

# SZILIKÁTTUDOMÁNY

## Durva mészkő viselkedése légköri szennyeződés hatására

Rozgonyi Nikoletta

BMGE Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszék

### Bevezetés

A 21. század emberének fontos feladata a történelmi és kulturális értékek megőrzése. Az elmúlt évszázadban az élet- és munkakörülmények jelentősen megváltoztak. Egyre több energiát használunk, új anyagokat kutatunk az építés és az ipar különböző területein. Életünk állandó változása mellett egyre jobban előtérbe kerülnek ismét a természetes anyagok. Így az építkezésben egyre többen használnak természetes kőanyagú burkolólapokat, pl. gránit-, márvány- vagy mészkő homlokzatok készülnek. Az új építések mellett fontos szerepet kap a régi épületek karbantartása, renoválása és a természetes kőanyagú részek állapotának megővése. Az ipari technológiák változása és a növekvő energiafelhasználás következménye a környezetszennyezés és az építőanyagok gyorsuló károsodása. Sajnos ezek a folyamatok nem visszafordíthatók, de feladatunk ezek lassítása és következményeik megakadályozása.

Karbonátos kőzeteken a leggyakrabban tapasztalható elváltozás az ún. fekete kéreg képződése, amely nem más, mint a felszíni tönkremenetel egyik fajtája. A kőzet felszíne tönkremegy külső részének szöveti roncsolódása következtében. Ez sajnos a durva mészköveken nagyon gyakori jelenség, és ezért komoly problémát jelent. Ennek a károsodási formának az alapja a kőzetalkotók és a légkör (csapadékok és gázok) közti reakció. A gázok közül a legjelentősebb károsító faktorok azok, amelyek vízzel savakat képesek létrehozni. A savak a mészkövet könnyen megtámadják, és különböző épületkárosító sókat képeznek a szöveti kalcit feloldásával. Ebből a szempontból kifejezetten fontosak a kén-oxidok, ezek jelenlétében szulfátok képződnek a mészkő felületén. Ezek a reakcióképes gázok származhatnak természetes forrásokból, pl. vulkánkitörés, trópusi erdők, mocsarak, óceánok, ill. emberi tevékenységből is eredhetnek. Az emberi eredetű  $\text{SO}_2$ -kibocsátás legnagyobb része a fosszilis anyagok elégetéséből, pl. erő- és fűtőművekből, ipari és égetési folyamatokból, kis hányada pedig a közlekedésben elégetett olajszármazékokból származik [1].

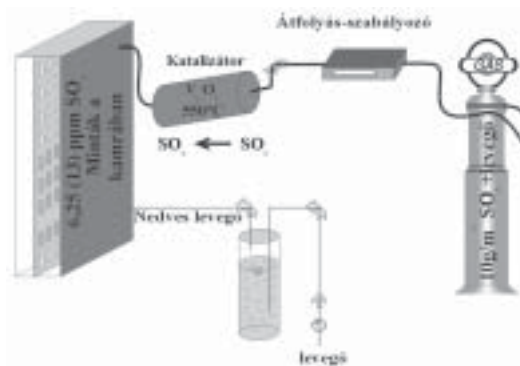
A savas gázok reakciója mészkő felületeken ismert tény, de részleteiben a folyamat még nem teljesen ismert, további kutatásokra szorul. A reakciók lefolyásának időtől függése, a külső és belső paraméterek hatása, a párhu-

zam a sókristályosodás, fagyasztás során kialakuló elváltozások és a kéregképződés közt még nem ismeretes. Ennek vizsgálatára jött létre a durva mészkövek viselkedésének kutatása különböző mállási hatásokra. A kísérletsorozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszékének és a Karlsruhei Egyetem Ásványtani és Geokémiai Intézetének közös munkájával készült. E kutatómunka egy része a durva mészkövek mállásának modellezése  $\text{SO}_2$ -dal, ill.  $\text{SO}_3$ -dal kevert légkörben.

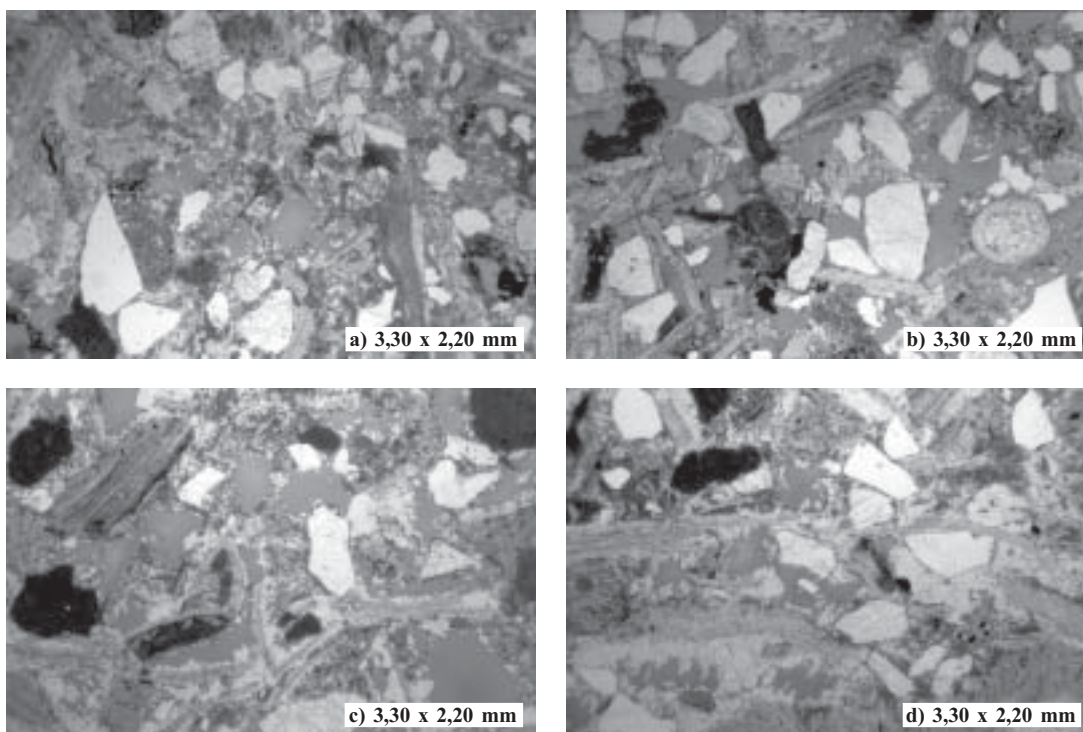
### Kísérleti elrendezés

A  $\text{SO}_2$  hatásának modellezésére egy hermetikusan lezárható kamrában (1. ábra) minden próbaanyagból 4-5, cca. 20 mm vastag tárcsát helyeztünk el, amelyek oldalfalait és alsó felületét leszigeteltük, így a gáz csak egy alapfelületen tudott hatást gyakorolni. A kamra levegőjéhez először 5 ppm  $\text{SO}_2$ -ot kevertünk, és a levegő páratartalmát az első 8 hónapos 75% után 90%-ra állítottuk be, és a próbatestek tömegváltozását havonta vizsgáltuk. A próbatestek felszínét a tömegmérések után vízzel nedvesítettük szórófejes flakon segítségével.

Nyolc hónapos kísérleti idő után az első vizsgálatok kimutatták, hogy gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) mellett hannebachit ( $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) is keletkezett a felszínen, amelyet a  $\text{SO}_2$  elégtelen oxidációjára vezettünk vissza [2]. Hogy a gázt külsőleg oxidáljuk,  $\text{V}_2\text{O}_5$  katalizátort



1. ábra. Kísérleti elrendezés



2. ábra. Vékony csiszolati képek, miocén kori durva mészkő, Öskü (a – Ö4; b – Ö6; c – Ö7; d – Ö8; pórusok festve)

szereltünk fel a kamrán kívül. Így a  $\text{SO}_2$  95%-ban  $\text{SO}_3$ -dá oxidálódva érkezett a kamrába.

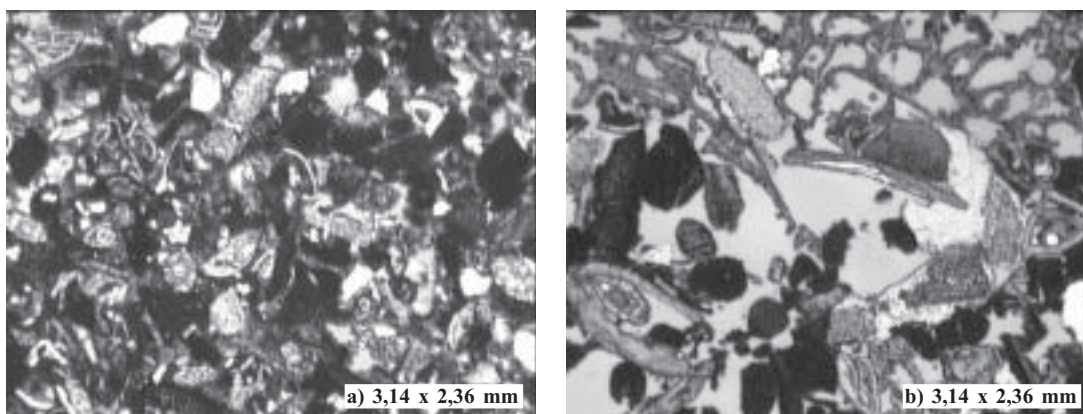
A kísérlet 32 hónapig tartott, eközben a gáz koncentrációját 20 hónap után a duplájára (12,5 ppm  $\text{SO}_3$ ) emeltük. A kísérlet után az összes próbatestet eltávolítottuk a kamrából, és felületüket megvizsgáltuk.

### Vizsgált kőzetek

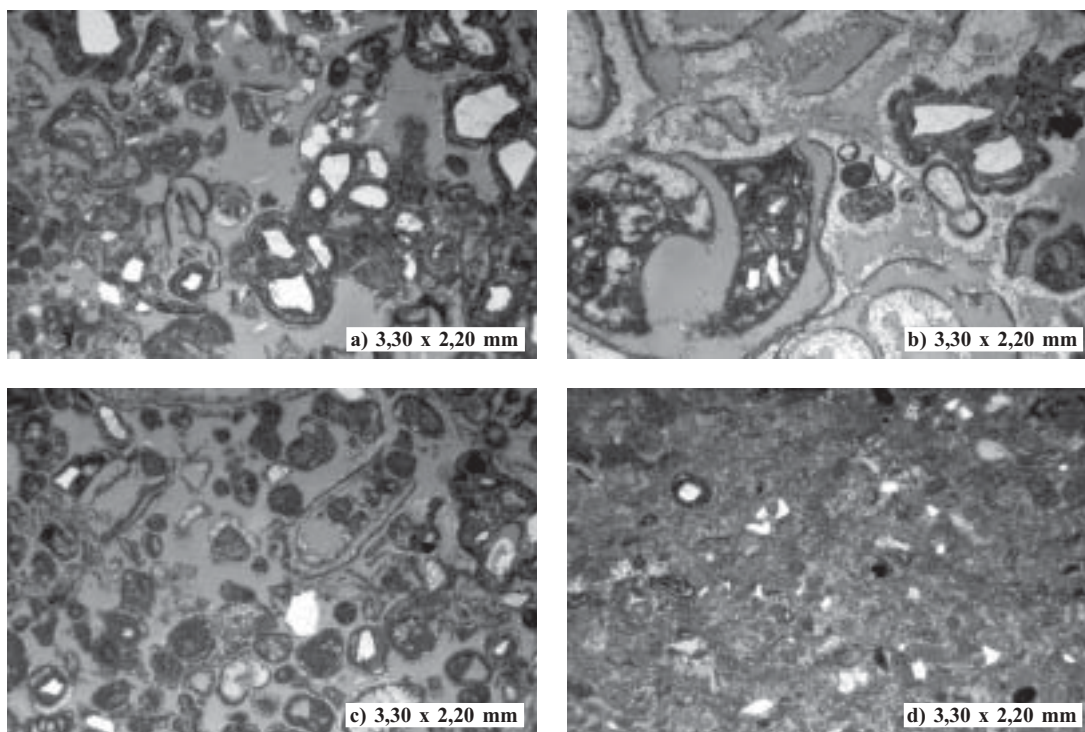
A történelmi Magyarország területén nagyon sok építménynél felhasználták a különböző miocén kori durva-mészkő-típusokat. A Kárpát-medencében számos bányából volt nyerhető [3] az alapvetően három csoportba osztható kőanyag: a bádeni korú ún. lajtamészkő pl. Fer-

tőrákoson és Szentmargitbánya területén a Lajta-hegységben [4]; az idősebb, ottngien emeletben keletkezett mészkő Várpalota, Öskü térségében a Bakonyban [5]; a szarmata korú oolitos durva mészkő a Budai-hegységben Sóskút, Bia környékén, valamint Kőbánya, Budafok térségében található.

A lajtamészkő jellegzetessége, hogy lithotamnumokból, vörös algákból épül fel. Mind a lajtamészkövet és az ottngienben keletkezett ösküi durva mészkövet detrituszos ősmaradványok töredékei építik fel. Képződéskor a tenger hullámverése a lerakódó mészvázakat összetörte, így csak nagyon ritkán található benne egész kagylóhéjak, ill. más ősmaradványok (2-3. ábra). A kőzet színe a Lajta-hegységben világos, sárgásfehér, ill. a Bakonyban a vas-oxid-tartalom miatt okkersárga.



3. ábra. Vékony csiszolati képek, miocén kori durva mészkő, Fertőrákos (a – FI; b – FII; pórusok festve)



4. ábra. Vékony csiszolati képek, miocén kori durva mészkő, Sós-kút (a – SI; b – SII; c – SIII; d – SIV; pórusok festve)

Szövetükre jellemző, hogy mind a különböző bioklasztok, mind az elszórt kvarcsemcsék sarkosan tört darabokban fordulnak elő, porozitása 10 V%-tól 25 V%-ig változó lehet (1. táblázat). Ennek megfelelően szilárdsága is 12 MPa és 40 MPa közt várható. A vizsgált kőzetek közül Ö6 (2b ábra) és FII (3b ábra) porozitása jelentősen nagyobb, nyomó- és húzószilárdságuk kisebb a többi hasonló szövetű kőzettípustól. A tömöttebb változatok (Ö4, Ö7, Ö8, FI) kőzetzfizikai tulajdonságai nagyon hasonlóak egymáshoz.

A lajtámészkövek főképp a Dunántúlon és a mai Ausztria területén kerültek beépítésre: pl. Bécsben az egyetem épüle-

te, a Votivkirche, St. Stephan, Sopronban a városfal, a Megyeháza és sok más épület [4, 6] épült ebből a kőanyagból.

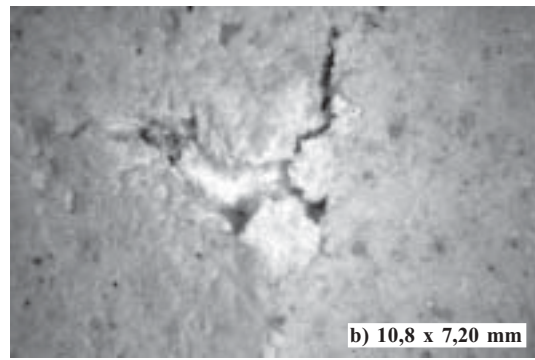
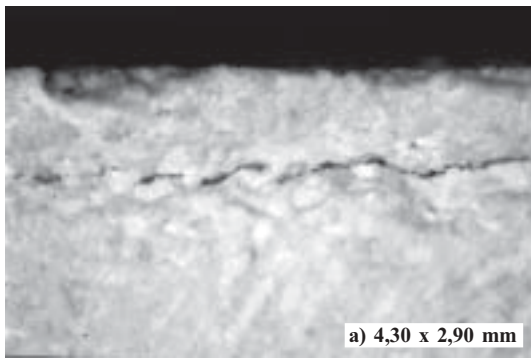
Az oolitos durva mészkő jellegzetessége a koncentrikus mészkőrétegekből felépülő ooidszemcse. Ezek alkotják egyéb ősmaradványok töredékei mellett a mészkő szövetét. Kalciumtartalmuk igen nagy, cca. 90 m%. A kvarcsemcsék legtöbbször az ooidok belső terét foglalják el, mészrétegekkel körülvéve (4. ábra). Az ooidok elhelyezkedhetnek egyenletesen elosztva a szövetben (4c ábra), így a pórusnagyságok is közel azonosak, valamint ún. ooid aggregátokban (3-6-os csoportokba tömörülve – 4a és 4b ábra).

1. táblázat

Vizsgált kőzetek kőzetzfizikai adatai

Kőzettípus	Testsűrűség, kg/m <sup>3</sup>	Látszólagos porozitás, V%	Nyomószilárdság, MPa	Húzószilárdság, MPa	Ultraszhangterj. sebesség, km/s
Ö4 (2a ábra)	2126	13,3	22,4	3,0	2,8
Ö6 (2b ábra)	1949	18,3	8,3	1,2	1,7
Ö7 (2c ábra)	2101	13,6	21,4	2,5	3,0
Ö8 (2d ábra)	2247	8,6	33,4	3,7	3,7
FI (3a ábra)	2234	10,7	31,7	6,5	3,6
FII (3b ábra)	1743	21,7	12,0	2,1	2,2
SI (4a ábra)	1648	26,3	3,5	0,8	1,5
SII (4b ábra)	1595	21,1	3,8	0,7	1,8
SIII (4c ábra)	1642	28,5	6,9	0,8	1,8
SIV (4d ábra)	1696	31,0	6,5	1,1	1,9





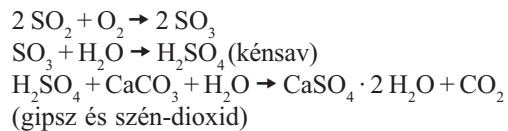
5. ábra. Kéreg az SIV (Sóskút) kőzettípuson 8 hónap után  
(a) kéreg; (b) a fellazult kéreg a felszínén

Utóbbi esetben a kis pórusok mellett a 2-5 mm-es rések sem ritkák. Egyes változatokban a csigák vázai olyan nagyok (2-5 mm), hogy ezek alkotják a fő szerkezeti elemeket (4b ábra), szabad szemmel jól látható 3-5 mm-es hézagok keletkeznek a nagy alkotóelemek közt. A finom szemcsés, mészsizapos változat (4d ábra) a kőfaragók által közkedvelt.

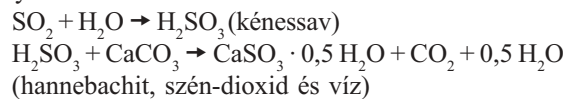
Az oolitos durva mészkövek szilárdsága alapvetően alacsony, 3-7 MPa közötti (1. táblázat), de nagymértékben függ a szemcsék elrendezésétől. Látszólagos porozitásuk 21-32 V% közt változik. Az oolitos mészkövek leginkább Budapesten kerültek beépítésre. Így találunk sóskúti követ a Citadellán, a Mátyás-templomon, az Operaházon [3, 7] és számos köz- és lakóépületen.

## Vizsgálati eredmények

Kísérletünkben a várt gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) mellett hannebachit ( $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) is képződött a próbatestek felületén. Ez a jelenség a következőképpen magyarázható: az épületek homlokzatán elég katalizátor (vas-oxid) van jelen ahhoz, hogy a légkörben található  $\text{SO}_2$ -ot  $\text{SO}_3$ -dá oxidálja. Az így oxidált  $\text{SO}_3$  oldódik a vízben, és a pórusokba jutva kénsavoldatként a közet kötőanyagát oldja. Ez a pórusfolyadékkal a száradás során a közet felszínére vándorol, és ott gipsz formájában kicsapódik:

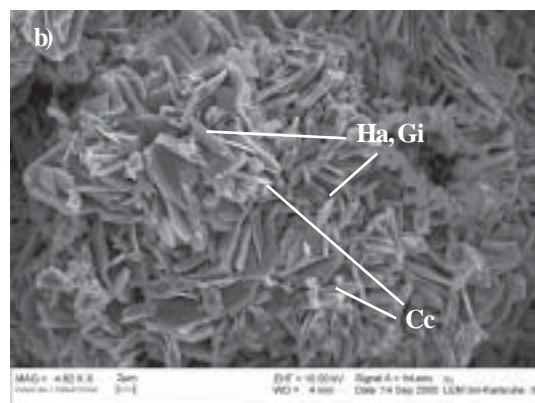
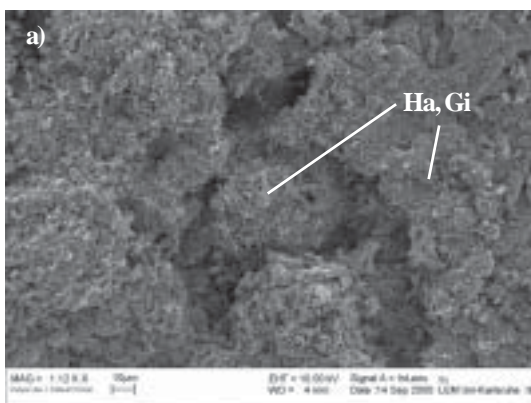


Ebben az esetben a kamrában nem volt elég katalizátor jelen, így kénsav helyett kénessav keletkezett, és gipsz helyett hannebachit:

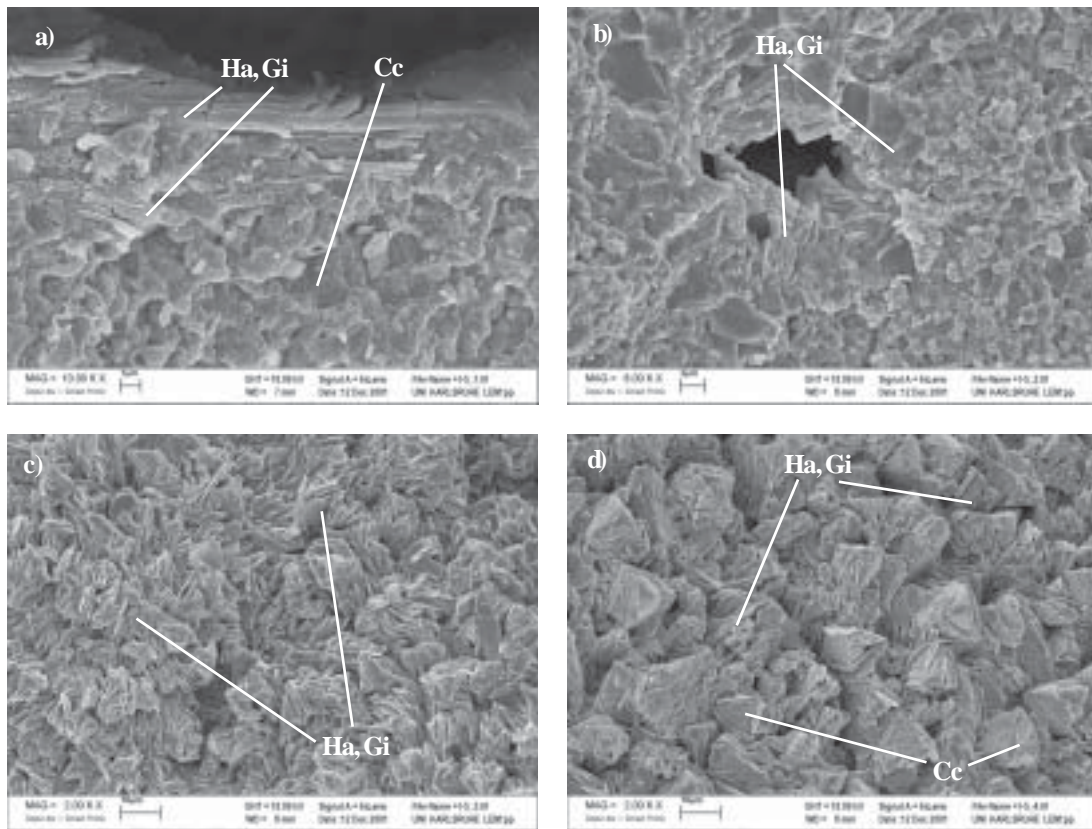


Hannebachit az Eifel-hegységben, Németországban természetesen is előforduló ásvány, képződése szerint ortorombos, Mohs-keménysége 3.5, színtelen, üvegszerű hosszúkás kristályokban fordul elő. A kristályok a közepüktől a szél felé elkeskenyedhetnek, és akkor az eredeti forma már nem felismerhető [7].

A hannebachit a gipszhez hasonlóan tartalmaz kötött vizet, így a hidratációs és kritályosodási nyomás ennek keletkezésénél is a gipszéhez hasonló hatást gyakorol. Ilyen felületi fellazulást figyelhetünk meg a finom szemű sóskúti kőzettípuson már nyolc hónappal a kísérlet elkezdése után (5. ábra). Az 5a ábra a próbatest profilját mutatja, az 5b ábra pedig a fellazult felszínén a fellevelesedés jelenségét. Jól látható, hogy a keletkezett kéreg teljesen elválik a közet felszínétől [2]. Ez a kőzettípus bizonyult



6. ábra. REM-felvételek az SIV-es (finom szemű sóskúti durva mészkő) kőzettípusról 17 hónap után  
[Ha - hannebachit, Gi - gipsz, Cc - kalcit]



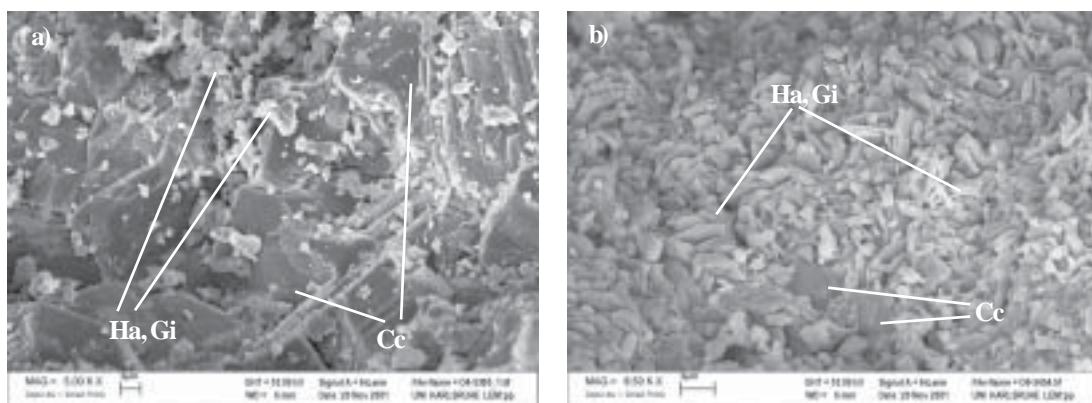
7. ábra. REM- felvételek az SI-es (középszemű sóskúti durva mészkő) közettípusról 32 hónap után – felszín (a); 0,5 mm (b); 1,1 mm (c) és 2,5 mm mélyen (d) [Ha - hannebachit, Gi – gipsz, Cc – kalcit]

finom szemű szerkezete következtében a legkevésbé ellenállónak az összes közettípus közül.

A 6. ábra pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket ábrázol ugyanerről a kőzetfajtáról, 17 hónap eltelte után. A pórusok falán, azt teljesen bevonva, a falakra merőlegesen lemezes megjelenésű új kristályok keletkeztek, amelyek feszítő hatást gyakorolhatnak a kőzetszövetre. A gipsz (Gi) és hannebachit (Ha) hasonló megjelenése és felépítése miatt ezek megkülönböztetése nem állt módunkban. Az új sókristályok élein másodlagosan képződött kalcitkristályokat figyeltünk

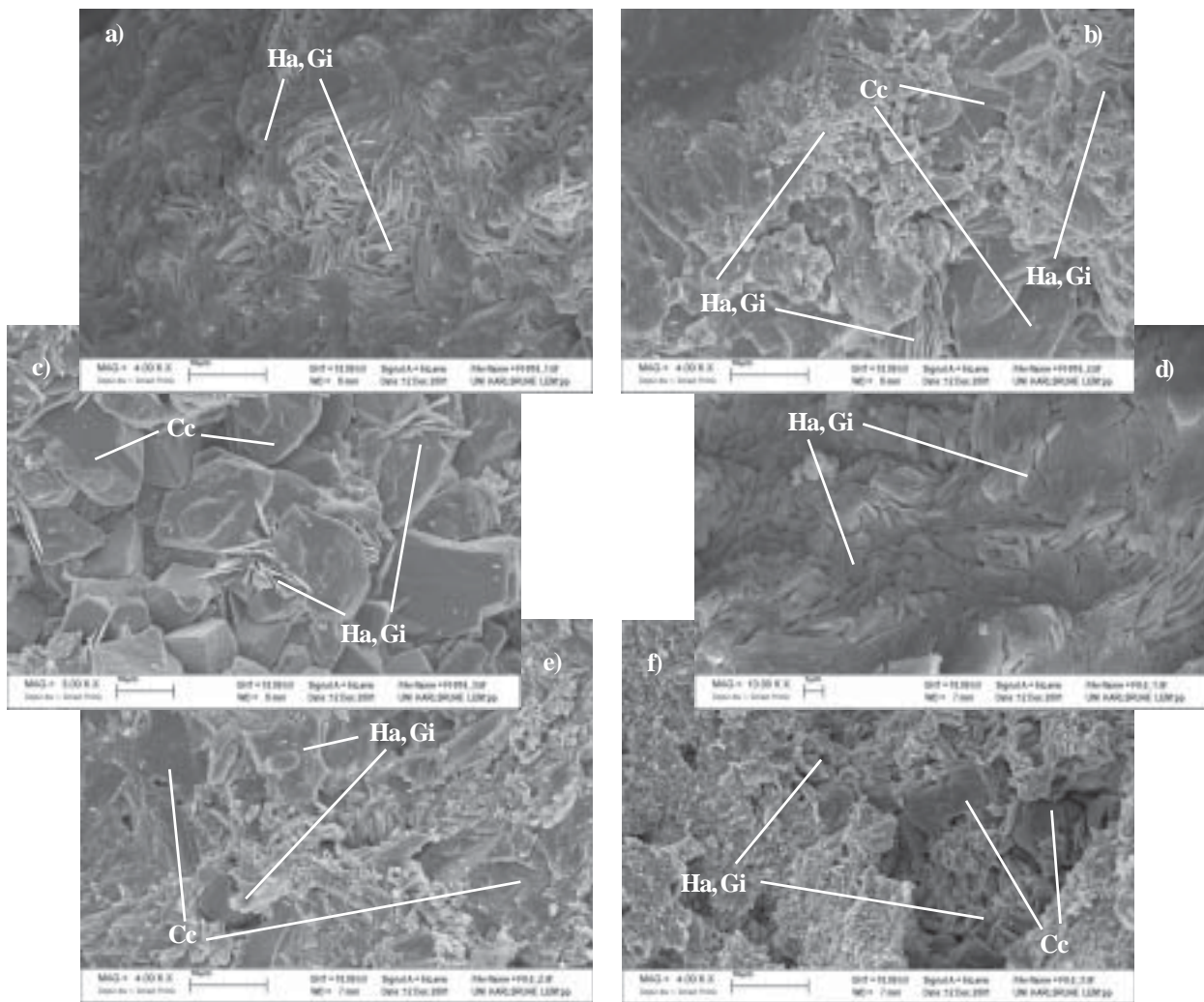
meg. Ezek jellegzetessége, hogy gyors kiválásuk miatt kristályaik nagyon kicsik, és kis csoportokban láthatók.

Az SI-es és SIII-as típusok (középszemcsés ooidos változat) jelentős szöveti változást szenvedtek, bár ennek mértéke az SI-es típus ooidaggregátos és egyenetlen póruseloszlásos szerkezete miatt lényegesen nagyobb volt, mint az SIII-as típusban. A 7. ábra egy próbatétel elektronmikroszkópos képeit mutatja különböző mélységekben a felszíntől. A 7a és 7b ábrán jól látható a felszín közelében bekövetkezett szöveti telítődés, szinte csak gipsz-, ill.



8. ábra. REM- felvételek az Ö4 (a) és Ö6 (b) közettípusok felszínéről (durva mészkő Öskü) 24 hónap után [Ha – hannebachit, G – gipsz, Cc – kalcit]





9. ábra. REM- felvételek az FI-es (tömöttebb fertőrákosi) közzettípusról – felszín (a); 0,3 mm (b); 0,6 mm (c) mélyen és az FII-es (porózusabb fertőrákosi) közzettípusról – felszín (d); 0,5 mm (e); 0,9 mm (f) mélyen 24 hónap után [Ha – hannebachit, G – gipsz, Cc – kalcit]

hannebachitkristályokkal. A 7c és 7d ábra pedig a sókristályosodás folyamatát szemlélteti. Minél mélyebbre megyünk, annál korábbi kristályosodási fázist figyelhetünk meg. A kalcitkristályokat szinte felfalják az új kristályok, amelyek a kalcitkristályok közti mélyedésekből nőnek ki.

A sóskúti kőanyag nagy szemcsés változatán (SII) a kísérletben számottevő változást nem tapasztaltunk. Ebben a kőanyag típusban a porozitás tetemes hányadát teszik ki a makropórusok, így a kapilláris kondenzációval vezérelt sókristályosodási jelenség háttérbe szorult. Az ösküi változatok nagy része (Ö4, Ö7, Ö8) kisebb porozitása miatt kevésbé van kitéve (8a ábra), csak a felszínen tapasztalható sókristályképződés. Szemben a porózusabb és puhább változattal (Ö6), ahol a felszínen már jelentős sóréteggépződést (8b ábra) figyeltünk meg.

Hasonló jelenségeket tapasztaltunk a fertőrákosi mészköveken is. Az FI-es tömött típus jelentősen kisebb mértékben károsodott az FII-es, porózusabb típushoz képest.

A 9. ábra egymás mellé állítva mutatja e két típusban végbement változásokat különböző mélységeken. Mindkét típus felszínén 24 hónap alatt összefüggő sóréteg keletkezett (9a és 9d ábra). Míg a tömött változatnál 0,3 mm-es mélységben (9b ábra) már csak a nagyobb kalcitkristályok közt találtunk gipsz-, ill. hannebachitképződményeket, a porózusabb változatban 0,9 mm mélységben (9f ábra) is jelentős mennyiségű sókristályokat láthatunk a pórusfalakon. A 9c ábrán ismét jól megfigyelhető a sókristályok keletkezésének indulása a kalcitkristályok közti szegletekből.

## Következtetések

A kutatási tapasztalataim szerint  $\text{SO}_2$  hatására mészköveken elégtelen oxidáció miatt gipsz mellett hannebachit is keletkezett. Mindkét ásvány színe és a kristályok alakja hasonló, hosszúkás, tűs és lemezes kifejlődésük miatt ha-

tásuk a kőzet szövetére megegyezik, ennek mértéke a kristályvíztartalom különbsége miatt a gipsz esetén nagyobb.

Az elektronmikroszkópos képek tanulsága szerint a kristályok a pórusfalán, arra merőlegesen alakulnak ki. A kalcitkristályok közti szegletekből indul a só kristályosodása, majd ennek előrehaladtával a kalcitkristály teljesen eltűnik, és helyén lemezes sókristályok maradnak.

A levegőben lévő  $\text{SO}_2$  a legnagyobb károsodást finom szemű szöveten okozta, melynek főként kisméretű pórusaiban a kristályok mérete rövid időn belül meghaladhatja a pórusok átmérőjét, ami a szerkezet fellazulásához vezet.

A magas porozitású középszemű változatokon az oldott kötőanyag vándorlása miatt a felszín közelében egészen tömör söréteg keletkezett, majd a felszíntől távolodva a sókristályok számának csökkenésével egyre jobban látható az eredeti kőzet szövet. A sókéreg vastagsága a kőzet póruseloszlásától és a kalcitkristályok nagyságától, alakjától függ. Az ooidos felépítésű mészkőben a kalcitkristályok nagy fajlagos felülete miatt ez a jelenség mélyebben, 2-3 mm, megfigyelhető, mint az idősebb detrituszos szövet esetén.

Ahogy várható volt, a porozitás csökkenésével a só képződése is lassabban mutatható ki. A kőzet kevesebb folyadékot, ill. nedvességet vesz fel, a közvetítő közeg hiánya miatt károsodás lassabban alakul ki. Ezekben a mintákon csak felszíni elváltozásokat figyeltünk meg.

*Köszönet.* Ez a kísérletsorozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Építőanyagok és Mérnök-

geológiai Tanszékének és a Karlsruhei Egyetem Ásvány és Geokémiai Tanszékének segítségével készült. Köszönet mindazoknak, akik kutatási munkámban segítségemre voltak.

#### Irodalom

- [1] Lenz H. P.– Cozzarini C. (1998): Emissionen und Luftqualität. VDI-Verlag, Düsseldorf, VDI-Reihe 12, Nr. 365; p. 124.
- [2] Rozgonyi, N.– Gálos, M.– Althaus, E. (2000): Modellieren der Verwitterung poröser Kalksteine unter Einwirkung von  $\text{SO}_2$  – In: EUROCK 2000, 14. Nationales Symposium für Felsmechanik und Tunnelbau, Aachen, 27-31.03.2000. Verlag Glückauf GmbH, Essen, pp. 161-166.
- [3] Schafarzik F. (1904): A Magyar Korona országai területén létező kőbányák részletes ismertetése. M. Kir. Föld. Int., Budapest, 412. old.
- [4] ICOMOS Hefte (1992): Fertőrákos – Hefte des Deutschen Nationalkomitees VII. München, p. 84.
- [5] Kókay J. (1996): Ottngangi-kárpáti diszkordancia a Várpalota melletti bántapusztai területen (Bakony hegység). Földtani Közlöny 126/1, 89-95. old.
- [6] Kieslinger A. (1932): Zerstörungen an Steinbauten – Ihre Ursachen und ihre Abwehr. Franz Deuticke, Leipzig und Wien, p. 360.
- [7] Schafarzik F.– Vendl A. (1929): Geológiai kirándulások Budapest környékén. Stádium Kiadó, Budapest, 341. old.
- [8] Hentschel G.– Tillmanns E.– Hofmeister W. (1985): Hannebachite, natural calciumsulfite hemihydrate,  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1985, H6. pp. 241-250.

\* \* \*

## SAJTÓTÁJÉKOZTATÓ

### PLATFORM a profi építkezéshez

A PLATFORM, Magyarország első építőanyag-, gép- és szerszám-nagykereskedelmi áruháza 2002. április 24-én nyitotta meg kapuit a vásárlók előtt (1107 Budapest, Ceglédi út 1-3., Üllői út–Ecséri út sarok).

A sajtótájékoztatón *Domonkos Sándor* ügyvezető igazgató bemutatta a PLATFORM-áruházláncot, amely a Saint-Gobain csoport – Európa első építőanyag-értékesítő vállalkozása – tagja. A csoportnak PLATFORM-áruházaik vannak Lengyelországban, Spanyolországban, Angliában, Mexikóban, valamint Franciaországban, ahonnan a koncepció kiindult.

A PLATFORM-koncepció egy új – hazánkban eddig még nem létező – értékesítési forma, amely az építőiparban dolgozó mikro-, kis- és középvállalkozók kiszolgálását tűzte ki célul. A mesteremberek szakáruháza, ahol az asztalos-, kőműves-, tetőfedő-, festő-, víz-, gáz- és fűtés-

szelő-, valamint burkolószakmában dolgozók a munkájukhoz minden szükséges anyagot megtalálhatnak.

Jellemzői: nettó nagykereskedelmi árak, garantált rak-tárkészlet (22 ezer termék), gyors és szakzerű kiszolgálás. Extra szolgáltatások: sittelrakás, gépkölcsonzés, áruszállítás, festékkeverés, továbbképzés stb.

A PLATFORM-ba a belépés a vállalat által kibocsátott ingyenes mesterkártyával történik, melyet érvényes vállalkozások, ill. érvényes egyéni vállalkozói igazolvánnyal rendelkezők kaphatnak. Magánszemélyek csak mesterember kíséretében látogathatják.

A vevők kényelmét szolgálja a nagykereskedelmi áruháza kiegészítéseként működő, mindenki által látogatható „Fürdőszoba-stúdió”, ahol a fürdőszoba-felszerelések gazdag választéka látható és megvásárolható. A vásárlók rendelkezésére áll a több mint 100 autó befogadására alkalmas parkoló is.

A sajtótájékoztató ezután a kérdések megválaszolásával folytatódott, melybe bekapcsolódott *Kókay Péter* kereskedelmi és *Halász Ágnes* marketing- és kommunikációs igazgató is.

(2002. április 24.)

*Molnár Gyula*

Az „Építőanyag” teljes terjedelemben olvasható az interneten is: [www.szte.mtesz.hu](http://www.szte.mtesz.hu)