

Hevítés indukálta színváltozás természetes kőanyagoknál, építőköveknél

Hajpál Mónika

BME, Épületenergetikai és Épületgépészeti Tanszék, Hőfizikai Laboratórium., hajpal@gmail.com

ÖSSZEFOGLALÁS: A tüzeseteknél hirtelen és visszafordíthatatlan változások következnek be az épületek kőszerkezeteiben és magában a kőanyagban. Ezek közül a laikusok számára is legszembetűnőbb a színváltozás. Kutatásaim során égéssérült kő építőanyagot és kőszerkezeteket vizsgáltam, kitérve azok tűz és magas hőmérsékleti hatásra fellépő ásvány-, kőzettani és kőzetfizikai változásaira. Jelen cikkben csak a szín módosulására térnek ki. A pontos színméréshez a CIELAB módszert alkalmaztam. A kőzetek ásványos és oxidos összetétele határozza meg, hogy a hőmérséklet emelkedésével fellép-e és ha igen milyen mértékű színváltozás. A legjellemzőbb a vörösödés, melyet a vasoxid átalakulása okoz, de a mangán, illetve szervesanyagtartalom szintén eltolódást eredményez a színben. A tűz, égés hatását laboratóriumban, elektromos kemencében történő kontrolált, homogén hevítéssel szimulálva vizsgáltam különböző kőzetfajtáknál (mészkövek, homokkövek, riolittufa). A hevítés 6 különböző hőmérsékleten (150, 300, 450, 600, 750, 900°C) 6 órás hőntartással történt. A felfűtés egy óra volt és a kőzetminták lassan, a kemencében hűltek ki. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a színváltozásból nem lehet egyértelműen következtetni a hevítés hőmérsékletére.

Kulcsszavak: tűz, hevítés, kőanyag, kőszerkezet, hatás, színváltozás, kőzetan, kőzetfizika

1 BEVEZETÉS

A tüzesetek keletkezését még napjainkban sem lehet kizárni és a legkorszerűbb technikával, megfelelő anyagok és szerkezetek alkalmazásával is csak kiterjedésüket és a kár mértékét korlátozhatjuk. Az utóbbi időszak sorozatos, nagy kárt okozó tüzesetei a bizonyíték arra, hogy nagy figyelmet kell fordítani a tűzvédelemre mind az új épületek tervezésénél, mind a már meglévő szerkezetek ellenőrzésénél. Az épületszerkezetek tűzállósági teljesítményét szabványos laboratóriumi vizsgálatokkal, vagy a méretezési műszaki specifikációban (Eurocode szabványsorozatban) található számítási módszerek alkalmazásával kell meghatározni.

Műemléképületeink építésénél a természetes kőzeteket előszeretettel használták előnyös tulajdonságaik miatt. A puha, finomszemű, könnyen faragható fajtákkal a díszítőelemeknél (pl. homlokzati faragványok, szobrok, stb.) találkozhatunk, míg a kemény, tömörebb típusok a teherhordó szerkezeti elemek (oszlop, boltozat, konzol) alapanyagául szolgálnak. Az építőkövekben a tüzesetek hirtelen és visszafordíthatatlan károsodást okozhatnak, melyek ha elég súlyosak, akár az épület összeomlásához is vezethetnek. Ezt elkerülendő vált szükségessé az építési kőzetanyag magas hőmérsékletnél fellépő változásainak vizsgálata. A károsodott műemléki kőanyag restaurálásához és a sérült épület helyreállításához is elengedhetetlenül szükséges a hevített és égéssérült kőanyag alapvető kőzettani és kőzetfizikai jellemzőinek ismerete.

Bár a II. világháborút követően néhány cikkben (Kieslinger 1932, 1942, 1948, 1949) rámutattak arra, hogy a tűz a természetes kőanyagban károsodásokat okozhat, de a téma továbbra is kevésbé volt ismert. Felismerve a téma fontosságát az utóbbi években nemzetközi együttműködések (COST C17 Action, COST C26 Action, magyar-portugál TÉT P-18/03, magyar-spanyol TÉT E-39/04) születtek és kutatások (OTKA D45932, Hajpál 2002) kezdődtek. Első lépésként csak egyes kőzetek tűz hatására bekövetkező színváltozásának leírásával foglalkoztak (Chakrabarti et al. 1996). Ezt követte a hevített kőzetek kőzetfizikai jellemzőinek meghatározása (Hajpál 2000, Hajpál 2001, Hajpál 2002a, Hajpál 2002b), majd egyes vizsgálatok a mikroszkópikus változások megismerésére törekedtek, illetve azok egyes kőjellemzőkre (pl. porozitás) gyakorolt hatásának megismerésére irányultak (Hajpál és Török 2004, Török és Hajpál 2005, Gomez et al. 2006). E cikk rövid összefoglaló képet kíván adni az eddig elért eredményekről.

2 ESETTANULMÁNYOK SZÍNVÁLTOZÁSRA

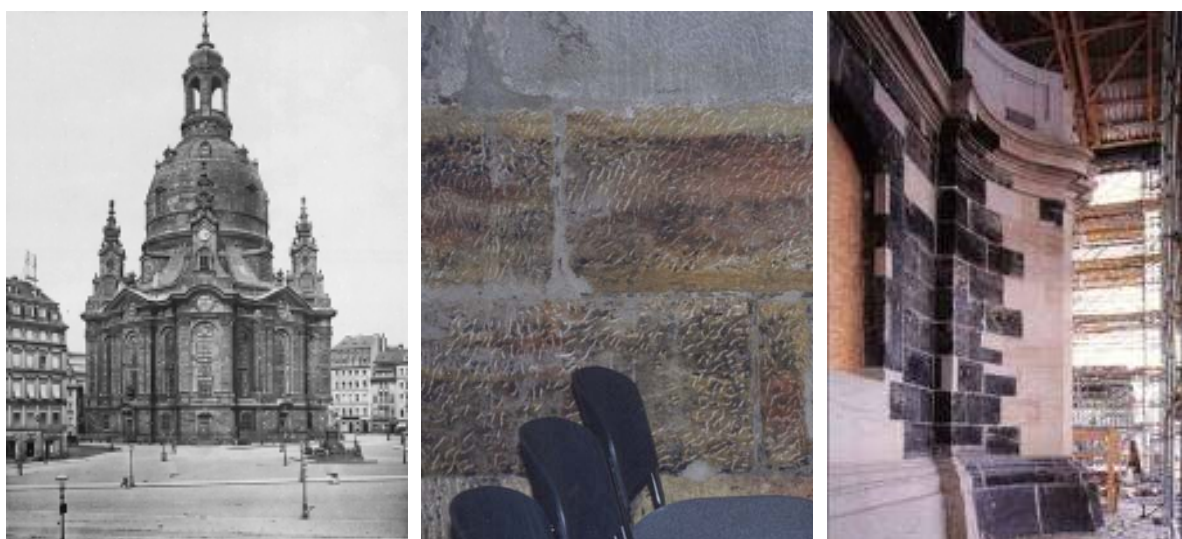
Számos kőépület szenvedett tűzkárosodást a történelem folyamán, de legtöbbször a régi, történelmi tüzek nyomai már nem láthatók. Az égéskárosodott részek, főleg ha a szabadban állnak vagy a természeti hatások (fagy, eső, hóingadozás) következtében tűntek el, vagy az emberek vették ki az épületből az égéssérült, tönkrement elemeket és helyettesítették újakkal. Napjainkban is találkozhatunk olyan tűzesetekkel, ahol az épületek kőrészei megsérülnek. Ha műemlékekről van szó, akkor itt a nyomok tovább megőrződnek és általában figyelmesebb helyreállításban van részük.

Németországi diplomadolgozatom készítése közepette találkoztam a Schwäbisch Gmünd-től délre fekvő XIII. században épült hohenrechbergi várrommal (1.a ábra), mely egy 1865-ben bekövetkezett villámcsapást követő többnapos tűzben szenvedett égéskárosodást. A tetőszerkezetét veszített, sérült kőépítményt az időjárás tovább károsította. A Donzdorfer homokkőből épült falazaton felfedezhetők a tipikus égési károsodási formák, felületi leválások, elszíneződések, sarkok lekerekedése jellemzik. Az 1. ábrán jól látható a színkülönbség a csak mállott homokkő falazat (1.b ábra) és az égett és mállott homokkő (1.c ábra) között.



1. ábra. Hohenrechbergi vár (Hajpál 1995). a) az épület látképe b) mállott homokkő fal c) égett és mállott homokkő fal

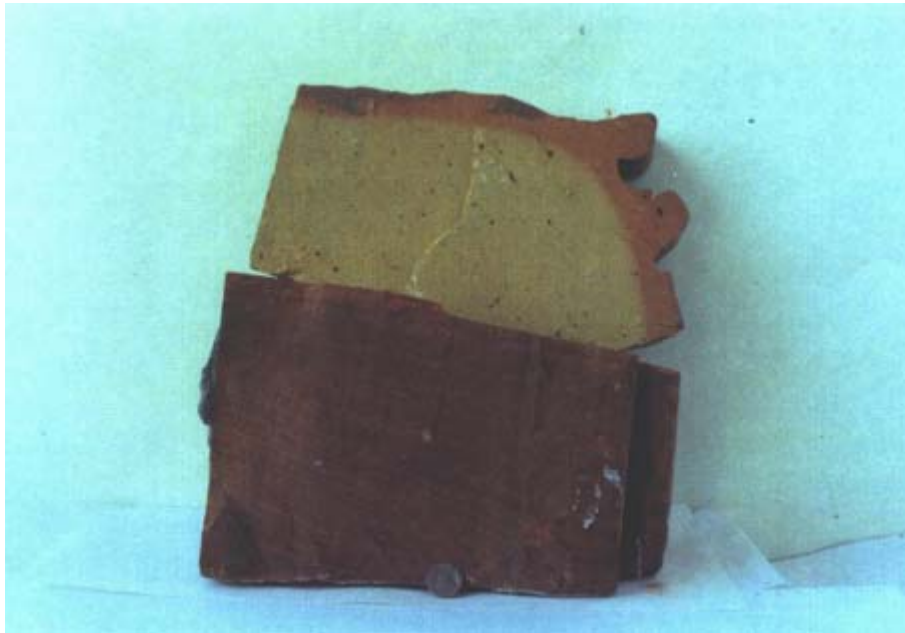
A drezdai Miaszzyonyunk-templom (Frauenkirche, 2.a ábra) Elba vidéki homokkőből (Cottaer, Postaer) épült és 1945-ben a háborús bombázások után omlott össze. Bár a templomot magát nem érte találat, de a körülötte levő lángok behatoltak a belsejébe és a sok órán át tartó magas hőmérséklet hatására a kőkupola beomlott. A megrepedt, leválásokat mutató és elszíneződött építőköveket romként a II. világháború óta megőrizték, újjáépítették és 2004-2005-től újból megnyitották. Az újjáépítéshez felhasználták a régi sérült kőanyag egy részét is (2.c ábra). A 2.b ábra égéssérült, elszíneződött homokkőtömböket mutat.



2. ábra. Drezdai Miaszzyonyunk-templom (Landesamt für Denkmalpflege Sachsen). a) 1897-ben b) égett homokkőtömbök 1993-ban c) visszaépített égett tömbök

A VII. Edward korabeli téglából és Sussex-Wealdon homokkőből épített angliai gótikus kápolna, a Tonbridge School Chapel 1988-ban égett le. A tűz elpusztította a tetőt, az ablakokat, a falburkolatot, majdnem minden berendezést és még a megmaradó falak és födémek is erősen károsodtak. A 3. ábra

az égéssérült Sussex-Wealdon homokkővet mutatja, melynél erőteljes színváltozás és egy égési kéreg kialakulása figyelhető meg.



3. ábra. Égéssérült Sussex-Wealdon homokkő (Chakrabarti 1993). Színváltozás és égési kéreg.

A budapesti Szent Mihály-templomban (4.a ábra) 1998-ben restaurálás közben keletkezett tűz, mely a homlokzaton igen nagy kárt okozott. Az áthevült mészkő és tufa kőrészeknél a kormozódás, repedések és héjszerű leválások mellett a vörösödés volt a legjellemzőbb károsodási forma. Az átforrósodást követő hideg vízsugaras oltási mód és a vízzel immáron átitatott felületet érő kb. -10°C -os fagyhatás tovább súlyosbította a kőrészek természetes pusztulását. A 4. b és c ábra a Szent Mihály-templom károsodásait mutatja.



a)

b)

c)

4. ábra. Szent Mihály-templom. a) az épület látképe napjainkban b) sérült angyal szobor a tűz után c) tűz okozta leválás és elszíneződés egy oszlopon

Az egri várszékesegyház későgótikus részén a mai napig megfigyelhetők égésnyomok. A magas hőmérséklet hatására a riolittufa tömbökből készült pillér kőanyaga elszíneződött, egyfajta keményebb, vörös színű kéreg alakult ki (5.a ábra). A vegyes kőanyagból (homokkő, tufa) épített falazatnál is láthatók sárgás, vöröses színváltozás (5.b ábra).



a)

b)

5. ábra. Egri várszékesegyház későgótikus része. a) égési kéreg a riolittufa anyagú pilléren b) falazat károsodása és elszíneződése

3 VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A tüzesetek komplex volta és az e téren, a kőzetek hőhatásra bekövetkező változásairól rendelkezésre álló kevés eredmény miatt a tűz egyszerűsített szimulációjaként homogén hevítést alkalmaztam. A kőbányákból beszerzett kőzettömbökből a színméréshez kis tárcsák (40mm átmérőjű, 10mm magasságú) készültek. A próbatestek hevítése elektromos kemencében 6 különböző hőmérsékleten (150, 300, 450, 600, 750, 900°C) 6 órás hőntartással történt. A felmelegítés egy órát vett igénybe és a kontrolált hevítést követően a minták a kemencében lassan hűltek le. A kőzetminták vizsgálatára a hevítés előtt és az egyes hőmérsékleteken történő hevítést követően került sor.

3.1 Ásvány-, kőzettani analízis

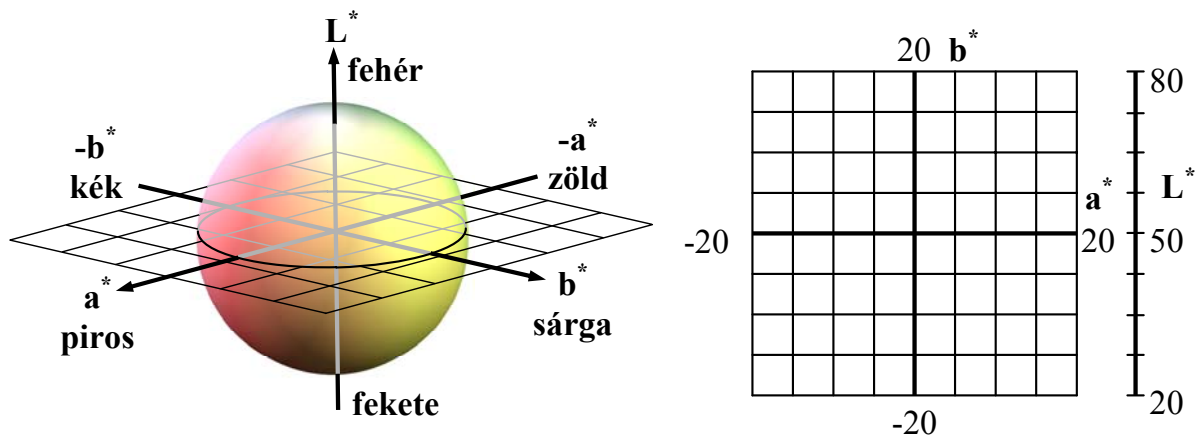
A hevítés hatására az ásványos összetételben bekövetkező változásokat röntgendiffrakciós (XRD: Siemens D500) és derivatográfus (DTA: MOM Derivatograph, 20-1000°C) vizsgálat segítségével lehetett nyomon követni. A belső szerkezet és ásványok átalakulását a vékonycsiszolatok polarizációs mikroszkópos elemzése, valamint a pásztázó elektronmikroszkópos (Cambridge Stereoscan) elemzés mutatta meg.

3.2 Kémiai elemzés

Egyes kőzettípusoknál az oxidos összetétel meghatározására is sor került (Müller 1999). Ennek célja az is volt, hogy megbizonyosodjunk arról, hogy az oxidok mennyisége mennyire befolyásolja a színváltozás mértékét.

3.3 Kőzetfizikai vizsgálatok, színmérés

A kutatás során számos kőzetfizikai vizsgálat (anyagsűrűség, testsűrűség, porozitás, víztartalom, légköri nyomáson történő vízfelvétel, ultrahang terjedési sebesség, duroszkóp visszapattanás, egyirányú nyomóvizsgálat, közvetett húzóvizsgálat) készült, de ezek eredményeinek bemutatása nem e cikk célja. Jelen esetben részletesen csak a színméréssel foglalkozom. Az optikai jelenségek vizsgálatára, a hevítés hatására fellépő színváltozás milyenségének és mértékének pontos meghatározásához a spektrális színmérés CIELAB színingermérő módszerét (6. ábra) alkalmaztam (Minolta CM-508i készülék, D65 fénytípus, 20nm, d/8 megvilágítás geometria, 8mm érzékelési átmérő, 10° megfigyelési szög, akromatikus fehér etalon). Az értékeket színingermérővel (CIELAB koordinátákkal: a^* , b^* , L^*), színezeti szöggel (hab°), a telítettséggel (Cab^*), színkülönbséggel (ΔEab^*) és színezeti különbséggel (ΔHab^*) adtam meg (1. táblázat).



6. ábra. A CIE 1976 színtér az L^* , a^* és b^* értékekkel. Az a^* és b^* értékek a színezetet és telítettséget fejezik ki, L^* a világosság.

1. táblázat. A CIELAB színkülönbségi értékek és a vizuális megítélés közötti kapcsolat (Lukács, 1982)

ΔE_{ab}^*	Szemmel észlelve a különbség
0,0 - 0,5	nem észrevehető
0,5 - 1,5	alig észrevehető
1,5 - 3,0	észrevehető
3,0 - 6,0	jól látható
6,0 - 12,0	nagy

4 VIZSGÁLT KÖZETTÍPUSOK

A vizsgálatokhoz magyarországi műemlékeknél felhasznált közettípusok (3 homokkőtípus, 3 mészkőtípus, 1 riolittufa) kerültek kiválasztásra (2. táblázat). Ezen kívül 7 németországi homokkőtípus analízisére is sor került. A vizsgálandó típusok jellemzőikben (szín, szemmagyság, kötőanyag, kor, ásványok, porozitás, szilárdság) nagy változatosságot mutatnak, mely variáció segít megismerni az alaptulajdonságok természetes közetek hőállóságára kifejtett befolyásoló hatását.

5 VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK

A tardosi tömött és süttöi mészkő minták hevítése során a magasabb hőmérsékleteknél először repedések keletkeztek, majd a próbatestek szétmentek, illetve szétrobbantak. A karbonátok hőbomlásának köszönhetően a hevítést követően nem lehetett minden mintát a vizsgálatoknak alávetni. A forrásvízi mészkő minták átvészelték ugyan a hevítést, de a kemencéből kikerülve a laborhelyiségben pár óra alatt reakcióba léptek a levegő nedvességtartalmával és szétporladtak. A hevítést követően a mintáknál már szabad szemmel is észlelhető volt a színváltozás.

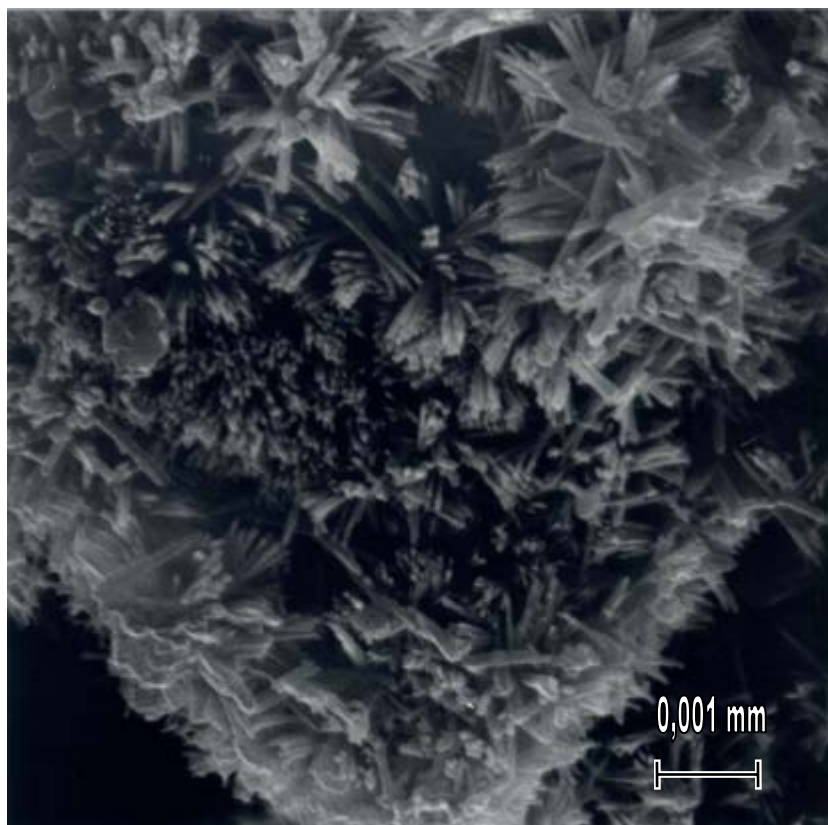
5.1 Ásvány-, közettani változások

Az ásvány- és közettani változások közül azokat mutatom be, melyek hatással vannak a kőzet színére (Hajpál 2002a).

A Balatonrendesi homokkőből készített vékonycsiszolatok polarizációs mikroszkópos vizsgálata alapján megállapítható, hogy a hevítés hatására a kőzetben a kaolinit és a vashidroxid szenved változásokat. A 450°C-os hőmérsékletnél számos kvarcsezemcsében lyukak találhatók, melyek kristályokon belüli porozitást eredményeznek. 900°C-nál bár a kaolinit formája még megmaradt, de a törésmutatója megváltozik, ami a tönkremenetelre utal. Ezen a hőmérsékleten a vashidroxid már vasoxidá alakult át. A kvarcsezemcsékben a hevítés hatására repedések keletkeznek. Az eredeti pórusszerkezet szétesik a hőmérséklet emelésénél és a pórusokat részben belső szerkezetet nem mutató ásványok töltik ki. A pásztázó elektronmikroszkópos elemzés során megfigyelhető volt, hogy a Balatonrendesi homokkő agyagos-vasas kötőanyagrétegében található hematit tűs kristályokat képez (7. ábra).

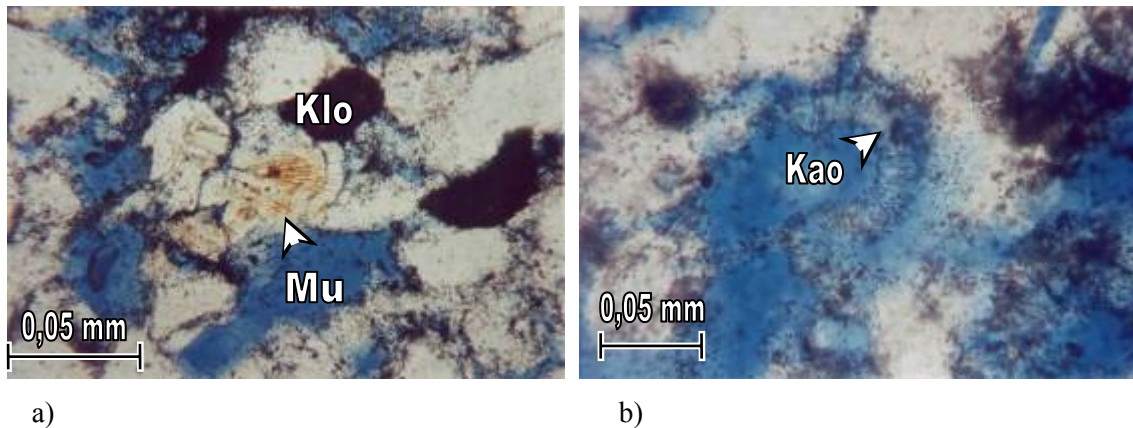
2. táblázat. A vizsgált közettípusok főbb jellemzői

	Név	Kor	Szemnagyság	Kötőanyag, ásvány	p [V%]	σ_{co} [N/mm ²]
Homokkő	Német	<i>Cottaer</i>	Felső-Kréta	finom agyagos (kaolinit, illit)	19,36	23,03
		<i>Donzdorfer</i>	Közép-Jura	finom vasas (götít, illit, kaolinit)	26,08	49,61
		<i>Maulbronner</i>	Felső-Triász	finom agyagos (klorit, vermikulit, hematit)	21,19	45,73
		<i>Pfintzaler</i>	Triász	finom vasas (hematit, klorit)	9,77	84,35
		<i>Pliezhausener</i>	Felső-Triász	durva dolomitos (dolomit, kalcit, kaolinit)	20,43	32,83
		<i>Postaer</i>	Kréta	durva-finom kovás (kaolinit)	22,79	60,63
		<i>Rohrschacher</i>	Molasz	finom meszes (kalcit, dolomit, glaukonit, klorit)	2,54	88,91
Magyar	<i>Balatonrendes</i>	Perm	finom vasas (hematit, götít, kaolinit)	6,58	88,21	
	<i>Ezüsthegy</i>	Oligocén	finom agyagos (kaolinit, klorit)	16,38	51,22	
	<i>Rezi</i>	Pannon	közepes jarozites (jarozit, kaolinit, klorit)	18,63	20,81	
Mészakő	<i>Süttö</i>	Pleisztocén	lyukacsos, kalcit	13,99	33,78	
	<i>Sóskút</i>	Miocén	durva, kagylóhéj, kalcit	32,47	8,89	
	<i>Tardos</i>	Júra	finom kristályos, ősmaradvány, gumós, agyagos, kalcit	1,07	67,46	
Tufa	<i>Egertihámér</i>	Miocén	kvarc, földpát, horzsakő, biotit	27,07	5,61	



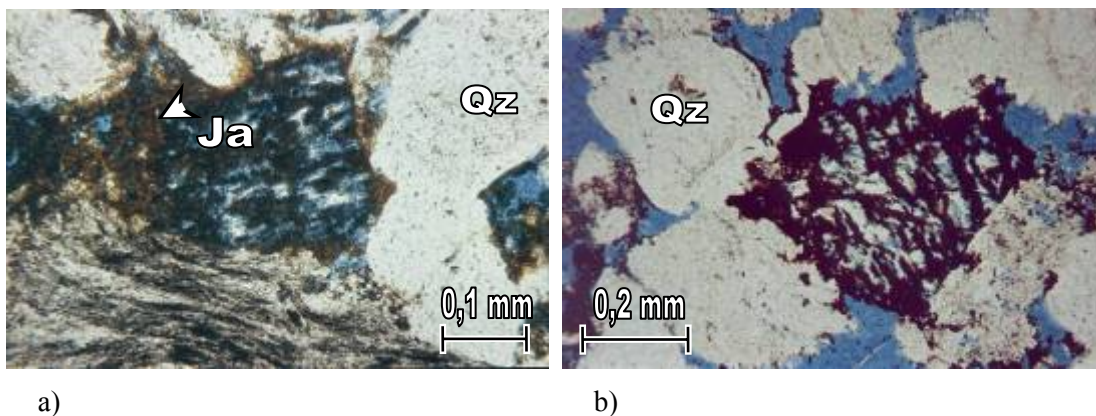
7. ábra. A Balatonrendesi homokkő pásztazó elektronmikroszkópos felvétele. Tűs hematit kristályok közelről, 900°C.

Az Ezüsthegyi homokkőben a hevítésnél a csillámok megbarnulnak, vastartalmuk oxidálódik, az agyagásványos cement pedig leválik a pórusfalról (8.a ábra). 750°C-nál a kaolinit szerkezete részben szétesett, melyet a lecsökkent törésmutató jelez, de a nagy kristályméretnek köszönhetően még felismerhető (8.b ábra). A csillámok ekkor már erősen átalakultak, amit a színváltozás is mutat.



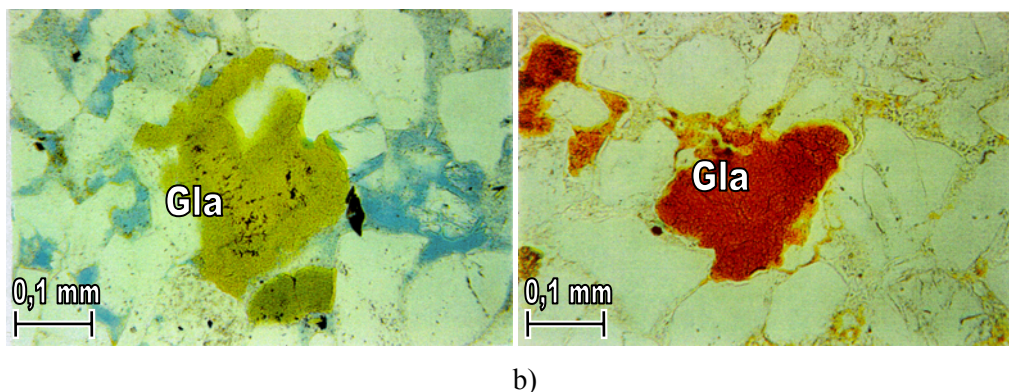
8. ábra. Az Ezüsthgyei homokkő mikroszkópos felvételei. a) 450°C-os hevítés hatására elszíneződött klorit (Klo) és megbarnult csillám (Mu), 1N b) szerkezetét elvesztő, részben szétesett, tönkrement kaolinit (Kao), 750°C, 1N.

A közpszemű Rezi homokkő túlnyomóan kvarcból áll, a szemcsék között helyenként sötét színűnek tűnő vasásványokat láthatunk. A pórusokat részben kaolinit tölti ki, de a fő ásvány jellemzően a pórusfalra kiváló jarozit (9.a ábra). A hevítés hatására az eredetileg sárgásbarna jarozit elszíneződik és 450°C-nál hematittá alakul át (9.b ábra). A 600°C-os hevítési hőmérsékletnél már csak a nagyobb jarozit kristályok ismerhetők fel, a többi tönkrement és a kaolinit is kissé barnás színűvé válik. A hőmérsékletet tovább emelve azt tapasztaljuk, hogy 750°C-nál már a klorit és a kaolinit is elszíneződik, de ez utóbbi nagy mérete miatt még elég jó állapotban van. 900°C-os hevítést követően azonban a kaolinit is külön lapocskákra válik szét, a klorit teljesen tönkrement és sötét opak foltok formájában megtalálható a hematit is. Ennél a hőfoknál a kőzet szövetségében átmenő repedések, a kvarcsemmcsékben belső kis repedések találhatóak.



9. ábra. A Rezi homokkő mikroszkópos felvételei. a) a 300°C-os hevítés hatására a jarozit elszíneződött (Ja), 1N b) a mállott, szerkezetileg szétesett káliföldpát hasadási repedéseit kitöltő, hematitosodott jarozit, 450°C, 1N.

Az égetés hatására a Cottaer homokkőben jelen levő, kezdetben zöld színű glaukonit ásványban (10.a ábra) az eredetileg kétértékű vas oxidálódott és ezáltal 450°C-nál már narancssárga színűvé vált. A 900°-os hevítést követően az ásvány tönkrement, melyet sötétvöröses, barnás színe is jelez (10.b ábra).

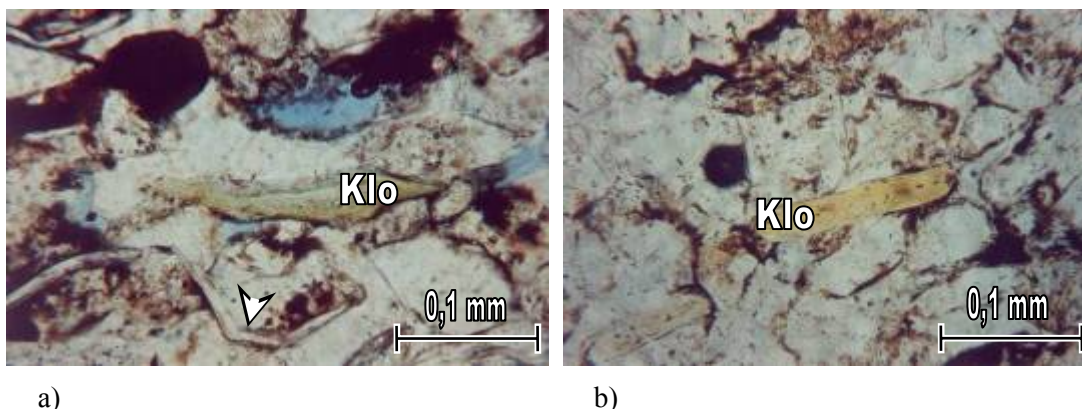


10. ábra. A Cottaer homokkő mikroszkópos felvételei. a) zöld színű, üde glaukonit (gla) ásvány, 22°C, 1N b) a 900°C-os hevítés hatására tönkrement glaukonit, 1N.

A szinte csak szögletes kvarc szemcséből álló, okkersárga színű Donzdorfer homokkőnél a hevítés hatására fellépő változások a vékonycsiszolatban nem jelentősek, egyedül a limonit oxidációjával kialakuló hematit megjelenése és a kalcit eltűnése detektálható.

Az agyagos kötőanyagú Maulbronner homokkőben a hematit, limonit részben diszperz módon, részben szemcse lamináció formájában található meg. Ezek a vas ásványok okozzák a kőzet barnás színét. A hevítés hatására a csiszolati méretben is jól megfigyelhető repedések jöttek létre a kőzetben. A hő emelésével a kötőanyagból a klorit eltűnik, szerkezete szétesik. A klorit 300°C-nál barnássá színeződött, majd 900°C-nál teljesen tönkrement. A vas ásványok 900°C-nál már mind oxidos formában jelennek meg, azaz a limonit hematittá oxidálódott és ez okozza azt, hogy a csiszolat sokkal sötétebb a hevítést követően, mint azelőtt.

A Pfinztaler homokkőben kötőanyagként agyagásványokat találunk finoman beágyazódott vasoxiddal, helyenként vasoxidos dúsulásokkal (11. a ábra). A kötőanyag foltokban limonitos és nem egyenletes eloszlású. A limonit leginkább az agyaghoz kötődik. Szövetére mikroszkópi méretben a csillámok és vasoxidban gazdag részek általi rétegzés jellemző. Hevítés hatására a szorosan illeszkedő kvarcselemcsék között mikrorepedések alakulnak ki, a földpátok pedig a hasadási vonalak mentén felnyílnak. 450°C-nál az agyagos kötőanyag barnává színeződik, 600°C-os hőmérsékletnél a nagy zárványok sötétbarnák (vasoxid) és a szemcsehatároknál repedések lépnek fel (pl. muszkovitnál). A 900°C-os hevítést követően az idiomorf klorit színét veszti, a szemcsehatároknál (földpátok növekedési zónáinál), sőt néha a szemcséken belül is finom repedésképződés figyelhető meg (11. b ábra).

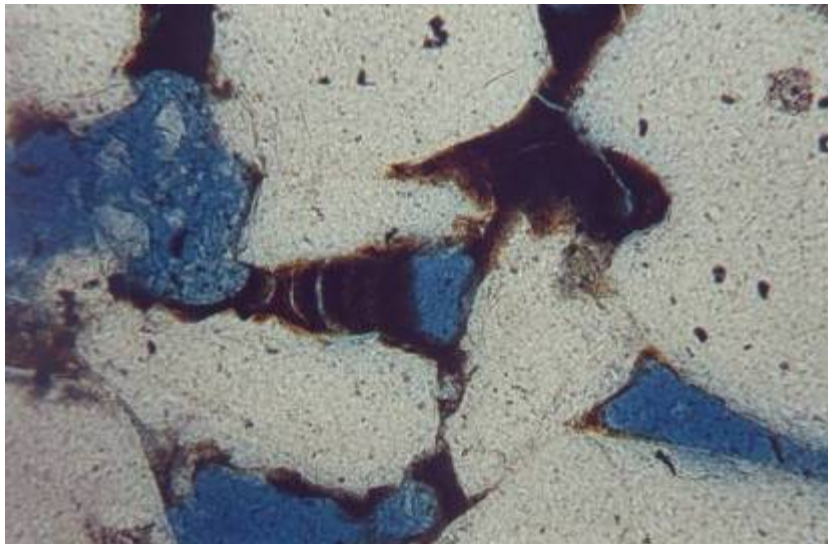


11. ábra. A Pfinztaler homokkő mikroszkópos felvételei. a) viszonylag üde, zöld színű klorit (Klo) és a kompaktáció hatására meggömbült csillám, 22°C, 1N b) a 900°C-os hevítés hatására a klorit sárgásra színeződött, 1N.

A Pliezhausener homokkőben a 600°C-os hevítést követően a kaolinit szétesik és a dolomit is részben átalakul, izotróppá vált. A kezdetben szürkésfehér dolomitos kötőanyag 600°C-on már kicsit sérül, 900°C-nál pedig már csak barnás folt mutatja a belső szerkezet nélküli kötőanyagot. A kaolinit szerkezete ekkor már felbomlott, a korábbi metakaolinit helyén már csak barnás csomócskák találhatók.

A Postaer homokkőnél a hevítés hatására helyenként zsugorrepedés figyelhető meg a vasas kötőanyagban (12. ábra). Néhol nyomási oldódás látszik két kvarcselem határán, mely valószínűleg az üledékképződést követő diagenetikus tömörödéshez kapcsolódik. A kvarcselemcsék különböző szemcseméretűek és egymással közvetlenül, cement közvetítés nélkül érintkeznek, ezért nincs olyan cement- vagy kötőanyagásvány, ami fel tudja venni a hőtágulás okozta feszültséget. Ennek okán az ilyen típusú homokkő hajlamosabb a kvarcselemcséken belüli repedésekre.

A meszes kötőanyagú Rohrschacher homokkőben a hevítés hatására a színes ásványok többsége (klorit, glaukonit) színváltozást szenved, a kvarcselemcsékben a szegély-cementzárás feltűnővé válik. A karbonátos ásványok szerkezete a 900°C-os hőmérsékletnél szétesett. A kezdetben zöld színű klorit a 300°C-os hevítést követően már narancssárgás, sárgásbarnás színű. A hőmérséklet további emelésével a klorit kifakul, színét veszti, 900°C-nál fehéressárga színű, szerkezete szétesett. Az eredendően szintén zöld glaukonit hevítve 300°C-nál először narancssárga, 450°C-nál vörösesbarna, majd teljesen besötétül és 900°C-nál tönkremegy. A színváltozást itt is a kétértékű vasoxid háromértékűre való oxidációja okozza. A karbonátos cement 450°C-nál még megtalálható a csiszolatban, de a 600°C-ot követően már erősen látszódik a cement átalakulása. 750°C-nál a cement maga már igencsak felbomlott, de a szemcsealkotók még relatív megtalálhatók. 900°C-on ezzel szemben már teljesen tönkrement a karbonátos cement, amit a sötét elszíneződés is mutat.



12. ábra. A Postaer homokkő mikroszkópos felvétele. Zsugorpedés a kötőanyagban, 450°C, 1N.

A tardosi tömött mészkőben szobahőmérsékleten a kalcit kristályokat vékony hártaként vonja be a vasoxid, de ez a vékony réteg a 750°C-os hevítést követően már lebomlott (Gomez et al. 2006).

A süttöi forrásvízi mészkőre a kalcit kristályok durvasága jellemző, mely a lerakódás gyorsaságára utal. A 600°C-on hevített mintánál már felfedezhetők a hő hatására fellépő hasadások, a szemcsék belső repedései és kezdeti felületi feloldódásai is (Gomez et al. 2006).

A sóskúti durva mészkőnél a hevítés hatására kis repedések fedezhetők fel a szemcsék között és azok belsejében (Gomez et al. 2006). A hevítési hőmérséklet emelésével ezen repedések gyakorisága nőtt.

Az egertihaméri riolituffánál a kezdetben megfigyelhető bentonit pikkelyecskék, melyek vékonyan, filmszerűen vonják be a kőzettörmelék szemcséket már alig észlelhetők a 750°C-os hevítési hőmérséklet fölött. Emellett itt is megfigyelhetők kis szemcseközi és szemcse belseji repedések is (Gomez et al. 2006).

5.2 Kémiai elemzés, oxidos összetétel

A kémiai elemzés csak a homokkőveknél történt. E szerint is igen eltérő képet kaphatunk az egyes homokkőtípusokról. Más a SiO₂-tartalom is elég eltérő volt. A legmagasabb a Postaer típusnál volt, ez szinte csak kvarcból állt. A Cottaer és Donzdorfer típusoknál szintén magas, 95m% fölötti értéket lehetett tapasztalni. Ezzel szemben a Maulbronner típusnál csak 69m%-nyi volt a SiO₂. A kálium-oxid tartalom a plagioklász, a nátrium-oxid tartalom az albit jelenlétére utal. A szabad szemmel is megfigyelhető színváltozás mértéke eltérő volt az egyes típusoknál.

3. táblázat. Néhány vizsgált homokkőtípus kemizmus 3 analízis alapján tömegszázalékban (Müller 1999)

	Cottaer	Donzdorfer	Maulbronner	Pfinztaler	Pliezhausener	Postaer
Fe₂O₃	0,27	1,62	4,47	2,09	0,22	0,13
SiO₂	95,47	95,87	68,80	82,68	91,70	100
K₂O	0,64	0,56	5,64	4,91	0,27	0,02
Na₂O	-	-	1,61	0,08	-	-
CaO	0,02	0,14	0,36	0,26	0,53	0,00

5.3 Színváltozások

Makroszkópikus változások minden kőzettípusnál megfigyelhetők voltak hőhatásnál (13. a ábra). Ezek közül a legszembetűnőbb a színváltozás volt. A megfigyelések szerint az elszíneződést leggyakrabban a kőzetek vastartalma okozhatja. A sárgás színek kisebb mennyiségű vashidroxid jelenlétére utalnak, hevítéskor a víz távozik és vöröses vasoxid keletkezik. A szóbeszéd sokszor úgy magyarázta pl. a várromoknál a vörösre színeződött köveket, hogy azok átizzottak, de a valóságban szó sincs mindig magas hőmérsékletről. A színváltás legtöbbször már 200-300°C-nál elkezdődik.



13. ábra. Makroszkópikus változások. a) A hevítést követő színváltozás néhány vizsgált közettípusnál. b) Sóskúti durva mészkő próbatest a 900°C hevítést követően.

A Balatonrendesi homokkőnél a hevítés hatására kezdeti vöröseslilás színe 300°C-on már kissé megváltozott, lilás árnyalatát elveszti és vörös színű. A hőmérséklet további emelésével 900°C-nál ez a vörös szín kicsit halványodik.

Az Ezüsthelyi homokkőnél a közet világos színe nem változik meg jelentősen a hevítésnél sem. A kezdeti fehér szín enyhe rózsaszínes-sárgás árnyalatot kap a 300°C-on való hevítés hatására és ez nem nagyon változik a magasabb hőmérsékleten történő égetésnél sem.

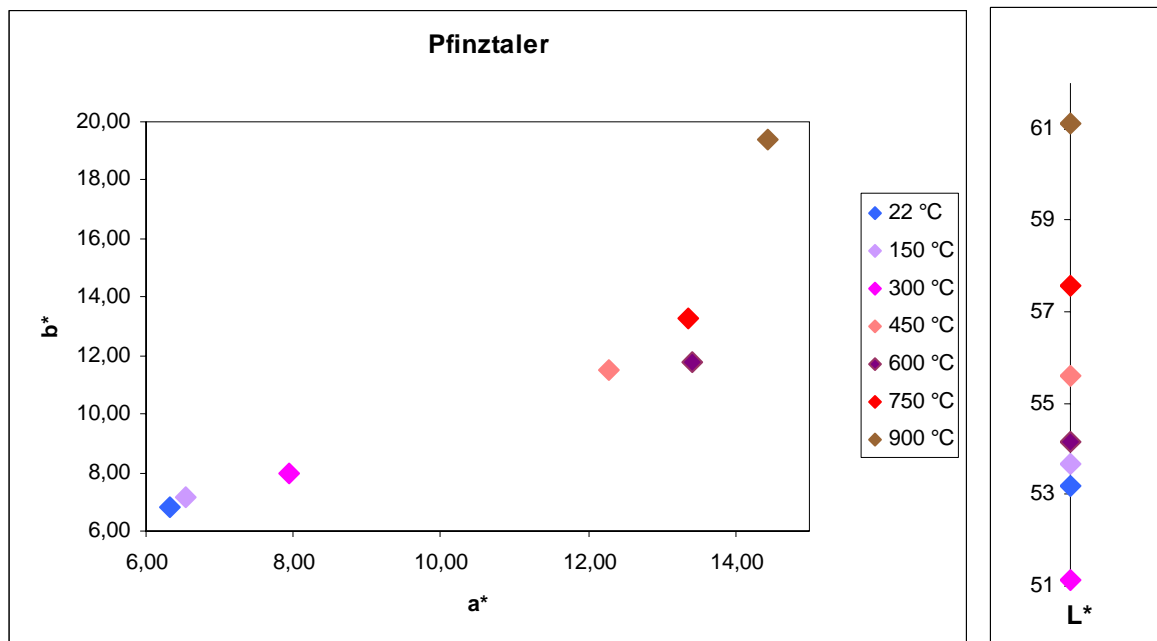
Szabad szemmel is észlelhető, hogy a Rezi homokkő kezdeti zöldesszürke alapszíne a 300°C-on hevített próbatestnél már barnás árnyalatra változott, a 450°C-os égetési hőmérsékletnél lilás színű, és a még magasabb hőmérsékletek felé haladva vörössé vált. A 900°C-nál már határozottan vörös színűek a próbatestek.

A Cottaer homokkő kezdeti szürkés színe a kötőanyag szervesanyag-tartalma miatt a hevítés hatására barnásra színeződik. A 450°C-on hevített mintáknál az eredetileg sárgás foltok vörösbarnává váltak, és a fekete márványozottság kifakult. A 900°C-os hőmérsékleten már halvány sárgás-rózsaszínes a közet, a foltok vörösek és a szénpigment-tartalmú csikozás sárgás színt kapott.

A Donzdorfer homokkőnél jól megfigyelhető, hogy a kezdeti sárgás szín már a 300°C-on hevített próbatestnél is megváltozott, vöröses lett és az is maradt a magasabb hőmérsékleteken is. Azaz a 300°C-os hőmérséklettől a 900°C-os felé haladva már nem látszik nagyfokú változás a homokkő színében. A közet vashidroxid által okozott „márványossága” eredetileg is sötétebb színű, de a hevítés hatására ez még sötétebb lesz, és jól elkülönül az alapanyagtól.

A Maulbronner homokkőnél a vasoxid nagyobb mennyisége okozza a hőmérséklet emelésével bekövetkező színváltozást. Szabad szemmel is jól látszik, hogy a kezdeti szürkés sötét, lilás bordó szín a 450°C-on hevített próbatestnél már vörös árnyalatra változott és a 900°C-nál már határozottan tégla-vörös színű.

A Pfinztaler homokkőnél a közet színe a hőmérséklet emelésével megváltozott, a kezdeti szürkés bordó szín 450°C-nál már vörösebb és a hőmérséklet emelésével még tovább vörösödik. A 900°C-os hevítést követően kissé halványodik, világosabb vörös színű, kis sárgás árnyalattal. A 14. ábra az e típusnál elvégzett színmérési eredményeit mutatja. A színmérést minden típusnál elvégeztem, ehhez hasonló ábrák tartoznak minden egyes közetfajtaéhoz, de itt példaként csak a Pfinztaler homokkő vizsgálati eredményei kerülnek bemutatásra. A pontos színmérési során azt tapasztaltam, hogy ennél a típusnál az a^* és b^* színezetek értékei a hevítési hőmérséklet növelésével egyértelműen nőttek, tehát a piros, illetve a sárga irányba tolódtak el. Az L^* világossági tényező értékei már nem ilyen egyértelműen változtak, de némi hullámlás és visszaesések után a magasabb hőmérséklet felé haladva nőttek, ami világosodást, a fehér irányba való eltolódást jelent.



14. ábra. A Pfinztaler homokkő színmérési eredményei a különböző hevítési hőmérsékleteknél.

A Pliezhausener homokkő kezdeti fehéres sárgás színe már a 300°C-nál is megváltozott, rózsaszínes lett. A hőmérséklet további emelése nem okoz további szembe-tűnő színváltozást, így a 900°C-os hevítést követően is rózsaszínes a kőzet alapszíne, viszont a pórusokban levő sárgásbarna kötőanyag vörössé vált. Jól megfigyelhető a Pliezhausener homokkőre jellemző több milliméteres üregecskék jelenléte, melyeket finom, sárgásszürke agyag tölt ki (22°C), ez a kitöltés változik a hevítés során barnásvörösre (450°C).

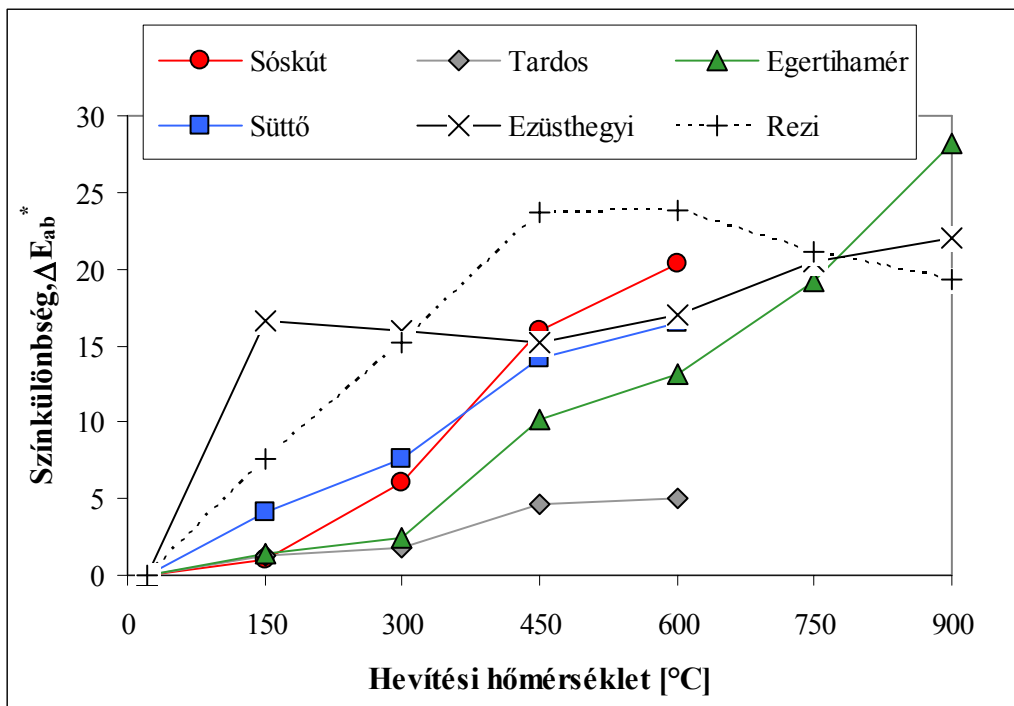
Szabad szemmel nem észlelhető jelentős színváltozás a Postaer homokkőnél. A kőzet fehéres sárgás alapszíne a hevítés hatására 900°C-nál enyhén rózsaszínes halványbarna lett, a homokkővet tartó barnás foltok sötétebbek lettek, sötétvöröses barnává váltak.

A Rohrschacher homokkőnél a kőzet kezdeti szürke színe hevítésnél megváltozik, a 300°C-os hőmérséklet felett már kissé szürkésbarnás a kőzet és a hőmérséklet további emelkedésével ez még szembe-tűnőbb. 900°C-nál már kicsit rózsaszínes árnyalatú világosbarna színűvé válik a homokkő, míg a benne található agyaglencsék vörösesbarnák lesznek.

A riolittufára a vörös tartományba való eltolódás volt jellemző (vas oxidációja), míg a forrásvízi és durva mészköveknél sajátos feketés elszíneződés volt látható. A forrásvízi mészkő hevítése során záptojásszag terjengett a levegőben, ami szintén a szerves anyag tartalomra utal. A tömött mészkő színe kezdetben sötétebb vörös, bordós színre változott, majd a 600°C-os hevítés felett a minták kifehéredtek (mészégetés).

6 KÖVETKEZTETÉSEK

A különböző típusú kőzetek hőhatásnál eltérően viselkedhetnek. A mészkövek egyes fajtái igen érzékenyen reagálnak, míg a riolittufa kevésbé hajlamos radikális viselkedésre. A homokkőveknél főleg a kötőanyag milyensége határozza meg a kőzet magatartását. Megállapítható, hogy az ásványos összetétel, a szövetszerkezet egyaránt befolyásolja, hogy egy kőzet hogyan reagál hőhatásnál. A mészkövek és azok közül is a tömör, rideg szerkezetűek a legsérülékenyebbek, a porózusabb típusok rugalmasabban viselkednek. A tűz, hőhatás szempontjából előnyösebb, ha a kőzetben a szemcsék között kötőanyag, mátrix van, mert a szoros szemcse-szemcse kontaktusnál hamarabb keletkeznek repedések mind a szemcsehatároknál, mind a szemcsék belsejében, amelyek a kőzetet gyengítik és szilárdságát csökkenthetik.



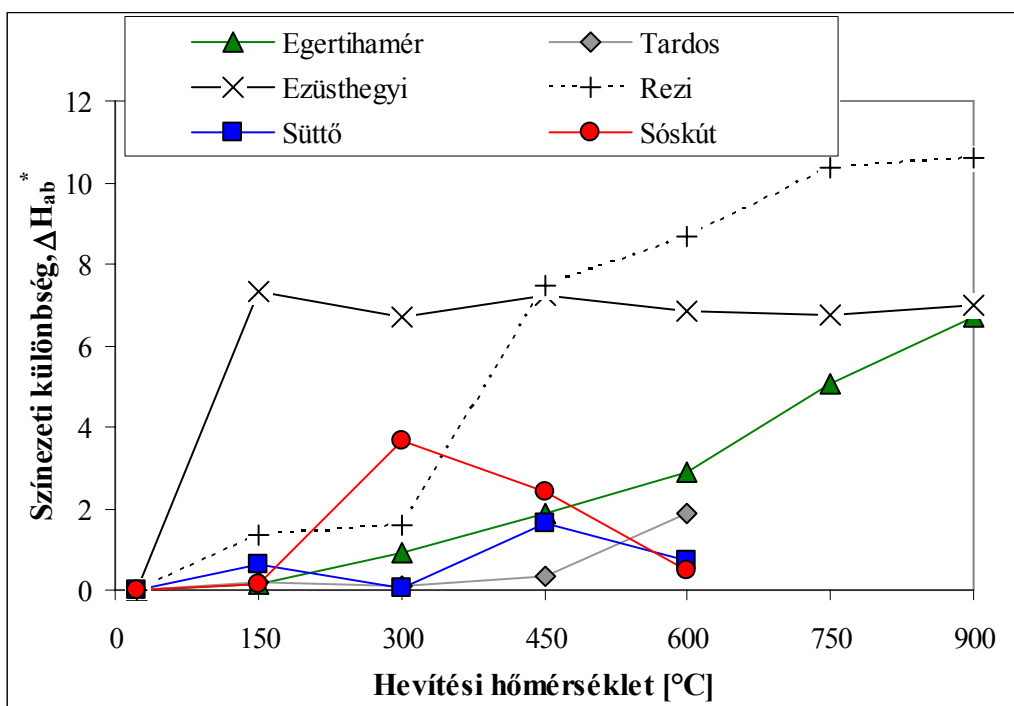
15. ábra. Színkülönbség értékek néhány vizsgált kőzettípusnál a hevítési hőmérséklet függvényében.

A hevítés hatására minden kőzettípusnál megfigyelhetők voltak makroszkópikus változások. A legszembetűnőbb a színváltozás, melynél beszélhetünk „vörösödésről” (vas-oxid tartalom függvényében) vagy feketedésről (szervesanyag tartalom következtében) egyaránt.

Szintén a vastartalommal összefüggő színváltozás, amikor a szürkészöldes színt adó kétértékű vas az égés során vörös, háromértékű vassá oxidálódik.

Némely kőzet csekély mértékben, szabad szemmel nem látható mennyiségben, de vizsgálattal bizonyíthatóan szerves anyagokat tartalmaz. A szerves anyagok szenesedése 500°C-nál elkezdődik, ami szürkés színt eredményez és ez az esetlegesen megjelenő vörös szín is elfedve a kőzet szürkévé válik. Természetesen a hőmérséklet emelésével a szén elég és a vörös szín ismét előtérbe kerülhet.

A színváltozás milyensége és mértéke az egyes kőzettípusnál igen eltérő lehet (15. és 16. ábra).



16. ábra. Színezeti különbség értékek néhány vizsgált kőzettípusnál a hevítési hőmérséklet függvényében.

Az elmondottak alapján belátható, hogy sok tényező befolyásolja az elszíneződés mértékét és a kialakuló végső szint. Ráadásul az elszíneződést okozó ásványok aránya szinte minden kőzettömbben eltérő lehet. A hőmérséklet nagysága és a hevítés időtartama egymást messzemenően helyettesíthetik. Ezek következménye, hogy nem, vagy csak nehezen lehetséges felállítani egy, az égetési színskálához köthető színsort.

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Török Ákosnak a vékonycsiszolatok elemzésénél adott segítségért és Krausz Sándornak a mészkövek csiszolatkészítéskor tapasztaltakkal kapcsolatos értékes megjegyzéseiért.

IRODALOMJEGYZÉK

- Chakrabarti B., Yates T., Lewry A. 1996. Effect of fire damage on natural stonework in buildings. *Construction and Building Materials*, **10**(7), 539-544
- Gomez-Heras M., Alvarez de Buego M., Fort, R., Hajpál, M., Török Á., Varas M.J. 2006. *Evolution of porosity in Hungarian building stones after simulated burning*. In: Fort, R., Alvarez de Buego M., Gomez-Heras M. & Vazquez-Calvo C. (Eds): *Heritage Weathering and Conservation*, Taylor & Francis/Balkema, London. Vol. **I**, 513-519.
- Hajpál M. 1998. *Az egri várszékesegyház romterületének diagnosztikai vizsgálata és helyreállítási javaslat* (Műemlékvédelmi szakmérnöki diplomadolgozat), Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Építészmérnöki Kar
- Hajpál M. 2000. *Investigation of burnt sandstone*, Proceedings 1st international conference on Fire Protection of Cultural Heritage 2000 Thessaloniki, 349-361
- Hajpál M. 2002a. *Égetés hatására fellépő változások vizsgálata homokköveknél* (PhD értekezés német és angol összefoglalóval), Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Építészmérnöki Kar, 1-136
- Hajpál M. 2002b. Changes in Sandstones of Historical Monuments Exposed to Fire or High Temperature. *Fire Technology* **38** (4), 373-382
- Hajpál M. 2004a. *Effect of fire damage of sandstones in laboratory conditions*, Lectures and Proceedings 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Lisbon, 267-272
- Hajpál M. 2004b. *Fire damage of natural stones and their laboratory analysis*, Proceedings 2nd International conference on structural engineering mechanics and computation, Cape Town, 313 + CD
- Hajpál M. 2006. *The behaviour of natural building stones by heat*. Fracture and Failure of Natural Building Stones. Applications in the Restoration of Ancient Monuments, 439-445.
- Hajpál M, Török Á. 2004. Mineralogical and colour changes of quartz sandstones by heat. *Environmental Geology*, **46** (3-4), 311-322
- Kieslinger A. 1932. *Zerstörungen an Steinbauten*. Franz Deuticke, Leipzig und Wien.
- Kieslinger A. 1942. Brandschäden an Bausteinen. *Die Umschau*, **46**: 69-73, Frankfurt am Main.
- Kieslinger A. 1948. Brandschäden an Natursteinen. Oesterr. *Zeitschrift f. Denkmalpflege*, 2 Heft 1/2, Wien.
- Kieslinger A. 1949. *Die Steine von St. Stephan*. Verlag Herold, Wien.
- Lukács Gy. 1982. *Színmérés*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest
- Müller U. 1999. *Sandsteinverwitterung an historischen Bauwerken unter dem Einfluss von Schwefeldioxid und Feuchte*. Dissertation, Universität Karlsruhe
- Török Á., Hajpál M. 2005. Effect of temperature changes on the mineralogy and physical properties of sandstones. A laboratory study. *Restoration of Buildings and Monuments* **11** (4): 211-218

