kéreg, 3) porkéreg, 4) fehér vékony kéreg és 5) fehér vastag mállási kéreg. Igazoltuk hogy a kéreg megjelenésében a mikroklimatikus tényezők és a kitettség mellett a mésző szöveti jellemzői is szerepet játszanak. A fehér kéreg leginkább a porózus mészőkövekre jellemzők. Egyéb kőzettípusokon végzett mérések igazolták, hogy a vulkáni tufák is hasonló morfológiájú mállási formákat mutatnak.

A mállási kéreg, az alapkőzet és az ülepedő por ásványtani összetétel meghatározásából kiderült, hogy a kéreg anyaga uralkodóan gipsz, de emellett kvarc és helyenként agyagásványok is megjelennek, de a gipszképződés már a felületre lerakódott porban megindul. Az elemek közül a mállási kéregben feldúsul a kén mellett a cink és az ólom is. A kőfelületre lerakódó porban található elemek egy része könnyen mobilizálható így a por jelentős szerepet játszik a mállási kéreg kialakulásában. A kéreg nem egységes, hanem eltérő szöveti jellemzőket mutató szakaszokra osztható. A mállási kéreg fizikai tulajdonságai eltérnek az alapkőzettől, mert nagyobb felületi szilárdsággal, kisebb porozitással és vízfelvétellel rendelkeznek. A kéreg tehát védőréteget képeznek a mészőköveken, de a kéreg leválásával a porózus mészőkövek gyors pusztulásnak indulhatnak, vagy a felületük a másodlagos kéreg kialakulásával stabilizálódhat. A városi szennyezett levegőjű területeken és a vidéki háttér helyszíneken vizsgált műemlékek mindegyikének mállási kéregében ki lehetett mutatni az ólom és kén jelenlétét. Ugyanakkor a PAH koncentráció szempontjából jól elkülöníthetők voltak a városi és a vidéki helyszínek mind a hazai, mind a németországi minták alapján. A műemlékeken található mészőkövek és az azokon kialakult mállási kéreg tehát dokumentumai a múltbéli és a jelenlegi légszennyeződési viszonyoknak és egyfajta

környezeti indikátorként használhatók. A kutatás támogatásával 40 publikáció készült, amiből 8 SCI-s cikk, több külföldi könyvfejezet és több szerkesztett hazai és külföldi kötet található.

1. Bevezetés

A hazánkban legelterjedtebb műemléki kőzeteknek, a mészköveknek, a környezeti hatásokra bekövetkező elváltozásait, károsodási jelenségeit és ezek laboratóriumi körülmények közti vizsgálatát tűzte ki célul a kutatás. Középületeink és műemlékeink túlnyomó részének építő és díszítőköve, továbbá hazai szobraink többsége is mészkő anyagú. A kutatás során a különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező mészkövek károsodását tanulmányoztuk olyan hazai középületeken és műemléképületeken, amelyek nagyrészt szennyezett levegőjű városi területeken találhatóak. A mállásra legérzékenyebb hazai mészkő változat a mérnökgeológiában „durva mészkő” néven ismert porózus mészkövek, amelyek közé uralkodóan a Miocén korban keletkezett kőzetváltozatok tartoznak. Összehasonlításképpen más mészkő típusok így a forrásvízi mészkő/édesvízi mészkő és a mérnöki gyakorlatban tömött mészkőként ismert erősen cementált tengeri eredetű mészkövek viselkedését is elemeztük. A hazai minták mellett lehetőség nyílt Németországi helyszínekről származó kőzet-, mállási kéreg- és üledő por mintáinak elemzésére is. Ez azért volt különösen fontos, mert így nemzetközi összehasonlításban is értékelhető adatokat kaptunk az eltérő légszennyezettségű (városi, ipari és vidéki) területekről származó mészkő épületek tönkremeneteli folyamatairól. Azért, hogy a mészkő mállási folyamatainak specifikus jellegét megértsük célszerű volt még olyan kőzeteket is vizsgálni, amelyek a légköri eredetű szennyeződésekre kevésbé érzékenyen reagálnak. Ezért érdemesnek tűnt egy a vulkáni tufából álló műemlék mállási bélyegeit összevetni a mészkövekével. A két eltérő kőzettípus a mészkő és a vulkáni tufa, több hasonlóságot is mutattak mállás szempontjából.

Az OTKA támogatás segítségével kapott kutatási eredmények közvetlenül használhatók a műemlékvédelemben, a mészkőből épült műemléképületek, szobrok és faragványok megfelelő kőkonzerválási eljárásainak kiválasztásához és alkalmazásához. A zárójelentés összefoglaló módon ezeket kitérve a kutatás során tanulmányozott műemléki kőanyagokra és vizsgálati módszerekre. A már megjelent cikkeket és könyvfejezeteket illetve az elkészült publikációk mindegyikét terjedelmi okokból a jelentés nem sorolja fel, csak a legfontosabbakat emeli ki.

2. Korábbi ismeretek, célkitűzés

A mészkö műemlékek nem örök életűek, és a természetes pusztulási folyamataikat, mállásukat az emberi hatások még tovább fokozzák. Ezen belül is a légszennyeződés az egyik legkárosabb antropogén hatás, amely nagy mértékű mállást és elváltozást okoz, amit már korán felismertek (Schaffer 1932) és ezt követően is számos nemzetközi publikációban igazoltak (Kieslinger 1949, Amoroso és Fassina 1983, Moropoulou et al. 1998, Antill és Viles 1999, Grossi et al. 2003, Bonazza et al. 2004). Ez különösen a városi környezetben szembetűnő (Rodriguez-Navarro és Sebastian 1996) amelyet jól jelez a mészkö épületek feketedése. Néhány kivételtől eltekintve (Láczay 1944, Kertész 1988) nagyon kevés adat állt rendelkezésünkre arról, hogy a hazai mészkövek és mészkö épületek milyen károsodást mutatnak, és hogy viselkednek. Láczay (1944) a Műegyetem tetejére kitett mészkö mintákon már vizsgálta, hogy az esőnek-fagynak kitett mészköben milyen változások mennek végbe, de érthető módon az akkori kor színvonalának megfelelően elsősorban csak a kőzet fizikai tulajdonságaira koncentrált.

A kőzetek és ezen belül a mészkövek tönkremeneteli módja igen változatos és sokrétű folyamat eredménye, amelyet a kőzetfelület és az alatta található kőzet zóna vizsgálatával jól jellemezhetünk. A roncsolásmentes vizsgálatokkal - ahogy azt a hazai szerzők is bemutatták (Kleb 1971, Gálos 2003) – bármilyen kőzet állapotát jellemezhetjük, minősíthetjük. A fizikai tulajdonságokon kívül még leírhatjuk a mállási formák morfológiáját, ásványos és geokémiai összetételét és azok területi eloszlását. A hazai mészkö műemlékek korábbi vizsgálatait áttekintve (Kertész 1988, Török 2002, 2003, Smith et al. 2003, Török és Rozgonyi 2004) látható, hogy az OTKA pályázatban vállalt, mindezen szempontok szerinti részletes elemzése, többek között a mállási kérgék és az alattuk található elváltozott kőzetek összetételének és kőzetfizikai tulajdonságainak ilyen jellegű vizsgálata eddig még ilyen részletességgel nem készült el. Mindezek a mérhető tulajdonságok azért fontosak, mert a mállott zónák és a befogadó kőzet mechanikai és ásványtani különbségei olyan információkat hordoznak, amelyek ismeretében jellemezhetjük a mállási kérgék kialakulását és megmagyarázhatjuk a kőzetek mállás által okozott tönkremenetelét, pl. a mállási kéreg képződését, felhólyagosodását, és lepergését. Másik fő vizsgálati irány a légszennyező komponensek hatása és szerepe a kőzetmállásban. Ezt nemzetközi szinten részletesen vizsgálták (Ausset et al. 1999, Bonazza et al. 2004), de nagyon kevés adat áll rendelkezésünkre arról, hogy a kőzetek tönkremenetele például a mállási kérgék morfológiája, ásványos és geokémiai összetétele hogyan változik a különböző mértékben szennyezett városi és vidéki területeken. A mállási kérgék és az alattuk található elváltozott kőzetek geokémiai összetételét és ehhez kapcsolódó kőzetfizikai tulajdonságait sem tanulmányozták eddig részletesen. Arra sem készültek korábban tanulmányok, hogy a városi közlekedésből származó szennyezett, az ipari szennyeződéssel

sújtott és a vidéki légszennyeződéssel nem érintett területeken milyen összetételű por ülepedik le a műemlékek felületére és e porok összetétele hogyan befolyásolja a műemléki kőanyag mállását. A jelen kutatás volt az első, amely a hazai és egy más országra jellemző mállott mésző műemlékek tulajdonságait elemezte, valamint az ülepedő por szerepét és a mállási zónák ilyen jellegű vizsgálatát tűzte ki célul. Mindezek a mérések és elemzések azért fontosak, mert a mállott zónák és a befogadó közet mechanikai és ásványtani különbségei olyan információkat hordoznak, amelyek ismeretében jellemezhetjük a mállási kérgék kialakulását és megmagyarázhatjuk a közetek mállás által okozott tönkremenetelét, pl. a mállási héj képződését, felhólyagosodását, és lepergését.

A kutatás másik részében hazai mészőkövek labor körülmények közötti viselkedését tanulmányoztuk, kitérve a bányából származó közetek fizikai tulajdonságainak, szöveti jellemzőinek változására az időállósági vizsgálatok során. Itt a két leggyakrabban beépített hazai közetváltozat a durva mésző és az édesvízi mésző elemzésére koncentráltunk különös tekintettel a műemlékekbe beépített közetek viselkedésére.

A kutatás fő céljaként tehát az szerepelt, hogy megértsük a mésző műemlékek mállási és közet tönkremeneteli folyamatait és olyan eredményeket kapjunk, amelyek közvetlenül használhatók a műemlékvédelemben, a mészőből épült műemléképületek, szobrok és faragványok megfelelő kőkonzerválási eljárásainak kiválasztásához és alkalmazásához. Ezek mellett az így nyert ismeretek alkalmazhatók az új mérnöki létesítmények tervezésénél, a megfelelő, a városi környezetet jobban elviselő közetanyag és restauráló anyag kiválasztásánál.

3. Módszerek

A kutatás első fázisában a megfelelő műemléki helyszíneket választottuk ki. Ez részben terepbejárással részben archív adatok dokumentumok alapján történt. A vizsgálandó épületek helyszínek kiválasztásakor a közetanyag mellett figyelembe vettük a mikro-klimatikus viszonyokat (pl. kitettség), a légszennyezettségi adatok hozzáférhetőségét és a műemlék jellegű épületeknél a mintavételi korlátokat (Török és Přikryl 2010).

Második lépésként a kiválasztott helyszínek kőanyag azonosítása, azaz litológiai jellemzése készült el, amelyet a kőfelületek mállási típusainak leírása és geomorfológiai alapú jellemzése követte Smith et al. (1992) és Fitzner et al. (1995) módszerei alapján. A helyszíni vizsgálatok részét képezte még a felfelületek mechanikai jellemzőinek meghatározása roncsolásmentes módszerekkel: Schmidt kalapács, Duroszkóp, illetve mikro-fúrási ellenállás (Török 2006 a, b, 2008a). Ezen felül az adott kőfelületek vízfelvételi tulajdonságait és esetenként termális

jellemzőit rögzítettük (Török 2009). A helyszíni mérések során kisméretű mintákat vettünk. A mintázás három főbb jellemző anyagra koncentrált: 1.) alapkőzet, 2) elváltozott kőzet és 3) ülepedő por.

A korlátozott mintavétel miatt, és a kőzetfizikai vizsgálatok nagyobb anyag szükséglete miatt, a műemlékek mellett a műemlékekben használt kőzetekkel azonos, vagy feltételezhetően azonos kőzetminták laboratóriumi kőzetfizikai vizsgálatára is sor került. Referencia anyagként két kőfejtőből a sóskúti és a süttöi kőfejtőből vettünk kőzettömböket a laboratóriumi kőzetfizikai vizsgálatokhoz. Ezek vizsgálata lehetővé tette a műemlékekben előforduló mállott és „bánya friss” kőzetek tulajdonságainak összehasonlítását (Přikryl és Török 2010, Török és Přikryl 2010).

A begyűjtött mintákat a laboratóriumi vizsgálata képezte a kutatás következő főbb részét. Itt el kell különíteni a műemlékekből származó kisméretű minták, valamint a bányából vett tömbminták vizsgálatát. A műemléki minták szöveti jellemzőit vékonycsiszolatok polarizációs mikroszkópos elemzésével, míg ásványtani összetételét röntgen diffrakcióval és derivatográffal határoztuk meg. A kőzet és porminták geokémiai összetételének megadása röntgen fluoreszcencia, LA-ICP-MS módszerekkel történt meg. Kiválasztott minták vízdoldható komponenseit ion kromatográfiás módszerrel elemeztük. Ezen felül minták PAH (policiklikus-aromás-szénhidrogén) tartalmát GC-MS módszerrel határoztuk meg (Török et al in press). A minták mikromorfológiáját és mikroelem összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-EDX) határoztuk meg, továbbá a porminták szemcséinek morfológiáját és azok összetételét is e módszerrel elemeztük. Néhány kéreg és por minta stabil kén-izotópos elemzése is elkészült (Török 2008b).

4. Vizsgált kőzettípusok és helyszínek

4.1. Kőzettani jellemzők

A vizsgált műemlék épületeknél a kőzettani jellemzőket a helyszíni és laborvizsgálatok alapján lehetett megadni. A vizsgált kőzettípusok közül a durva mészkő változatos szöveti jellegű formáit három főbb csoportba lehetett besorolni: 1) finomszemű, 2) középszemű és 3) durva bioklasztos (1. ábra) (Török 2006a, 2007a, Pápay és Török 2007a,b). A finomszemű változatra jellemző, hogy uralkodóan peloidokat, ooidokat és szabad szemmel alig kivehető kisméretű pórusokat tartalmaz. A középszemű változat is uralkodóan jól lekerekített karbonátos szemcsékből ooidokból áll, de ebben már szabad szemmel is megfigyelhető nagyobb méretű,

néhány milliméteres pórusok jelennek meg. Az ooidok mellett mikro-onkoidok és egyéb karbonátos szemcsék, kisméretű héjtöredékek, vagy mészalga csomók is jellemzők erre a mészkő változatra. A durva bioklasztos szemű változatban megjelennek nagyobb méretű akár centimétert is elérő héjtöredékek, amelyek még a kőzet vágott felületén is jól láthatók. Erre a típusra jellemző, hogy a kisméretű pórusok mellett, nagyméretű szabálytalan alakú pórusok is előfordulnak benne. A héjtöredékek és a pórusok miatt a kőzet felülete érdes.

A másik a vizsgált hazai műemlékekben azonosított főbb hazai karbonátos kőzet a forrásvízi mészkő vagy travertínó volt. Ennek is több változatát azonosítottuk az épületek kőszervezeteiben (Török 2006a, 2008b, Török és Vásárhelyi 2010).

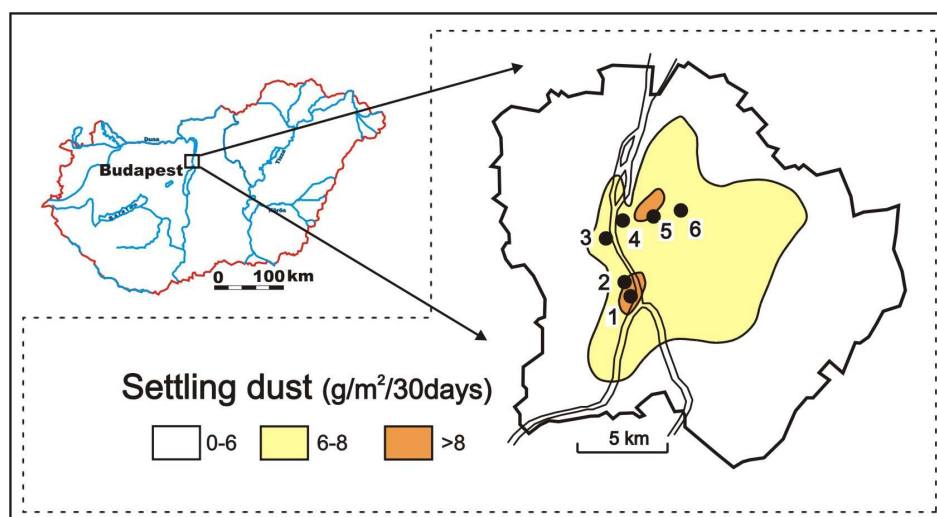
A kutatás keretében a hazai mészkövekkel összehasonlított és elemzett németországi műemlékek uralkodóan, Muschelkalk-ból, travertinből álltak (Török et al. in press).

A mészkő műemlékek mállási folyamatinak jobb megértésért, összehasonlításként műemlékbe beépített vulkáni tufák és egyéb műemléki kőanyagok mállási formáit és morfológiai jellemzőit is elemeztük (Török et al. 2006b, 2007b, Schneider et al. 2008).

4.2. Helyszínek

A vizsgálatba bevont műemlékek részletes listáját ld. Török 2007a, b, 2008a, Török et al. in press, Schneider et al. 2008. Itt csak összefoglalóan annyit kell megjegyezni, hogy a városi szennyezett levegőjű helyszíneket Budapesti épületek képviselték, amelyek részben a az erősen szennyezett belvárosi területeken (Andrássy u, Országház, Bakáts-tér, Szent István Bazilika), részben a kissé kiemeltebb szelesebb részekben találhatók (Mátyás-templom, Citadella). A mikroklíma szempontjából is eltérő fekvésű épületek (pl. Duna-part: Országház, BME Központi épülete, rakparti támfalak) erősen szeles kevésbé párás levegőjű területek (pl. Citadella) egyaránt szerepeltek (1. ábra).

A vidéki helyszínek közül ki kell emelni Székesfehérvárt (Farkas és Török 2009, 2010, Török et al. in press), Biatorbágyot (Török et al in press), míg az előbbi egy kis városi nagyobb por szennyeződéssel jellemezhető, addig az utóbbi háttér szennyezettségi értékeket mutató területnek számít (Török et al in press). További hazai helyszínek közül még az egri várát (Török et al. 2006b, 2007b) a sümegi várat, a visegrádi királyi palotát és somlói vár kőanyagát is vizsgáltuk (Török et al. 2007c)



1. ábra. Budapest térképe a leülepedő por koncentrációjával és néhány fontosabb mintázott műemléki helyszín feltüntetésével: 1) BME központi épülete sík; 2) Citadella; 3) Mátyás-templom; 4) Országház; 5) Képzőművészeti Egyetem épülete (Andrássy út); 6) Szépművészeti Múzeum (Török 2007a nyomán)

A hazai kőfejtők közül a sóskúti (Pápay és Török 2007a, 2008, 2010, Polányi és Török 2008) és süttöi (Török 2007, Török és Vásárhelyi 2010) anyagának időállósági vizsgálatát végeztük el.

A nemzetközi összehasonlításként bevont külföldi vizsgálati helyszínek mindegyike németországi. Onnan ipari területek (pl. Rüdersdorf, Halle), nagyvárosi szennyezett területek (Kölni Dóm) és háttér szennyeződési területek (pl. Mühlhausen) beépített kőanyagának elváltozásait vizsgáltuk (Török et al. in press).

5. Eredmények

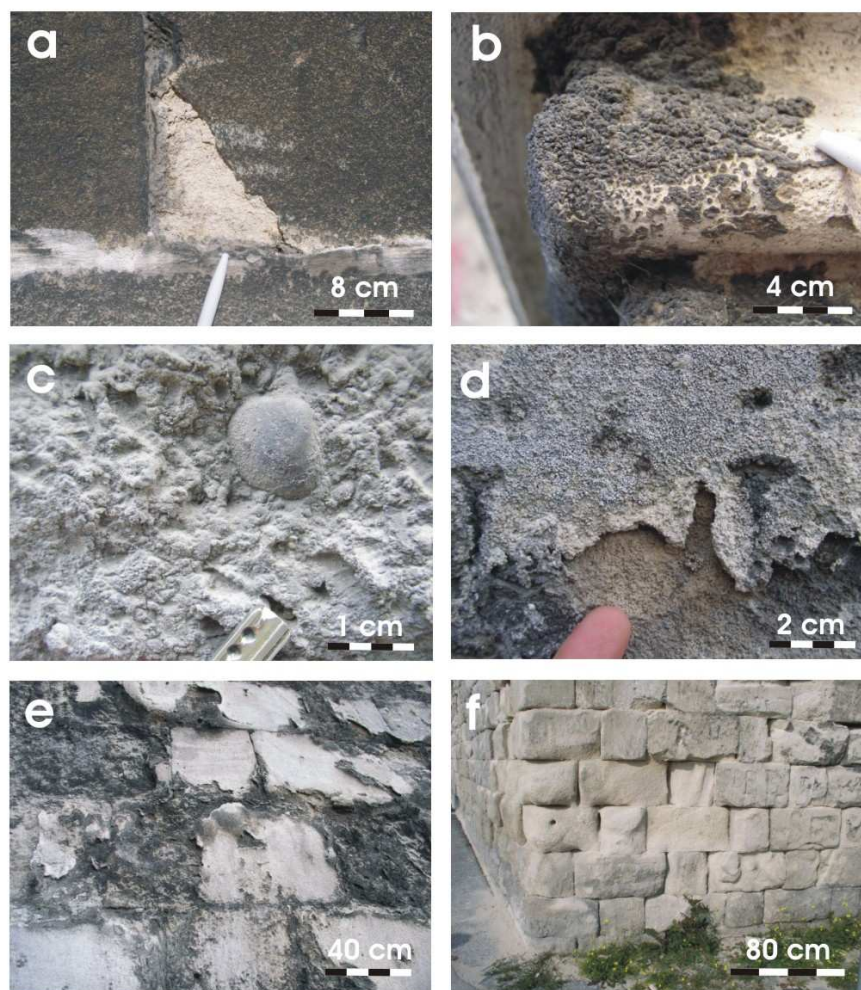
5.1. Mállási formák morfológiája

A mállási formákat morfológiájuk alapján lehetett osztályozni. A mállási kérgeket színük és megjelenésük alapján sötét és világos kérgekre lehetett bontani. Ezen belül megkülönböztethetünk 1) fekete gömbös mállási kéreget, 2) fekete sík kéreget, 3) porkérget, 4) fehér vékony kéreget és 5) fehér vastag mállási kéreget. Az első három minden mészkő változaton megjelenik, míg az utolsó kettő inkább a porózus mészkő változatokra jellemző. A kutatás keretében azonosított főbb mállási és tönkremeneteli típusokat a 2. ábra mutatja be.

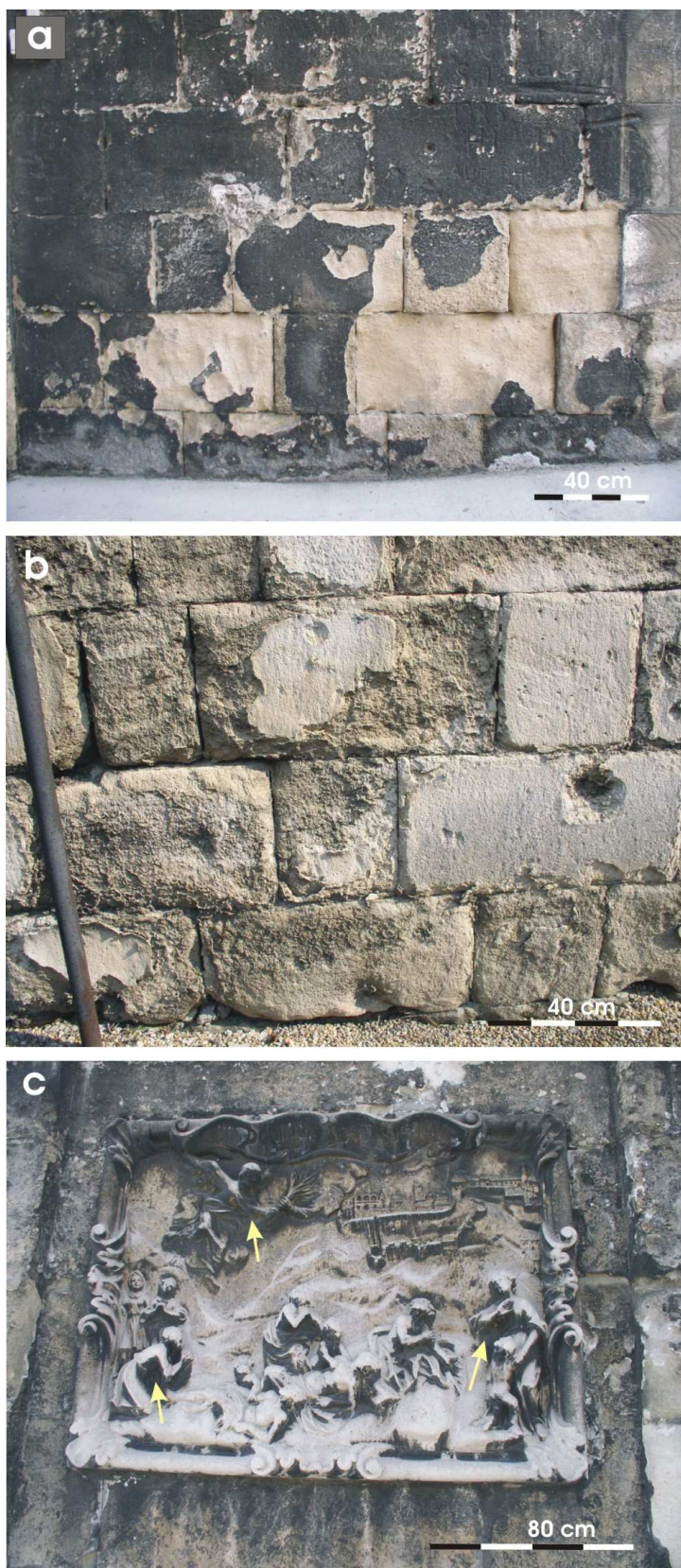
A helyszíni faltérképezések igazolták, hogy a mállási formák együttesen jelentkeznek és az uralkodó forma megjelenésére döntő hatással vannak a mikroklimatikus tényezők, a fal kitettsége. A csapóesőtől védett, ugyanakkor nedves falfelületeken fekete kérgék alakulnak ki (3.a ábra), a szélnek és esőnek közvetlenül kitett porózus mészkő felületeken fehér kérgék

képződnek (3.b. ábra), míg a részben védett részben kitett díszítőelemeken, párkányokon a felületi feketedés mellett fehérre mosott részek is megjelennek (3.c. ábra).

Meglepő módon a nem karbonátos alapanyagú kőzeteken is hasonló mállási formák alakulhatnak ki, így a hazai savanyú tufákon, az egri vár kőelemeinek vizsgálata során azonosítani lehetett mállási kéregket, különféle kéregleválási formákat is (Török et al. 2006b, Török et al. 2007b)



2. ábra. Mállási formák: a) sík fekete kéreg (Mátyás-templom); b) gömbös fekete kéreg (Mátyás-templom); c) szürke porkéreg (BME központi épülete); d) vékony fehér kéreg (Citadella); e) vastag leváló fehér kéreg és többszörös kéregképződés és felhólyagosodás (Citadella); f) sarkok lekerekedése szemcse kipergés miatt (Citadella) (Török 2007b nyomán)



3. ábra. Mállási formák megjelenése a kitettség függvényében: a) csapóesőtől védett felületeken a sík fekete kéreg megjelenése, amely részben már levált (Citadella bejárati kapu); b) leváló fehér mállási kéreg csapadéknak és szélnek kitett falfelületen (Citadella); c) részben kitett felületek védett részén felületi elfeketedés (nyílak), kitett részén fehér kéreg és kéregképződés (Szentháromság szobor, Budai Vár), (Török 2007b nyomán)

5.2. Mállási formák és ülepedő por szöveti jellemzői

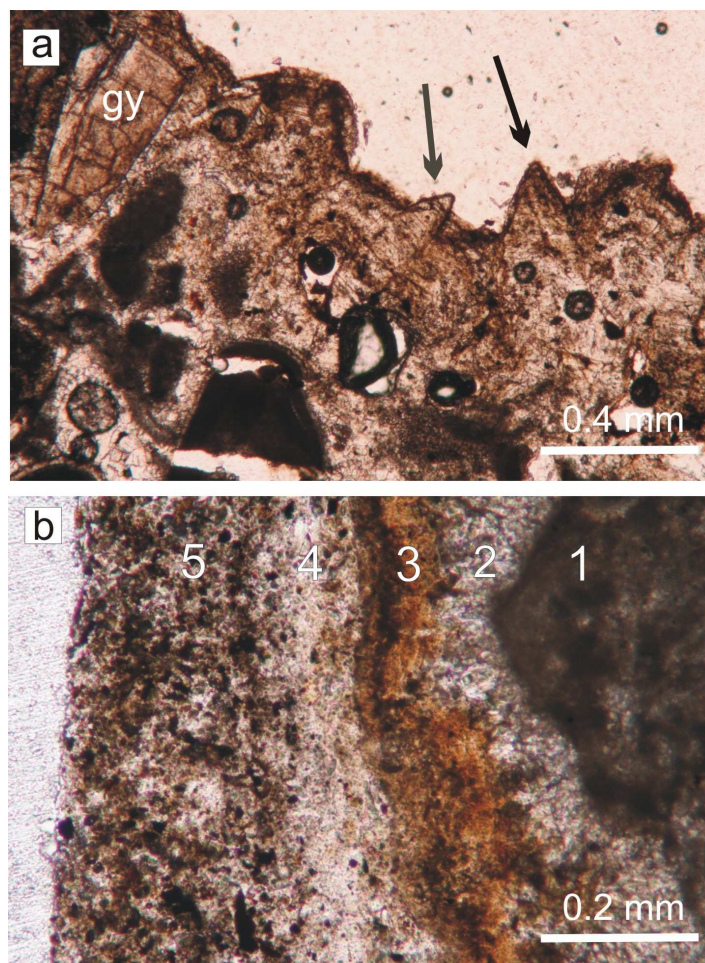
A mállási kéregből készített keresztmetszeti és vékonycsiszolatos vizsgálatok alapján igazolható, hogy a mésző felületén kialakuló mállási kéreg szabálytalan felület mentén érintkezik az alapkőzettel (4. ábra).



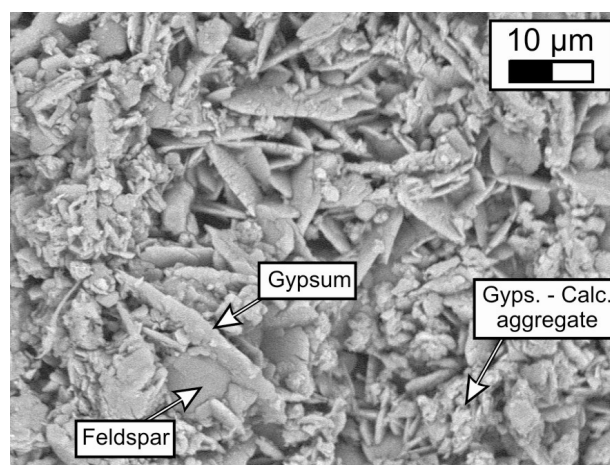
4. ábra. Ooidos mészővön kialakult gömbös fekete mállási kéreg egyenlőtlen érintkezési felülete és a kéreg alatti cementált világos színű kalcitos zóna (Török 2007b nyomán)

A kéreg mikroszkópi vizsgálatából kiderült, hogy több eltérő szövetű zóna azonosítható a kéregen belül, amelyek kéreg típusonként más jellegűek és megjelenésűek lehetnek (5. ábra).

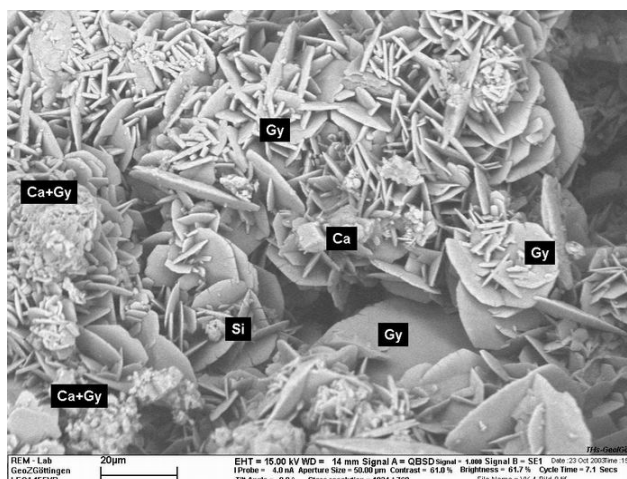
A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a különböző mésző változatokon kialakuló mállási kéreg hasonló mikro-morfológiájúak (6. ábra, 7. ábra), de az egyes kéreg típusokon belül előforduló ásványok és komponensek aránya tükrözheti a háttér szennyeződést (szálló por) és a kitettséget (Török et al. in press).



5. ábra. Fekete mállási kéreg polarizációs mikroszkópos szöveti jellemzői: a) a kőzet felületére közel merőlegesen nőtt megnyúlt gipsz (gy) kristályok (nyilak); b) jellegzetes zónás felépítésű gömbös kéreg: (1) alapkőzet, (2) vékony víztiszta gipsz kristályok alkotta zóna, majd (3) vas-oxid dús réteg, felett kevés zárványt tartalmazó gipsz (4) és erősen zárványdús, fekete szemcséket tartalmazó uralkodóan gipszből álló külső réteg (Török et al in press nyomán)



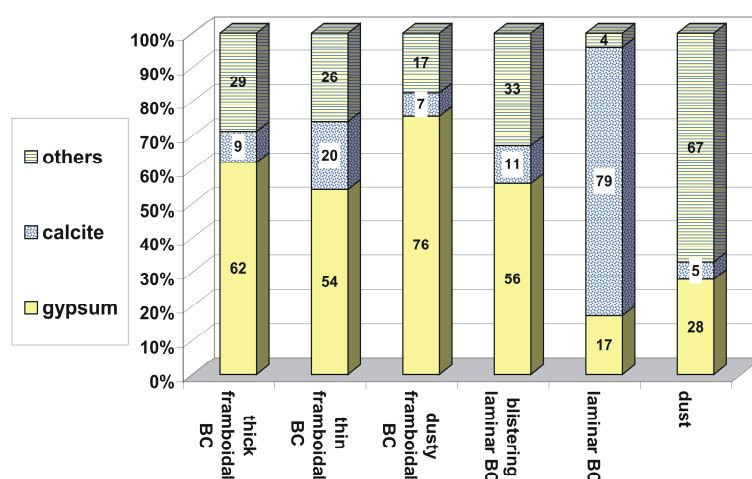
6. ábra. Gipsz rozetták és gipszes-kalcitos szemcse aggregátumok fekete mállási kéreg felületén, miocén „durva mészkő” (Citadella, Török et al. 2007b)



7. ábra. Gömbös fekete kéreg az édesvízi mészkövön, hasonló morfológiát mutat, mint a durva mészkövön kialakult kéreg (ld. 6. ábra). A kérget gipsz rozetták (Gy) gipszes-kalcitos szemcse aggregátumok (Ca+Gy) és szilícium-dús pernye alkotja (Si) (Budai Ifjúsági Park, Török 2008)

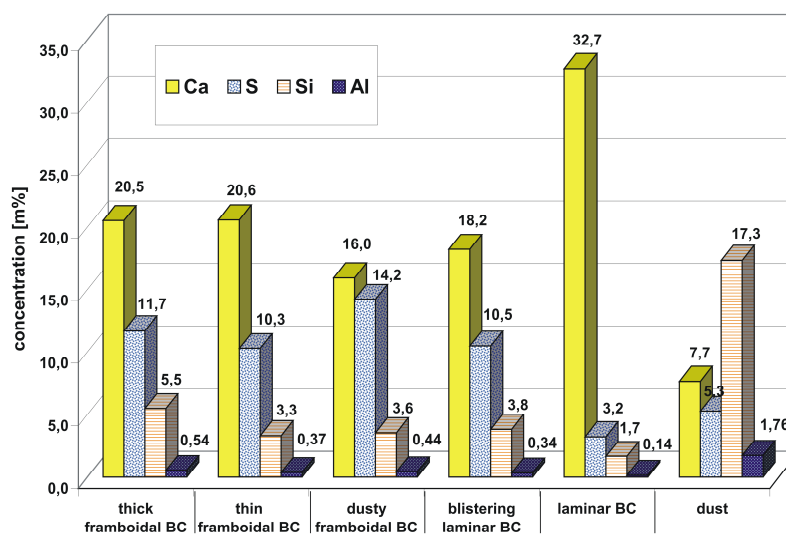
5.3. Ásványtani és geokémiai összetétel

Az alapkőzet, a mállási kéreg, és a kéreg felületére leülepedő por ásványos összetétele eltérő. A gipsz, mint a mállás hatására megjelenő másodlagos ásvány nem csak a mállási kéregben jelenik meg, hanem a kéreg alatt található alapkőzetben is kimutatható (8. ábra). Emellett a porban is minden vizsgált helyszínen megjelent (Török 2008b, Török et al. in press). A kéreg morfológiai osztályozását tekintve legnagyobb arányban a gömbös fekete mállási kéregben mutatható ki.



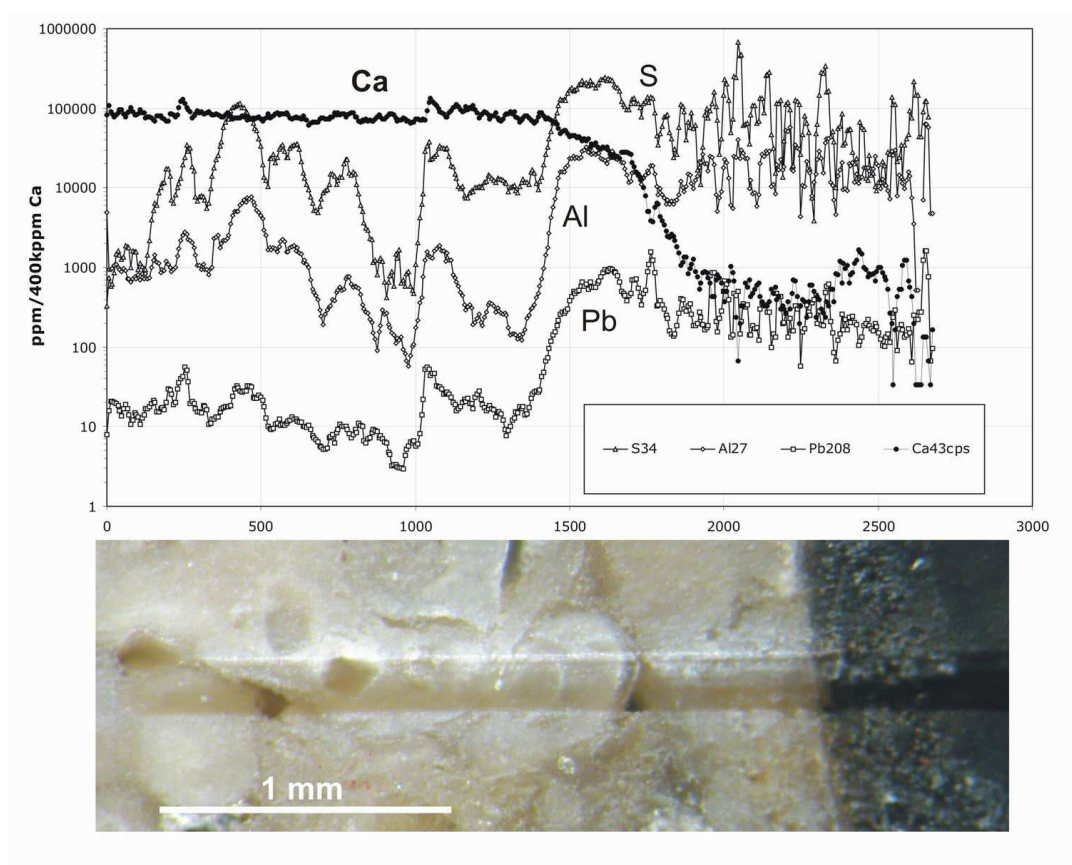
8. ábra. Mállási kéreg és ülepedő por átlagos ásványos összetétele budapesti forrásvízi mészkő műemlékeknél (BC-black crust - fekete mállási kéreg, Török 2008b)

A mállási kéreg kémiai összetételére jellemző, hogy az alapkőzethez képest jelentősen feldúsul bennük a kén (Siegesmund et al. 2008). A kén mellett, a szilícium és az alumínium is jelentős arányt képvisel, amely arra utal, hogy a szálló por komoly mértékben hozzájárul a kéreg képződéshez, hiszen ezek az elemek kvarc és egyéb szilikátok (pl. földpátok, agyagásványok) jelenlétére utalnak (9. ábra). A szálló porban az oldható és mobilizálható anionok és a mobilizálható fémek (pl. Fe, Mn, Zn) aránya jelentős mértékű (McAlister et al. 2006, 2008), amely így nagy mértékben hozzájárul a mállási kéreg képződéshez.

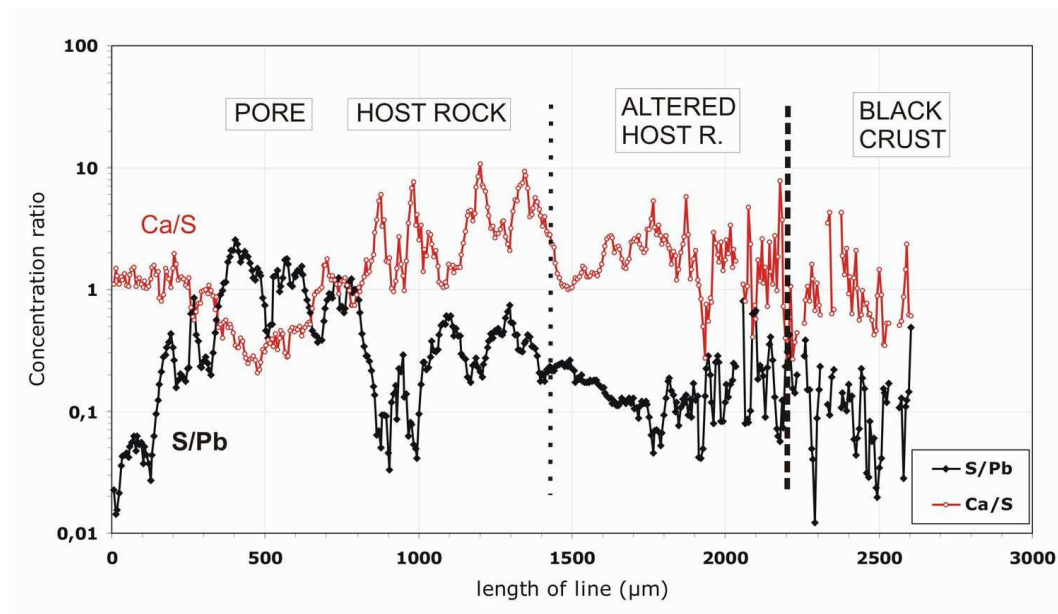


9. ábra. Mállási kéreg és ülepedő por kalcium, kén, szilícium és alumínium tartalma (BC-black crust - fekete mállási kéreg, Török 2008b)

Az ólom is jelentős mértékben kimutatható volt, mind a por, mind a mállási kéreg mintákban. Az elem eloszlást a kéreg felületére merőlegesen vizsgálva látható, hogy a mállási kéreg alatti zónában is még viszonylag nagy koncentrációban jelentkezik az ólom és a kén (10. ábra). A Ca/S és a S/Pb arány jól jelzi, hogy nem csak a kéreg összetétele eltérő az alapkőzetétől, hanem az alapkőzetben egy átalakulási zóna látható, amelyben még viszonylag magas az ólom koncentráció és a kén aránya (11. ábra).



10. ábra. A Ca, a S, az Al és az Pb eloszlása a fekete mállási kérgben és az alatta található ooidos mészkőben (Ca a másodpercenkénti intenzitásként, míg a többi elem ppm-ben van ábrázolva, Török et al in press)



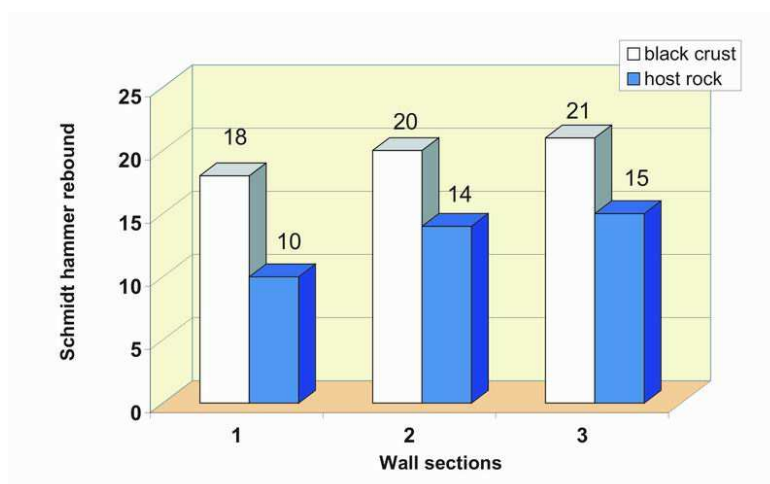
11. ábra. Ca/S és S/Pb arányok a fekete mállási kérgben és az alapkőzetben. Egy jól azonosítható elváltozott zóna jelenik meg a mállási kérg alatta az ooidos mészkőben. A teljes 3 mm-hosszúságú mérési szelvény képe a 11. ábrán látható (Török et al in press).

A mállási folyamatoknál az esővízből származó kén, mint a gipsz egyik fő alkotója jöhet szóba, hiszen a természetes kőzetben, a vizsgált mészkövekben, a kén tartalom elhanyagolható és nem kimutatható. A folyamatok jobb megértésre esővíz és mállási kéreg kén izotópos összetételét is meghatároztuk (Siegesmund et al. 2007). Az izotóp arányok alapján látható, hogy a gipszes kéreghez a kén a légköri forrásokból származik.

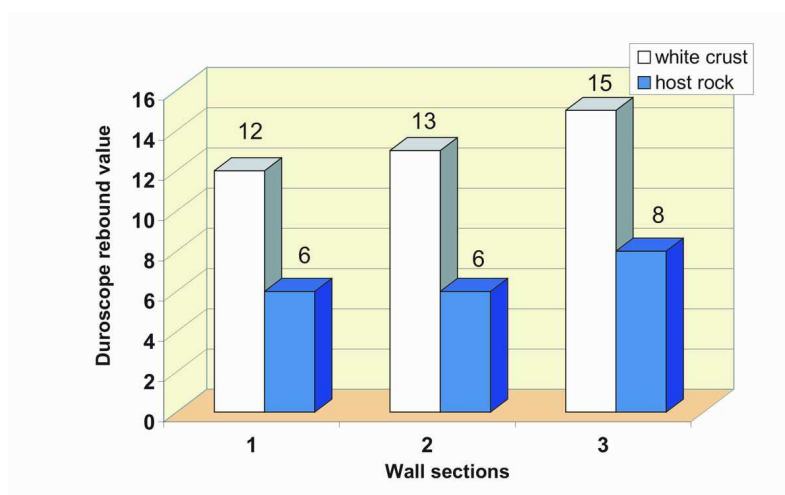
A mállási kéreg, az alapkőzet és az ülepedő porok PAH vizsgálata alapján megállapítható hogy a hazai és a német mintákban egyaránt megtalálható a PAH. Mindkét országban hasonló trend látszik, azaz a PAH mennyisége a kőfelületen leülepedő porban 10-100-sa volt, mint a por alatt található mállási kéregben. Ez a jelenség arra utal, hogy a PAH kőzetben való felhalmozódásban a pornak nagy jelentősége van. Kimutatható volt, hogy a városi környezetben a PAH jóval nagyobb arányban jelenik meg a kőzetek mállási zónáiban, mint a vidéki területeken (Török et al. in press), azaz az antropogén tevékenység következtében kialakuló policiklikus aromás szénhidrogének kevésbé mutathatók ki a vidéki mintákban.

5.4. Fizikai tulajdonságok

A helyszíni roncsolásmentes vizsgálatok azt mutatták, hogy a mállási formák fizikai jellemzői jelentősen el térnek az alapkőzetétől (Török 2010). A mállási kéreg Schmidt kalapácsos visszapattanási értékei (12. ábra) és Duroszkopos visszapattanási értékei (13. ábra). magasabbak, mint a porózus alapkőzeté. Ez arra utal, hogy a mállási kéregben egy cementációs folyamat játszódik le



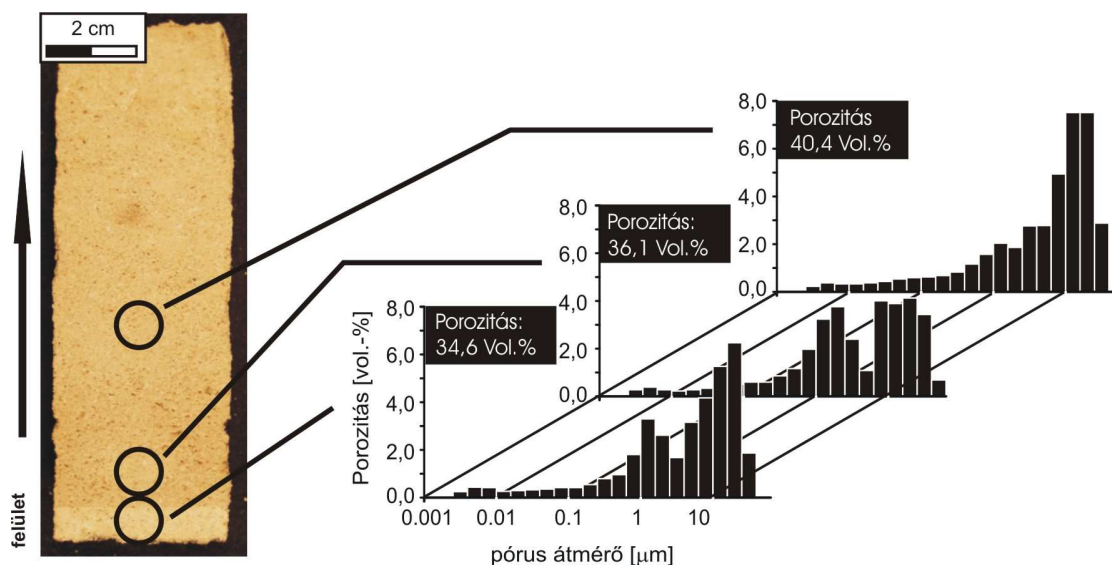
12. ábra. Átlagos Schmidt kalapács visszapattanási értékek fekete mállási kéreg és az alatta található „durva mészkő” alapkőzet vizsgálatakor (Török 2007b).



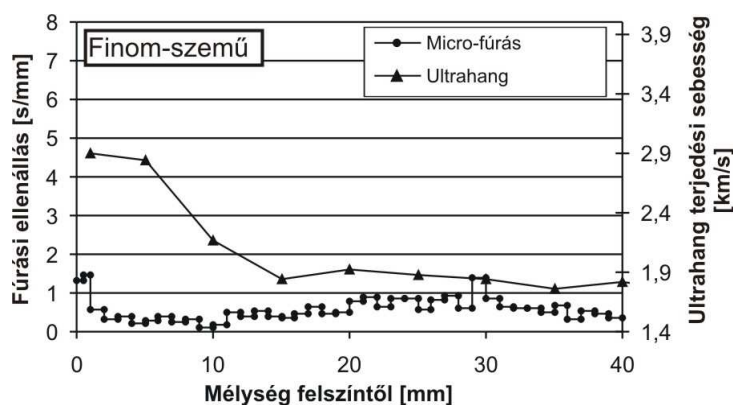
13. ábra. Átlagos Durosop visszapattnási értékek fekete mállási kéreg és az alatta található „durva mészkő” alapkőzet vizsgálatakor (Török 2007b).

A mállási kéreg esetén a cementációt jól mutatja porozitás csökkenése és póruseloszlás változása is (14. ábra). Ezzel párhuzamosan a mikro-fúrási ellenállás is megnövekszik a porózus mészköveken kialakult kéregnél, ami szintén erre a változásra utal (15. ábra).

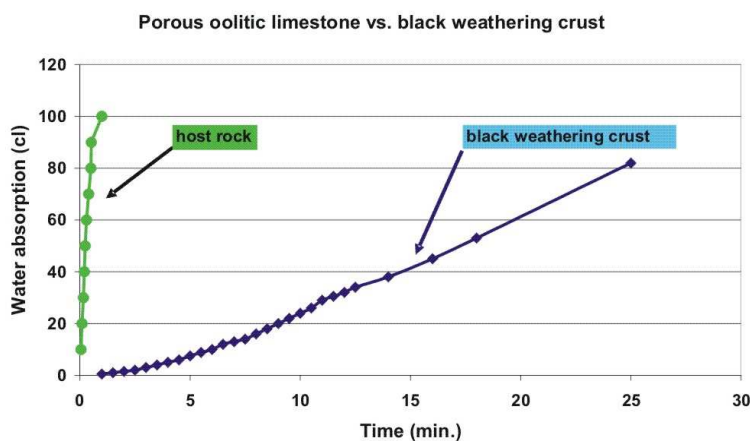
A kéreg képződéshez kapcsolódó cementációt jól tükrözi az is, hogy a mállási kéreg vízfelvétele jóval kisebb, mint az alapkőzeté (16. ábra).



14. ábra. A finom-szemű mészkő és a mállási kéreg porozitása és póruseloszlása (Török et al. 2007a).



15. ábra. A finom-szemű mészkö és a mállási kéreg mikro-fúrási ellenállása és ultrahang terjedési sebessége (Török et al. 2006a).



16. ábra. A durva mészkö (zöld) és a rajta kialakult fekete mállási kéreg (kék) eltérő vízfelvétele, a kéreg jóval vízzáróbb (Török 2009).

A bányákból származó kőzettömbök laboratóriumi közetfizikai vizsgálatával ki lehetett mutatni, hogy a mészkövek szövete jelentősen befolyásolja fizikai tulajdonságukat és beépíthetőségüket (Török 2006). Az édesvízi mészkö eltérő szöveti típusai eltérő fizikai tulajdonsággal és így eltérő időállósággal rendelkeznek (Török és Vásárhelyi 2010). A durva mészkövek esetében a pórus szerkezet és a közetszövet szintén jelentős hatással van a kőzet vízfelvételi tulajdonságaira, szilárdságára és időállóságára (Török et al. 2007, Polányi és Török 2008). Ennek megfelelően a kőkonzerváló- és kőszilárdító-szerek hatására eltérően viselkednek a különböző durva mészkö változatok (Pápay és Török 2007a, b, c, 2008, 2010), amely jelenség ismerete fontos szempont a kezelőszerek kiválasztásánál a tanulmányozott műemlékek felújításakor.

Következtetések

A mállás hatására a mészki épületeken bekövetkező elváltozásokat morfológiai alapon lehet osztályozni. A leggyakoribb elváltozás forma a mállási kéreg képződése. Megkülönböztethetünk világos és sötét sík és gömbös morfológiájú mállási kérgeket. A városi klímán és légköri viszonyok következtében a mállás hatására bekövetkező ásványtani változások mellett a vidéki kevésbé szennyezett levegőjű területeken is gipszesedés indul meg a mészki felületen. A mészkövekben a mállás hatására bekövetkező legfontosabb fizikai tulajdonság változásokat a kéregképződés indukálja, így a kéreg egy viszonylag nagyobb felületi szilárdságú, kevésbé vízáteresztő zónát alkot, amely időszakosan megvédi a kőzetet a további pusztulástól. A mállási kéreg leválásával a porózus mészköveknél gyors kőzetpusztulás indul szemcsekipergéssel, vagy esetlegesen másodlagos kéregképződéssel a kőzetfelület stabilizálódik. Az édesvízi mészkövek esetében a kéreg leválás nem jár jelentősebb kőzetpusztulással. A vizsgált vulkáni tufák nagyon hasonló morfológiájú mállási elváltozásokat mutatnak, bár ezeknél a másodlagos kéreg képződés kevésbé jellemző.

A bányából származó még üde kőzetanyag vizsgálata alapján megállapítható, hogy az egyes édesvízi mészki változatok eltérő vízfelvételi és időállósági jellemzőkkel bírnak, míg a durva mészkövek esetén a pórusszerkezet és szöveti jellegek határozzák meg a kőzet hosszú távú viselkedését és időállóságát.

A kőfelületekre ülepedő por a mállási folyamatoknál katalizátorként is szerepet játszik, sőt a gipszesedés már a porszemcsék között megindul. A kémiai elemzések alapján kimutattuk, hogy a kén mellett a cink és az ólom is erősen feldúsul a mállási kérgekben, amely antropogén légszennyező források hatására utal. Az elemzett esővíz és mállási kérges kén izotópos összetételének összevetése azt jelezheti, hogy a gipszes kéreghez a kén a légköri forrásokból származik. A porban és a kérgekben is magas ólom koncentráció jelentkezett, amely még a vidéki területekről származó mintákban is kimutatható volt. A vizsgált pormintákban gipsz kristály aggregátumok jelentek meg, ezek mellett a szilícium-dús korom szemcsék mennyisége nagyobb arányú volt, mint a szén-dús szemcséké. A PAH mennyisége a kőfelületen leülepedő porban 10-100-sa volt, mint a por alatt található mállási kérgekben, ami arra utal, hogy a PAH felhalmozódásban a pornak nagy jelentősége van. Kimutatható volt, hogy a városi környezetben a PAH jóval nagyobb arányban jelenik meg a kőzetek mállási zónáiban, mint a vidéki területeken. A kutatás eredményei alapján megállapítható, hogy mészki műemlékek mállási kérgének ilyen jellegű vizsgálata információval szolgál a múltbéli és a jelenlegi légszennyeződési viszonyokról és a kőzetek „memória” effektusára utal.

Köszönet

A kutatás során segítséget kaptunk sok hazai és külföldi kollégától. Külön köszönet illeti a BME Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszék dolgozóit, akik a mintázásban és a minta előkészítésben is részt vettek. Köszönettel tartozunk a Göttingeni Egyetem Szerkezetföldtani Tanszékének munkatársainak, különösen Prof. Siegfried Siegesmundnak, akivel több éves munkakapcsolat keretében közösen elemezzük a műemlékek mállási jelenségeit. A prágai Károly Egyetemről pedig Prof. Richard Přikryl-lel dolgozunk évek óta együtt.

Idézett irodalom

Ebből az OTKA kutatás keretében készített publikációk vastagon kiemelve

- Antill, S.J & Viles, H.A., 1999. Deciphering the Impacts of Traffic on Stone Decay in Oxford: Some Preliminary Observations from Old Limestone Walls. In: Jones, M.S. & Wakefield, R.D. (eds) Aspects of Stone weathering, Decay and Conservation. Imperial College Press, London, 28-42.
- Ausset, P., Del Monte, M., Lèfevre, R.A. 1999. Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash. Atmospheric Environment, 33, 1525-1534.
- Bonazza A, Sabbioni C, Ghedini N, Favoni O, Zappia G 2004. Carbon data in black crusts on European monuments. In: Saiz-Jimenez C (ed) Air pollution and cultural heritage. Taylor & Francis, London, pp 39–46
- Farkas O., Török Á. 2009. Magyar Király Szálló, A székesfehérvári szálló története és kőzetdiagnosztikai vizsgálata. Kő XI., 4, 38-42.
- Farkas O., Török Á. 2010. A székesfehérvári Magyar Király Szálló kőzetdiagnosztikai vizsgálata a légszennyezés függvényében. In: Török Á. Vásárhelyi B. (eds.), Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2010, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 47-54.
- Fitzner, B., Heinrichs, K., Kownatzki, R. 1995. Weathering forms-classification and mapping. In: Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung I. Berlin, Ernst and Sohn, 41-88.
- Grossi, G.M., Esbert, R.M., Díaz-Pache, F., Alonso, F.J., 2003. Soiling of building stones in urban environments. Building and Environment 38, 147-159.
- Hegyi P., Vita N., Török Á. 2009. A Budapest belvárosi Nagyboldogasszony templom kőanyagának roncsolásmentes vizsgálata. Kő XI., 1, 29-35.
- Hencsei J., Török Á. 2007. A Szent István Bazilika felújítása és kőanyagának vizsgálata. Kő IX., 4, 34-38.
- Hüpers, A., Müller, C., Siegesmund, S., Hoppert, M., Weiss, T., Török Á. 2005. Kalksteinverwitterung – die Zitadella und das Parlaments - Gebäude in Budapest. In: Siegesmund, S., Auras, M. & Snethlage R. (Eds.): Stein Zerfall und Konservierung. Edition Leipzig, Leipzig, 201-209.
- Kárpáti Pápay Z., Török Á. 2010. Kőszilárdítás. Három különböző alapanyagú kezelőszerek szilárdító hatása három eltérő szövetű durva mészkőre. Kő XII., 4, 32-35.
- Krupa Á., Laczkó L., Török Á. 2010. Külső térburkoló kőlapok felületi és csúszásvizsgálata. Kő XII., 1, 22-28.
- McAlister, J.J., Smith, B.J., Török Á. 2006. Element partitioning and potential mobility within surface dusts on buildings in a polluted urban environment, Budapest. Atmospheric Environment, 40, 6780-6790.
- McAlister, J.J., Smith, B.J., Török Á. 2008. Transition metals and water-soluble ions in deposits on a building and their potential catalysis of stone decay. Atmospheric Environment, 42, 7657–7668, [DOI 10.1016/j.atmosenv.2008.05.067]
- Moropoulou, A., Bisbikou, K., Torfs, K., Van Grieken, R., Zezza, F. & Macri, F. 1998. Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere. Atmospheric Environment, 32, 967-982.
- Pápay Z., Török Á. 2007a. Evaluation of the efficiency of consolidants on Hungarian porous limestone by non-destructive test methods. Central European Geology, 50/4, 299-312.
- Pápay Z., Török Á. 2007b. Különböző kőszilárdító szerek hatása sóskúti durva mészkőre. In: Török Á. Vásárhelyi B. (eds.), Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2007, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 233-238.

- Pápay Z., Török Á. 2007c. The effect of stone consolidation on the physical properties of porous limestone. A rock mechanical approach. In: L.R. E. Sousa, C. Olalla, N.F. Grossmann (eds.) 11th Congress on the International Society for Rock Mechanics. Taylor & Francis, London, Vol 1, 465-467.
- Pápay Z., Török Á. 2008. Three consolidants and three porous limestones: testing the effectiveness of consolidants on Hungarian porous limestones from Sósút quarry, in terms of physicomaterial properties. In: Lukaszewicz, J. & Niemcewicz, P. (Eds.): Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Nicolaus Copernicus University Press, Torun, Vol. I, 717-724.
- Pápay Z., Török Á. 2010. Physical changes of porous Hungarian limestones related to silicic acid ester consolidant treatments. In: Smith, B. J., Gomez-Heras, M., Viles, H. A. & Cassar, J. (eds) Limestone in the Built Environment: Present-Day Challenges for the Preservation of the Past. Geological Society, London, Special Publications, 331, 147–155.
- Polányi S., Török Á. 2008. Durva mészkövek hőtágulása, vízfelvétele és ultrahang terjedési sebessége laboratóriumi körülmények között. In: Török Á. Vásárhelyi B. (eds.), Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2008, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 195-202.
- Přikryl R., Török Á. 2010. Natural stones for monuments: their availability for restoration and evaluation. In: Přikryl R., Török Á. (eds.) Natural Stone Resources for Historical Monuments. Geological Society, London, Special Publications 333, 1-9.
- Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E. 1996. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. The Science of the Total Environment, 187, 79-91.
- Schneider, C., Ziesch, J., Bauer, J., Török, Á., Siegesmund, S. 2008. Bauwerkskartierung zur Analyse des Verwitterungszustands an den Außenmauern des Schlosses von Buda (Budapest, Ungarn) [Mapping of buildings and evaluation of weathering features of the walls from the Buda Castle (Budapest, Hungary)], Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 59, 219-235.
- Siegesmund, S., Török, Á., Hüpers, A., Müller, C., Klemm, W. 2007. Mineralogical, geochemical and microfabric evidences of gypsum crusts: a case study from Budapest. Environmental Geology, 52, 2, 358-397.
- Smith, B.J., Whalley, W.B. & Magee, R. 1992. Assessment of building stone decay: a geomorphological approach. In: Webster, R. G. M. (ed.) Stone Cleaning and the nature and decay mechanism of stone. Proceedings of the International Conference, Edinburgh, UK, Donhead, London, 249-257
- Stück, H., Forgó, L.Z., Siegesmund, S., Rüdlich, J., Török Á. 2008. The behaviour of consolidated volcanic tuffs: weathering mechanisms under simulated laboratory conditions. Environmental Geology, 56, 699-713, [DOI 10.1007/s00254-008-1337-6].
- Szemerey-Kiss B., Török Á. 2010. Műemléki kőkiegészítő anyagok mechanikai viselkedésének változása a felhasználás körülményeinek függvényében. In: Török Á. Vásárhelyi B. (eds.), Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2010, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 71-78.
- Török Á. 2003. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest. Building and Environment 38, 1185-1192.
- Török Á. 2006a. Influence of Fabric on the Physical Properties of Limestones. In: Kourkoulis S.K. (ed): Fracture and failure of natural building stones. Springer, Dordrecht, 487-495.
- Török Á. 2006b. Hungarian travertine: Weathering forms and durability. In: Fort, R, Alvarez de Buego M., Gomez-Heras M. & Vazquez-Calvo C. (Eds): *Heritage Weathering and Conservation*, Taylor & Francis/Balkema, London. Vol. I, 199-204.
- Török Á. 2007a. Characteristics and morphology of weathering crusts on porous limestone, the role of climate and air pollution. In: Sola, P., Estaire, J., Olalla, C. (eds): Preservation of Natural Stone and Rock Weathering, Taylor & Francis, London, 61-66.
- Török Á. 2007. Hungarian dimensional stones: an overview. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 158/3, 361-374.
- Török Á. 2007b. Morphology and detachment mechanism of weathering crusts of porous limestone in the urban environment of Budapest. Central European Geology, 50/3, 225-240.
- Török Á. 2008. 5500 év története kövekben elmesélve, Amiről a műemléki kőanyagok árulkodnak. Természet Világa, 2008/II. különszáma, 27-31.
- Török Á. 2008. A Gellért szálló szobrainak és címerének kőanyaga. Kő X., 3, 18-21.
- Török Á. 2008. Építészeti kőanyagok előfordulása és felhasználása Magyarország területén a XVIII. századig (Occurrence and use of building stones in Hungary until the 18th century). In: Szakáll S. (ed): Ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig. Fókuszban az ásványi anyag. Egyetemi Kiadó, Miskolc, 137-155.
- Török Á. 2008. The application of silica acid ester under vacuum conditions for in situ consolidation of porous limestone monument, a case study from Hungary . In: Lukaszewicz, J. & Niemcewicz, P. (Eds.): Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Nicolaus Copernicus University Press, Torun, Vol. II, 1085-1091.

- Török Á. 2008a. Schmidt hammer and Duroscope tests in assessing surface properties of stones. In: Tiano P. & Pardini, C. (Eds.): *In situ Monitoring of Monumental Surfaces*. Edifir-Edizioni Firenze, Florence, 207-214.
- Török Á. 2008b. Black crusts on travertine: factors controlling development and stability, *Environmental Geology*, 56, 583-597, [DOI 10.1007/s00254-008-1297-6].
- Török Á. 2009. Deterioration-related changes in physical properties and mineralogy of limestone monuments. In: Culshaw, M.G., Reeves, H.J., Jefferson, I. Spink, T.W. (Eds): *Engineering Geology for Tomorrow's Cities*. The Geological Society Engineering Geology Special Publication, 22, London, paper no. 297. 1-8p
- Török Á. 2010. In Situ Methods of Testing Stone Monuments and the Application of Nondestructive Physical Properties Testing. in *Masonry Diagnosis*. In: Bostenaru Dan M., Přikryl R., Török Á. (eds.) 2010. *Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures*. Springer, Dordrecht, 177-193.
- Török Á. Stücker, H., Quetscher, A., Glätzner, P., Siegesmund, S. 2007. Comparative study of weathering features of stones in Hungarian castles: morphological characteristics and changes in physical properties. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 158/4, 931-955.
- Török Á., Forgó, L.Z., Siegesmund, S. 2006b. Assessment of the susceptibility of various tuff types to weathering: field and laboratory tests. In: Auras, M., Snethlage, R. (Eds): *Denkmalgestein Tuff*, Institut für Steinkonservierung, Mainz, Bericht Nr. 22, 25-34.
- Török Á., Földes T. 2008. Porous limestone decay: detecting changes by using computer tomography. In: Lukaszewicz, J. & Niemcewicz, P. (Eds.): *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Nicolaus Copernicus University Press, Torun, Vol. I, 299-307.
- Török Á., Rozgonyi N. 2004. Mineralogy and morphology of salt crusts on porous limestone in urban environment. *Environmental Geology*, 46, 3, 323-339.
- Török Á., Siegesmund, S., Müller, C., Hüpers, A., Weiss, T. 2006a. Az Országház homlokzatát és a Citadellát alkotó durva mészkövek szövetének hatása időállóságukra. In: Török Á. Vásárhelyi B. (eds.), *Mérnökgeológia-Közetmechanika 2006*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 235-244.
- Török, Á. 2002. Oolitic limestone in polluted atmospheric environment in Budapest: weathering phenomena and alterations in physical properties. In: Siegesmund, S., Weiss, T., S., Vollbrecht, A (Eds.), *Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. Geological Society, London, Special Publications 205, 363-379.
- Török, Á., Forgó, L.Z. Vogt, T., Löbens, S., Siegesmund, S., Weiss, T. 2007. The influence of lithology and pore-size distribution on the durability of acid volcanic tuffs, Hungary. Přikryl, R. & Smith, J.B. (Eds.): *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*, Geological Society, London, Special Publications 271, 251-260.
- Török, Á., Licha, T., Simon, K., Siegesmund, S. (in press) Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation. *Environ Earth Sci*, DOI 10.1007/s12665-010-0737-6.
- Török, Á., Müller, C., Hüpers, A., Hoppert, M., Siegesmund, S., Weiss, T. 2007. Differences in texture, physical properties and microbiology of weathering crust and host rock: a case study of the porous limestone of Budapest (Hungary). Přikryl, R. & Smith, J.B. (Eds.): *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*, Geological Society, London, Special Publications 271, 261-276.
- Török, Á., Přikryl, R. 2010. Current methods and future trends in testing, durability analyses and provenance studies of natural stones used in historical monuments. *Engineering Geology*, 115,3-4, 139-142. [doi:10.1016/j.enggeo.2010.07.003]
- Török, Á., Várhelyi B. 2010. The influence of fabric and water content on selected rock mechanical parameters of travertine, examples from Hungary. *Engineering Geology*, 115,3-4, 237-245. [doi:10.1016/j.enggeo.2010.01.005]