Mészkő műemlékek kőanyagának mállása

MTA doktori értekezés

Török Ákos

Budapest 2011

BE	VEZETÉS	3
1.	Előszó	3
2.	Célkitűzések	4
3.	A mészkő műemlékek és hazai kutatásuk	4
5.	3.1. Durva mészkő a műemlékekben	5
	3.2. Édesvízi mészkő a műemlékekben	8
4.	A műemléki kőanyagok mállását előidéző hatások és azok mértéke	9
MŰ	ĴEMLÉKEK	12
5.	A vizsgált műemlékek és körnvezetük	12
٠.	5 1. Magyarországi műemlékek és környezetük	12
	5.2. Németországi műemlékek és környezetük	21
MĆ	ÓDSZEREK	24
6.	Vizsoálati módszerek	24
••	6.1. Helvszíni vizsgálatok	21
	6.2. Laboratóriumi kőzetfizikai vizsgálatok	27
	6.3. Ásvány-kőzettani és geokémiai vizsgálatok	27
ER	EDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	30
7.	Kőzettípusok és fizikai tulaidonságaik	30
, .	7.1. Durva mészkő	30
	7.2. Édesvízi mészkő	35
8.	Durva mészkő mállása a Citadella példáián bemutatva	37
	8.1. Vizsgált falszakaszok, minták	37
	8.2. Mállási formák	39
	8.3. Térképezés, mállási formák gyakorisága, károsodás mértéke	43
	8.4. Felületi fizikai tulajdonságok	51
	8.5. Mállási formák mikroszerkezete és ásványtani összetétele	55
	8.6. Mállás sebessége	63
	8.7. Értékelés	65
	8.8. Következtetések	69
9.	Durva mészkő mállása az Országház példáján bemutatva	70
	9.1. Vizsgált falszakaszok, minták	70
	9.2. Mállási formák	72
	9.3. Mállási formák fizikai tulajdonságai	73
	9.4. Mállási formák mikroszerkezete és ásványtani összetétele	80
	9.5. Ertékelés	82
	9.6. Következtetések	85
10.	Édesvízi mészkövön kialakuló mállási kérgek	86
	10.1. Vizsgált műemlékek, minták	86
	10.2. Mállási formák	87

10.3. Mállási formák fizikai tulajdonságai	89
10.4. Mállási formák ásványtani és geokémiai összetétele, szövete	90
10.5. Értékelés	94
10.6. Következtetések	97

11. Ülepedő por összetételének változása városi és vidéki épületeken, ennek hatása a mállási kérgek kénződésére

a mállási kérgek képződésére	98	
11.1. Minták jellemzése	98	
11.2. Mállási formák szövete és ásványos összetétele	100	
11.3. Mállási formák kémiai összetétele	105	
11.4. Értékelés	112	
11.5. Következtetések	115	

ÚJ ′	FUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	116
A.	A mállás hatására a mészkő épületeken bekövetkező elváltozások	
	osztályozása, gyakoriságuk	116
	A.1. A durva mészkő műemlékek mállási jelenségei	116
	A.2. Az édesvízi mészkő műemlékek mállási jelenségei	116
	A.3. A kitettség befolyásolja a mállási formák gyakoriságát	116
	A.4. A kőfelület talajhoz viszonyított magassága a mállás	
	intenzitását porózus mészkövek esetében mérhetően befolyásolja	117
B.	A mészkő műemlékek kőanyaga fizikai tulajdonságainak változása mállás	
	hatására és a mállási kéreg leválási mechanizmusa	117
	B.1. Mállás hatására kialakuló kérgek és az alattuk található alapkőzet	
	felületi szilárdsága jelentősen eltérhet	117
	B.2. A mállás hatására a porózus mészkövek felületén olyan kéregzóna alakulhat ki,	
	amely kisebb porozitású és kevésbé vízáteresztő, mint az alapkőzet	117
	B.3. A mállási kéreg-leválásban szerepet játszik a kéreg és az alapkőzet eltérő	
	fizikai tulajdonsága és szövete	117
C.	A mállás hatására bekövetkező ásványtani és geokémiai változások	118
	C.1. A gipsz mint a légszennyezés legjobb indikátor ásványa eltérő mértékben	
	található a különböző morfológiájú mállási formákban	118
	C.2. A gipsz és a kalcit eltérő morfológiájú kristályokat alkot a mállási kérgek felületén és a kéreg alján	118
D.	A kőfelületre ülepedő por szerepe a mészkövön található fekete mállási	
	kérgek kialakulásában	118
	D.1. Az ülepedő por ásványai és a fekete mállási kéreg képződésének összefüggése	119
	D.2. Az ülepedő por és a fekete mállási kéreg ólomtartalmának összefüggése	119
	D.3. Az antropogén eredetű policiklikus aromás szénhidrogének (PAH)	
	a mészkövek mállási kérgében is kimutatható	119
Kösz	zönetnyilvánítás	120
Irod	alomjegyzék	121

BEVEZETÉS

1. Előszó

Az értekezés a hazánkban legelterjedtebb műemléki kőzetek, a mészkövek környezeti hatásokra bekövetkező elváltozásait, károsodási jelenségeit mutatja be. E folyamatok pontosabb megismerésére olyan helyszíni és laboratóriumi vizsgálatok készültek, amelyeket ezek elemzésére hazánkban korábban még nem használtak. A téma jelentőségét az adja, hogy az ismert és felhasznált kőzetváltozatok közül a mészkő a leggyakoribb, amit az is igazol, hogy építő- és díszítőkő, valamint művészeti alkotás formájában megtaláljuk világszerte. Nálunk a római kortól kedvelt kőzet, később például a középkori jáki és zsámbéki templomok anyaga is mészkő. Budapest fejlődésében is kiemelt fontosságú a mészkő, amit Aquincum területén feltárt édesvízi mészkőből álló vízvezetékek és amfiteátrum, valamint a középkori, durva mészkőből álló szoborleletek is jeleznek. A főváros robbanásszerű fejlődése összefügg a porózus mészkő (durva mészkő) felhasználással, hiszen ebből épültek a XIX. század második felében és a XX. század elején a főváros legmonumentálisabb épületegyüttesei, beleértve az Országházat, a Bazilikát, a Citadellát és az Operaházat.

A beépített kőzetek tönkremeneteli módja igen változatos és sokrétű folyamat eredménye, amelyet korán felismertek, hiszen már Horatius is írta, hogy a füst tönkreteszi a római templomokat. Az évezreddel később Nyugat-Európában megkezdett korszerű kutatásokat (*Schaffer 1932*) követően hazánkban is elindultak ilyen irányú munkák (*Vendl 1943, Láczay 1944, Kertész 1987, 1988*). Nemzetközileg legtöbbet egyrészt a kőzetek mállásával és a tönkrement kőfelületek konzerválásával (*Amoroso és Fassina 1983*), másrészt a légszennyezés kőzetekre gyakorolt hatásával foglalkoztak (*pl. Sabbioni 2003*). Leginkább ez utóbbi témakörhöz kapcsolható a jelen mű. Az elvégzett vizsgálataim fő célja a kőzetpusztuláshoz vezető folyamatok pontosabb megértése volt.

A kutatás során a különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező mészkövek károsodását tanulmányoztam olyan hazai középületeken és műemléképületeken, amelyek nagyrészt szennyezett levegőjű városi területeken találhatóak. A mállásra legérzékenyebb hazai mészkőfajták a mérnökgeológiában "durva mészkő" néven ismert porózus mészkövek, amelyek uralkodóan a miocén korban keletkeztek. Összehasonlításképpen más mészkőtípusok, így az édesvízi mészkő és a mérnöki gyakorlatban tömött mészkőként ismert, erősen cementált tengeri eredetű mészkövek viselkedését is vizsgáltam. A hazai minták mellett lehetőségem nyílt németországi helyszínekről származó kőzet-, mállási kéreg- és ülepedő por minták elemzésére is. Ez azért volt különösen fontos, mert így nemzetközi össze-hasonlításban is értékelhető adatokat sikerült kapni az eltérő légszennyezettségű (városi, ipari és vidéki) területekről származó mészkő mészkő anyagú épületek tönkremeneteli folyamatairól.

Az itt bemutatott kutatási eredmények a gyakorlati életben elsősorban a műemlékvédelemben és a műtárgyvédelemben hasznosíthatók: a mészkőből épült műemléképületek, szobrok és faragványok kőkonzerválási eljárásainak kiválasztásához és megfelelő alkalmazásához nyújtanak támpontot. Az új eredmények reményeim szerint közvetlenül alkalmazhatók a mérnöki létesítmények tervezésénél, a városi környezetet jobban elviselő kőzetanyag és restauráló anyag kiválasztásánál is.

2. Célkitűzések

A szakirodalom áttekintése alapján a mészkövek mállásával kapcsolatban számos, eddig megválaszolatlan kérdést azonosítottam. Ezek közül a jelen mű az alábbi főbb témakörök jobb megismerését tűzte ki célul:

- néhány hazai mészkőből épült műemlék mállási jelenségeinek morfológiai leírása,
- a roncsolásmentes vizsgálatok alkalmazhatósága a műemlékek állapotának megítélésében,
- a légszennyeződés hatása a mészkövekből álló műemlékekre, különös tekintettel a hazai viszonyokra,
- a városi és a vidéki területeken a különféle hatásoknak kitett épületek károsodása közötti különbségek kimutatása,
- az ülepedő por szerepe a kőanyag mállásában,
- a műemléki kőzetanyag állapotának jellemzésére használható módszerek és ezek alkalmazásának lehetőségei és korlátai,
- a bányából származó kőzetminták laboratóriumi elemzésének eredményei milyen mértékben hasznosíthatók a műemlékekben található hasonló kőzetváltozatok állapotának megítélésében.

3. A mészkő műemlékek és hazai kutatásuk

A kőzetek, és ezen belül a mészkövek múltbeli jelentőségéről árulkodik, hogy az ókori világ hét csodája közül csak egyben nem volt igazolt kőanyag (Szemiramisz babiloni függőkertjei, *Shadmon 1989*), és a máig fennmaradt egyiptomi piramisok is uralkodóan eocén mészkőből állnak. A legidősebb kőből épített műemlékek között számon tartott máltai prehisztorikus templomok (*i.e. 4000 - i.e. 2500*) anyaga is mészkő (*Cassar 2002, 2010*).

Sajnos hazánkban a kőből épült műemlékek nem idéznek ilyen távoli időket. A legidősebb kőből épült hazai műemlékek (római kor) anyaga mészkő. A történelmi adottságok mellett a mai Magyarország geológiai adottságai (az ország területének mintegy 93%-a laza üledékkel fedett, *Haas 2001*) sem kedveztek a kőfelhasználásnak. A határon túli területeken valamivel jobb a helyzet, hiszen ott a kőanyag jóval nagyobb mértékben állt rendelkezésre (*Schafarzik 1904*). Az egykori bányahelyeket és az onnan nyert műemléki kőanyagok felhasználását számos írott forrás ismerteti (*Gesell és Schafarzik 1885, Szabó 1893, Schafarzik 1904, Papp 1938, Schafarzik et al. 1964, Kertész 1982, 1997*). A kőbányászat történetét bemutató művek mellett (*Hála 1976, 1995a, Németh 1999, Motil 2004, Hála és Mészáros 2006*) az építészettörténeti munkák (*pl. Csemegi 1955*) is segítenek a kőanyagok azonosításában. A művészettörténeti és a műalkotásokat elemző írásművek mellett (*Lővei 1992, 2005*) az egyes kőzetváltozatok műemléki előfordulásait is vizsgálták korábban (*Gálos és Kertész 1981, Árpás et al. 1993, Pintér et al. 2001, 2004*) (*Török 2007c, 2008b*). A kőtárakról és az építészeti kőzettöredékek előfordulásáról átfogó listát közöl *Horler (1976, 1988)*, de a legrészletesebb feldolgozását Lapidarium Hungaricum könyvsorozat adja.

A műemléki kőanyagok rendszeres kutatását és vizsgálatát hazánkban a BME és azon belül is a korábbi Ásvány- és Földtani Tanszék kutatócsoportja kezdte meg, még az 1880-as években *(Schafarzik Ferenc)*. A XX. században a modernebb szemléletű feldolgozást, *Vendl Aladárt* és *Papp Ferencet* követően, már *Kertész Pál, Kleb Béla, Gálos Miklós* és *Marek István* neve fémjelezte.

3.1. Durva mészkő a műemlékekben

A mészkövek közül a porózus, miocén korban keletkezett mészkövek a mérnökgeológiában "durva mészkő" néven váltak ismertté (*Papp és Kertész 1964*). Ezt a mérnökgeológiai kifejezést fogom alkalmazni a továbbiakban is a diszszertációban bemutatott miocén mészkövekre. Öt litosztratigráfiai egységben találunk olyan durva mészkövet, amelyet a műemlékekben alkalmaztak (**3.1. ábra**). Budapest térségében (*Tinnyei Mészkő F. és a Rákosi Mészkő F.*), Öskü környékén (*Bántapusztai Mészkő F.*), Pécs mellett (*Pécsszabolcsi Mészkő F.*), ÉK-Magyarországon (*Sámsonházi Mészkő F.*) és Fertőrákos környékén (*Rákosi Mészkő F.*) felszíni előfordulásuk is ismert (**3.2. ábra**). A mai Ausztria területéről (*Kertész 1982*) és az Erdélyi-medencéből (Bácstorok, Vista, Jegenye, *Kelemen és Török 2002*) került durva mészkő a mai Magyarország területére. A legnagyobb mennyiségű kőanyagot már a középkortól is bizonyítottan művelt sóskúti és biai (ma biatorbágyi) bányák szolgáltatták. Ezek anyagát megtaláljuk a román kori zsámbéki templomban is. A kőbányászat virágkora mégis inkább a XIX sz. második fele, a XX. sz. eleje volt, hiszen Budapest nagyszabású építkezéseihez nagy mennyiségű kőanyagra volt szükség. A főváros területén (Kőbánya, Budafok és Nagytétény), és annak környékén (Törökbálint, Diósd, Érd) uralkodóan felszín alatti kőfejtőkben fejtették a mészkövet, ezzel kímélve meg a hegyoldalakon található szőlőültetvényeket. Ma már csak a sóskúti kőbánya működik. A kőfejtőkből kikerülő mészköveket felhasználták a Mátyás-templom átépítéséhez, a Bazilika, az Országház, az Opera, a Szépművészeti Múzeum, a Citadella, a Műegyetem központi épülete építéséhez is (*Schafarzik et al. 1964*).

A durva mészkövek változatos litológiával (3.1. táblázat) és kőzetfizikai tulajdonságokkal rendelkeznek (3.2. táblázat).



3.1. ábra

A magyarországi miocén formációk főbb litológiai jellemzői, színekkel kiemelve azokat a formációkat, amelyekben a porózus, ún. durva mészkő előfordul és műemléki kőanyagot szolgáltatott. Jelmagyarázat: Uralkodóan mészkőből álló formációk: 1) bioklasztos mészkő, 2) vörösalgás-foraminiferás mészkő, 3) vörösalgás korallos mészkő, 4) ooidos mészkő. Egyéb litológiák: 5) vulkanikus és piroklasztikus kőzetek, 6) édesvízi agyag, homokkő és barnaszén, 7) parti és folyóvízi kavics, konglomerátum és homokkő, 8) tengeri homokos iszapkő és agyag, 9) hemipelágikus márga *(Török 2004c* nyomán, litológia és litosztratigráfia adatok forrása *Hámor 2001)*



3.2. ábra Magyarországon és a szomszédos Ausztriai területén fellelhető legfontosabb egykori *(XIX-XX sz.)* durva mészkőbányák elhelyezkedése *(Török 2004c)*

3.1. táblázat

Magyarországon és Ausztria keleti részén előforduló legfontosabb durva mészkő-típusok litosztratigráfiai besorolása, kora, főbb kőzettani jellemzői és szabad szemmel felismerhető gyakoribb ősmaradványai *(Török 2004c)*

Megnevezés (Litosztratigráfia) Főbb előfordulás	Fő litológia	Főbb kőzetalkotók (+ nem karbonátok)	Ősmaradványok
Ooidos mészkő (Tinnyei Mészkő F.) Sóskút	Finom-durva ooidos kalkarenit	ooidok, onkoidok + kvarc	Csiga (Cerithium) foraminifera (Miliolid)
Lajta mészkő (St. Margarethen, Ausztria)	Vörösalgás, bioklasztos mészkő	vörösalga, foraminifera, bryozoa + kvarc	vörösalga (Lithothamnium) foraminifera, korall
Lajta mészkő (Rákos F.) Fertőrákos	Vörösalgás, bioklasztos mészkő	vörösalga, foraminifera, bryozoa + kvarc	vörösalga (Lithothamnium) foraminifera, korall
Alsó lajta mészkő (Pécsszabolcs F.) Pécsszabolcs	Vörösalgás, bioklasztos mészkő	héjtöredék, foraminifera, vörösalga	vörösalga (Lithothamnium) foraminifera (Heterostegina)
Bioklasztos mészkő (Bántapusztai Mészkő F.) Öskű	Héjtöredékes homokos mészkő	héjtöredék, vörösalga töredék + kvarc kavics	vörösalga (Lithothamnium) bryozoa, echinodermata

3.2. táblázat

Magyarországon előforduló legfontosabb durva mészkőtípusok főbb kőzetfizikai jellemzői *(Rozgonyi 2002* adatait is felhasználva, *Török 2004c)*

Megnevezés (lelőhely) litosztratigráfia	Látszólagos porozitás [V%]	Testsűrűség [kg/m³]	Nyomószilárdság [MPa]	Húzószilárdság [MPa]
Ooidos mészkő (Sóskút) Tinnye Mészkő F.	21-31	1600-1700	4-7	0,7-1,1
Lajta mészkő (Fertőrákos) Rákos Mészkő F.	11-22	1740-2230	12-32	2,1-6,5
Bioklasztos mészkő (Öskű) Bántapusztai Mészkő F.	9-18	1950-2250	8-33	1,2-3,7

3.2. Édesvízi mészkő a műemlékekben

Az édesvízi mészkő, a mérnökgeológiában, az építészetben "forrásvízi mészkő" (Vendl 1953), vagy travertin néven is ismert kőzet. Nagyon elterjedt építő- és díszítőkő, hiszen csak Európában és Kis-Ázsiában több mint 300 előfordulása ismert (Pentecost 1995), amelyek közül több tucatot ma is díszítőkőként hasznosítanak. A kőzet kiváló tulajdonságait már az ókori rómaiak is felismerték, és ennek megfelelően Kr.e. III. században megkezdődött a Róma melletti (Tivoli) travertin kitermelése. Ezek a bányák szolgáltatták a Tiberius császársága idején épített római műemlékek kőzetanyagát is (pl. Colosseum, Sindraba et al. 2004).

A hazai édesvízi mészkövek geomorfológiai szempontú feldolgozása már korábban elkészült (Schréter 1953, Scheuer és Schweitzer 1988), szedimentológiai és geokémiai jellemzőiket Kele (2009) foglalta össze. A legnagyobb kiterjedésű édesvízi mészkő-előfordulás, a süttői, amelynek keletkezése a pleisztocén során törésvonalak mentén feltörő langyos forrásokhoz (Scheuer és Schweitzer 1988) és azok körül kialakuló kisebb medencékhez és nagyobb tavakhoz köthető (Bakacsi 1993, Kele 2009). Ez a környezet egyedülállóan vastag, díszítő- és építőkőnek kiválóan alkalmas, édesvízi mészkő képződéséhez vezetett (Scheuer és Schweitzer 1989). A másik, ma is még bányászott és díszítőkőként felhasznált édesvízi mészkő a budakalászi előfordulás, amely tetarátás jellegű is, de főként tavi kifejlődésből áll (Scheuer és Schweitzer 1983, Scheuer et al. 1987, Kele et al. 2003).

A travertin alkalmazása már Pannonia területén is jelentős volt, hiszen Kr.u. I. és III. század között számtalan római korból származó műemlékünk, így többek között vízvezetékek, hidak, erődítmények készültek ebből a kőzetből, amit a környékbeli bányákból nyertek. Több kisebb, mára már letermelt vagy beépített forrásvízi mészkőbánya működhetett a fővárosban és környékén a történeti múltban (pl. Gellért-hegy, Kiscell). Jelenleg két térségben Budakalász és Süttő mellett működnek bányák.

A római kort követően a hazai édesvízi mészkő alkalmazása a középkorban is elterjedt volt, amelyet a műemlékek és kőtárak gazdag leletanyaga is igazol *(Kertész 1982)*. Az édesvízi mészkő felhasználásának újabb virágkora a XIX. sz. második felére, a XX. sz. elejére tehető az ország fejlődésével kapcsolatos nagy építkezési hullámhoz köthető, *(Török 2008b, Přikryl és Török 2010)*. Ekkor számtalan budapesti és vidéki műemlékünk és lakóházunk épült travertin felhasználásával. Olyan műemlékekben is megtalálható az édesvízi mészkő, ahol a műemlék épület fő kőzetanyagát más kőzet adja. Híres budapesti épületeink közül a Halászbástya teljes egészében forrásvízi mészkőből áll. A vidéki példák közül a legnagyobb ilyen kőzetből álló épületünk a komáromi erődrendszer, amely "almásneszmélyi" forrásvízi mészkőből épült 1850 és 1871 között *(Barsi és Török 2006)*. A részben édesvízi mészkőből álló műemlékeknél (pl. Országház, Mátyás-templom) a nagyobb teherbíró képességet igénylő vagy az időjárásnak jobban kitett kőzettömbök és faragványok travertinből készültek. Előszeretettel használták lábazati kőként oszlopoknál, ablakpárkányoknál, ajtókereteknél, korlátoknál, vízköpőknél. Ezzel szemben a falburkolatok anyagaként inkább a porózusabb, kevésbé ellenálló durva mészkövet használtak (pl. Mátyás-templom).

Legújabb korban, a XX. sz. végén és az ezredforduló után, a travertin ismét népszerű kőzetté vált, hiszen számos új középületünk (pl. Nemzeti Színház) és közterületünk (pl. Erzsébet-tér) kapott hazánkból vagy külföldről – Olaszországból és Törökországból – származó forrásvízi mészkő burkolatot.

4. A műemléki kőanyagok mállását előidéző hatások és azok mértéke

A műemlékekbe beépített kőanyag mállási folyamatait előidéző legfontosabb tényezők: éghajlati elemek (hőingadozás, fagyhatás, nedvességtartalom, csapadék stb.), levegőkémia, talajnedvesség, sók és biológiai hatások.

A hőmérséklet-ingadozás hatásra a kristályon belül, és a kristályok között is mikrorepedések alakulhatnak ki, amely kőzetmálláshoz vezet (*Steiger et al. 2011*). **A fagy hatása,** a jég kristályosodásakor kialakuló nyomás miatt (ez kb. 200 MPa -22°C-on) okoz károkat a kőzetekben. A fagy a vízzel telített vagy közel telített pórusokkal jellemezhető kőzetekben okoz legnagyobb kárt, míg a víz oldott sótartalma megváltoztatja az oldat fagyáspontját és így a jégkristályosodás menetét is (*Steiger 2004*). A kőzet pórusmérete is befolyásolja a jégkristályosodás menetét, fagykárokat, mivel a kisebb pórusokban (<0,1μm) a víz csak jóval alacsonyabb hőmérsékleten fagy meg (*Steiger et al. 2011*). **A víz** önmaga is, mint folyadék a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező **térfogat-változásával** hozzájárul a kőzet mállásához (*Siegesmund és Dürrast 2011*).

A légköri nedvesség formája is meghatározó a kőzetmállás szempontjából. A kisméretű vízcseppeket tartalmazó aeroszol részecskék (angolul "haze") mellett a nagyobb köd méretű vízcseppek is aktív szerepet játszanak a kőzetmállás szempontjából fontos légköri szennyezőanyagok (különféle füst- és por részecskék) megkötésében *(Amoroso és Fassina 1983)*.

A szén-dioxid (CO₂), a legnagyobb százalékos arányban megjelenő, a kőzetek mállására hatással lévő légköri összetevő. Az esővízben, amelynek pH-ja 5,6 körüli, a kalcit vízoldékonysága, a légköri CO₂-dal egyensúlyt feltételezve, közel ötször nagyobb (5.5×10^{-4} mol/l), mint a semleges kémhatású "tiszta" vízben (*Steiger et al. 2011*). A mészkövet alkotó karbonátok oldódásának mértéke tehát függ a pH-tól, a CO₂ koncentrációtól és az oldódás hatására létrejövő oldat telítettségétől. Ezek mértéke és aránya eltérő a vidéki és a szennyezett városi légkörben (*Winkler 1997*). A légköri CO₂ arányának növekedése az üvegházhatás mellett a kőzetek mállására is kihat, megnövelve a karbonátos kőzetek oldhatóságát, így fokozva a mállási sebességet (*Bonazza et al. 2009*).

A kőzetmállás szempontjából kiemelt jelentősége van a kén-oxidoknak és azon belül is a **kén-dioxidnak.** A tiszta, nem szennyezett levegőben a kén-dioxid koncentrációja 0,02 és 1 ppb között változik (*Jacobson* 2002), míg a városi/ ipari környezetben a koncentráció meghaladhatja a 30 ppb-t is. A kén-dioxid nagyon rövid ideig, csak néhány napig (2 nap, *Mészáros 1999, 3-7* nap, *Brimblecombe 1996*) tartozódik a légkörben. A légköri kén-dioxidot alkotó S(IV) *Jacobson (2002)* szerint két eltérő reakciósor folyamán alakul át a kőzetmállás szempontjából fontos oxidált S(VI) fázissá: a) gáz és b) folyadék-fázisú oxidáció során. A keletkező kénsav, egyéb kénvegyületek és a mészkövet alkotó kalcium-karbonát reakciójaként gipsz keletkezik. A közvetlen a kőfelületen található folyadékfilmben lejátszódó reakció mellett a gipszképződés több fázisú reakció terméke is lehet (*Brimblecombe 2011*). Ezt a kőzetek felületén jelentkező gipsztartalmú réteget már korán felismerték és leírták (*Schaffer 1932, Kieslinger 1949*). A gipszképződés mértéke többek között függ a kén-oxidok koncentrációjától és a felület expozíciós idejétől. *Gauri et al. 1989* adatai alapján 50 éves expozíciós időt feltételezve több tíz mikrométer vastagságú gipszes bevonat is képződhet a karbonátos kőzet felületén.

A légköri cseppfolyós és szilárd halmazállapotú **részecskék** szerepe is jelentős a kőzetmállásban. Összetételük alapján szulfátok, nitrátok, tengeri só, ásványi por, ipari por, elsődleges biogén szerves részecskék, biomassza égési folyamatához köthető szerves részecskék, korom, másodlagos szerves részecskék különböztethetők meg (*Pósfai és Buseck 2010*). A részecskék átmérője a viselkedésüket és a leülepedésük módját is meghatározza (*Grobéty et al. 2010*). A kőzetfelületre vagy száraz ülepedéssel, vagy nedves ülepedéssel (*Bozó et al. 2006*) juthatnak. Eltér a részecskék térfogati aránya és a darabszáma a városi és a háttér (vidéki) területeken is (*Gieré és Querol 2010*). Különbség van a részecskék mennyiségében a városon belül az út menti, vagy távolabbi pontokon. Az utak mentén a 2,5 μm alatti tartományt az égés során keletkező részecskék, míg a 2,5 μm feletti tartományt a gumik, a fékbetétek és a járófelület kopásából származó anyagok adják, valamint a por felkeveredéséből származik (*Salma et al. 2004*). Városi környezetben a 2,5 μm alatti részecskéken (PM_{2,5}) belül a koromrészecskék aránya 25-50% körüli (*Grobéty et al. 2010*). Ezek okozzák egyrészt a kőfelületek elfeketedését, másrészt beépülnek a gipszes mállási kérgekbe (*Camuffo et al. 1984, Maravelaki-Kalaitzaki és Biscontin 1999, Böke et al. 1999 és 2002, Maravelaki-Kalaitzaki 2005*). A durva frakcióban inkább az ásványszemcsék uralkodnak (*Watt és Hamilton 2003*). Budapesti mérések alapján hasonló, de időben változó trendet lehetett kimutatni (*Salma et al. 2001, Salma és Maenhaut 2006*).

A légkörben található fémes alkotók közül az **ólom** korábban (1920-as évektől) az üzemanyagokhoz (*Jacobson 2002*), ma már inkább az ipari folyamatok során keletkező kibocsátásokhoz köthető (*pl. Batonneau et al. 2004*). Az egyéb fémek katalitikus szerepet játszanak a kőzetmállásban (*Sabbioni és Zappia, 1992a, 1992b, Rodriguez-Navarro és Sebastian 1996, Sabbioni 2003, Brimblecombe 2011*).

A policiklikus aromás szénhidrogének (továbbiakban PAH) az emberi tevékenységet talán leginkább jól jelző szerves eredetű légszennyező anyagok. Kőzetmállásban betöltött szerepüket korábban nem vizsgálták. Keletkezésük összefügg a nem tökéletes égéssel (Khalili et al. 1995, Reid és Hobbs 1998, Grobéty et al. 2010) és a koromrészecskékhez köthetően jelennek meg (Steiner et al. 1992, Gieré és Querol 2010). Városi környezetben, Európában, a széntüzelésű fűtés háttérbe szorulásával, leginkább a dízel üzemű gépjárművek felelősek a PAH kibocsátásért.

A talajnedvesség hatására egyrészt a kőzetek szilárdsága csökken (*Winkler 1997*), másrészt a kőanyagban található sók mobilizálódnak vagy új sók jelennek meg. A sók az oldékonyságuknak és az evaporizációs képességüknek megfelelően határozott eloszlást mutatnak, a kloridok inkább a falszerkezet belsejében, míg a nitrátok, szulfátok a falfelületen jelennek meg (*Arnold és Zehnder 1991*).

A sókristályosodás a műemléki kőanyagok tönkremenetelében az egyik legfontosabb hatásnak számít (Goudie és Viles 1997, Winkler 1997, Doehne 2002). Származásuk a talajvíz eredeten túl is igen változatos: tengeri/sivatagi környezetben szél szállította sók; légszennyeződés; téli útsózás; kőfelület tisztítása vagy javítása (pl. portland cement); mezőgazdaság. A sók a pórusokban kikristályosodva a pórusfalakat károsítják, szétrepesztik. A légszennyezés hatására a karbonátos kőzetek felületén kialakuló gipsz kristályosodási nyomása hőmérséklet és az oldat koncentrációja függvényében 29 MPa és 111 MPa között változik (Winkler 1997). Az egyszerű sók mellett a sókeverékek is komplex módon hatnak a kőzetmállásra (Steiger és Zeunert 1996, Doehne 2002, Sawdy és Heritage 2007).

A beépített kőzetet érő **biológiai hatások** fizikai és kémiai jellegűek (*Warscheid és Braams 2000*). A káros hatások mellett (pl. gyökerek repesztő hatása *Schaffer 1932*) pozitív vonatkozásai is lehetnek, pl. a növénybevonat a fagykárokat is mérsékelheti (*Viles és Wood 2007*), vagy a mikrobás filmek védőréteget is képezhetnek a kőzetfelületen (*Warscheid és Braams 2000, Pohl és Schneider 2002, Webster és May 2006*). A káros kémiai hatások közül a gyökérsavak oldó hatása legintenzívebben a zuzmók jelenléténél lép fel (*St. Clair és Seaward 2004*). Az állatvilágból a madarak ürüléke okozza a legtöbb kárt a beépített kőzetekben, hiszen nagy mennyiségben tartalmaz a kőzetre káros sókat (*Gomez-Heras et al. 2004*).

Mindezen hatások eredményeként a műemléki kőanyagok pusztulnak. A karbonátos kőzetek **mállási sebességének** mértéke, a városi szennyezett levegőjű környezetben tized vagy leginkább század milliméter évente (*Meierding 1993*). A mértéke időben is változik, amit *Trudgill et al. (2001)*, a londoni St. Paul katedrális mészkő felületein végzett mérései is igazoltak (1980-1990: 0,045 mm/év, 1990-2000: 0,025 mm/év). A jövőbeni mállási sebességet a múltbeli kőzetpusztulási adatok és a becsült, jövőbeni légszennyeződési adatok felhasználásával készült modellek segítségével lehet kiszámítani. Az előrejelzések szerint a kőzetpusztulás mértéke, az egyre kisebb mértékű légszennyezés miatt, csökkenő tendenciát mutat azokban a városokban, ahol a légszennyezés mértéke csökken (*Brimblecombe és Grossi 2008*).

MŰEMLÉKEK

5. A vizsgált műemlékek és környezetük

A vizsgálatba bevont műemlékek kiválasztásakor a követező szempontokat kellett figyelembe venni:

- a helyszín mintagyűjtésre alkalmas legyen (engedély),
- múltbéli légszennyezettség,
- városi, ipari, és háttér légszennyezettségű területen helyezkedjenek el,
- jelen légszennyező források helyzete,
- különböző mikroklimatikus viszonyok jellemezzék,
- a vizsgált épület mészkő elemeket is tartalmazzon.

Magyarországon és Németországban a műemlékek és műemlék jellegű épületek mellett azokon a helyszíneken, ahol a háttér-szennyeződés szempontjából fontos adatokat remélhettem, olyan építményeket is megmintáztunk, amelyek nem élveznek műemléki védettséget. Mindkét ország a kontinentális klímaterülethez tartozik, ugyanakkor a két országban jelentős eltérés van a fagyos napok számában *(5.1. táblázat)*.

5.1. táblázat

Magyarország és Németország összefoglaló éves klímaadatai (OMSZ 2009, Umwelt 2009)

Klímaadat	Magyarország	Németország
Évi átlaghőmérséklet	10,3 °C	10,7 °C
Min./max. hőm.	-12 / + 42 °C	-8 / +36 °C
Napos órák száma	1700–2200	1500-1660
Esős napok száma	120-160	160-190
Éves csapadék [mm]	550-600 mm	500-560 mm
Fagyos napok száma	73-87	43-51

5.1. Magyarországi műemlékek és környezetük

A hazai vizsgált műemlékek három településen, Budapesten, Székesfehérváron és Biatorbágyon találhatók (*5.1 ábra*). Az épületek kőanyaga és szűkebb környezetük is eltérő (*5.2. táblázat*). A települések klimatikus adatai és légszennyezettsége is különböző. A három vizsgált település közül Budapesten belül a belváros jóval szennyezettebb, mint a város többi területe. Székesfehérváron a szálló por koncentrációtól eltekintve a levegő minősége jobb (*5.3. táblázat*). Biatorbágyra vonatkozó adatok nem álltak rendelkezésre, így a Budapest környéki háttér-adatokat feltételezhetjük, amely 4-5 µg/m³-nél nagyobb SO, koncentrációt nem jelent, míg a szálló por koncentrációja 23-25 µg/m³ körüli értéket vehet fel.



5.1. ábra

A vizsgált épületek elhelyezkedése Magyarországon *(Biatorbágy H6, Székesfehérvár H7)* és Budapesten (a betű- és a szám kódok a mintavételi helyek, melyek részletes leírását az **5.2. táblázat** tartalmazza)

5.2. táblázat

A hazai épületek főbb jellemzői, kőanyaguk és az alkalmazott vizsgálati módszerek. Jelmagyarázat: kőzetek: (DM: durva mészkő, FM: édesvízi mészkő, TM: tömött mészkő), vizsgálatok: (HR: helyszíni roncsolásmentes, F: laboratóriumi kőzetfizikai, G: laboratóriumi ásványtan, geokémia)

jel	Helyszín	Épület, vizsgálati felület	Főbb környezeti jellemző	Kőzet	Vizsg. mód
С	Citadella	Külső és belső várfal	Kiemelt helyzetű szeles és védett	DM	HR,F,G
0	Országház	Dunai lábazat, homlokzat	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	DM, FM	HR,F,G
М	Mátyás-templom	Lábazat, homlokzat	Részben védett, részben kitett	DM, FM	HR,F,G
В	Szent István Bazilika	Kupola, lábazat	Belvárosi, forgalmas, nyílt tér	DM, FM	HR,G
Κ	BME Központi Épülete	Lábazat, Dunai homlokzat	Duna felől kitett + védett belső	DM, FM	HR,G
E	BME Könyvtár	Erkély	Egyetem kertben védett	DM, FM	HR,G
KE	Képzőművészeti Egy.	Andrássy u. lábazat, homl.	Belvárosi, erősen szennyezett	DM	G
Bp1	BME előtti alsó rakpart	Támfal	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	FM	G
Bp2	Közgáz alsó rakpart	Támfal	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	FM	G
Bp3	Margit-híd alsó rakpart	Támfal	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	FM	G
Bp5	Gellért-hegy lába	Támfal	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	FM	G
Bp6	Várkert kioszk	Belső kerítés, külső támfal	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	DM, FM	G
Bp7	Lánchíd alsó rakpart	Támfal	Forgalmas, dunai pára, É-D szél	FM, TM	G
H1	Andrássy út 52.	Sorház, homlokzat (20 m-ig)	Belvárosi, erősen szennyezett	FM	G
H2	Bakáts téri templom	Homlokzat, lábazat	Kevésbé forgalmas, belvárosi	DM	G
H3	ELTE ép., Múzeum krt.	Lábazat, homlok. (10 m-ig)	Belvárosi, erősen szennyezett,	FM	G
H4	Fiumei úti sírkert	Síremlékek	Parkos jellegű, belváros peremi	DM	G
H5	Bp., Lágymányosi u.	Bérház lábazat	Erősen szennyezett, szűk zárt u.	ТМ	G
H6	Biatorbágy, Viadukt	Pillérburkolat	Szeles, kisváros	DM	G
H7	Székesfehérvár	Bérház lábazat	Belvárosi, kis forgalmú utca	DM	G

5.3. táblázat

Magyarországi helyszínek klíma-és légszennyezettségi adatai (2010, kivétel ülepedő por, ami 2007) és a levegőminőségi osztályok szerinti besorolása (KSH 2011, Időjárás 2011)

Magyarországi helyszín	Budapest, átlag	Budapest, belváros	Székesfehérvár
Évi átlaghőmérséklet [°C]	11,2		10,5
Napos órák száma	1930		1950
Esős/ködös napok száma	77		
Éves csapadék [mm]	534		550
SO_2 koncentráció [µg/m ³]	<20 (kiváló)	<20 (kiváló)	4-5
NO ₂ koncentráció [µg/m³]	32-40 (megfelelő)	40-80 (szennyezett)	16-32 (jó)
NO _x koncentráció [µg/m³]	56-70 (megfelelő)	70-140 (szennyezett)	28-56 (jó)
O ₃ koncentráció [μg/m³]	48-96 (jó)	<48 (kiváló)	48-96 (jó)
Szálló por $PM_{10} \ [\mu g/m^3]$	16-32 (jó)	32-40 (megfelelő)	32-40 (megfelelő)
Ülepedő por átl. [μg/m³] <i>(2007)</i>	6,4		6,0

Budapest klímájára jellemző, hogy a szélsebesség évi középértéke 3,4 m/s, az uralkodó szélirány az ÉÉNY-i, de még gyakori széliránynak tekinthető a NY-i is. A ködös napok száma 18 és 52 közötti változik, míg a fagyos napok száma 73 és 83 évente *(KSH 1986)*. A relatív páratartalom igen változó, egy napon belül is ingadozhat 20 és 98% között **(5.2. ábra).**

Budapesten, hasonlóan a fejlett országok nagyvárosaihoz, a szálló por és a nitogén-oxidok kivételével a legtöbb légszennyező anyag koncentrációja fokozatosan csökkent az elmúlt években. Jelentős csökkenés következett be az SO_2 koncentrációjában, az 1980-ban mért átlagos 63 µg/m³ koncentrációról 16 µg/m³-ra (2004), majd legutóbb 6 µg/m³-ra (2008). Napjainkban ez az érték 4-6 µg/m³. A SO_2 időbeni eloszlása Budapestre vonatkozóan nagyon egyenlőtlen, hiszen téli időszakban az éves átlagot közel kétszeresen meghaladó értékeket lehet mérni. Budapest belvárosában található egyes mérési pontokon mért maximális értékek (közel 50 µg/m³) az éves átlagkoncentrációnak közel a tízszerese (*OMSZ 2009*). Az aeroszol részecskék (beleértve a szulfát, nitrát és ammónium-só részecskéket is) koncentrációjának átlaga 23%-os csökkenést mutatott 1980 és 2000 között, elérve az évi átlag 66 µg/m³-es értéket, 2008-ra ez tovább csökkent 35-40 µg/m³ értékre (*OMSZ 2009*). A budapesti levegőszenyezettségi mérőállomások mérési adataiból az is kitűnik, hogy a $PM_{2,5}$ és PM_{10} mért értékei a városközpontban még mindig magasak. Az éves szinten 2009-ben mért 374 µg/m³-es maximum érték és a 120 µg/m³, mint 98%-os gyakorisági koncentráció, azt jelzi, hogy a szálló por-koncentráció a belvárosi területeken még mindig magas (*OMSZ 2009*).



5.2. ábra Budapest területére jellemző főbb meteorológiai adatok *(OMSZ 2009)*

A 2000-es évek elején, az éves átlagos SO₂ koncentráció Budapesten (18 μg/m³) kétszerese volt a Londonban vagy Párizsban mért értékeknek. Az angol fővárosban 8-10 μg/m³ (*DEFRA 2002*), míg a francia fővárosban és agglomerációjában 9 μg/m³ koncentrációt határoztak meg (*Airparif 2002*). A szállópor éves átlagos koncentrációja a magyar fővárosban (246 μg/m³, *KVM 2001*) viszont már nyolcszor nagyobb volt, mint Londonban (29 μg/m³, *DEFRA 2002*), és több mint tízszeresen meghaladta a Párizsban mért értékeket (23 μg/m³, *Airparif 2002*) (ld. még *Török 2002a*). Budapesten a 2000-es években a közlekedés a porszennyeződésért, míg az ipar a kén-dioxid kibocsátásért volt a fő felelős.

A budapesti épületek **(5.3. ábra)** elhelyezkedését az 1986-1990-es évek légszennyezettségi adatival összevetve látható, hogy az egyes mintavételi pontok eltérő kén-dioxid és ülepedő porkoncentrációval jellemezhető területre esnek **(5.4. ábra).** A vizsgált épületek jelentős része a szennyezettebb levegőjű belvárosban és annak környékén található, kivételt képez a kevésbé forgalmas területen és magasabban fekvő Mátyás-templom és a Citadella.



5.3. ábra

Néhány vizsgált budapesti műemlék épület: a) Mátyás-templom, b) Bakáts-téri templom, c) Bazilika, d) Várkert kioszk, e) BME központi épülete, f) "Közgazdasági Egyetem" előtti alsó rakpart *(ld. 5.1. ábra és 5.2. táblázat)*



5.4. ábra

A budapesti vizsgált épületek elhelyezkedése, feltüntetve az 1980-as évekre jellemző átlagos SO₂ és ülepedő porkoncentrációkat (adatok *Moingl et al. 1991* nyomán, az épületek részletes leírását az **5.2. táblázat** tartalmazza)

A két legrészletesebben vizsgált hazai műemlék építés történetéről és elhelyezkedéséről néhány fontos adat:

A Citadella Kasselik Ferenc építész tervei alapján készült el 1854 júniusára. Néhány évnyi katonai használat után 1897-ben szimbolikusan lerombolták, és a katonai funkcióból átadták polgári használatra. Ekkor a bejárat körüli falakat, a Déli bástya egy részét és a nyugati falakat részben lebontották. A világháborúk során több sérülést szenvedett, majd az 1956-os forradalom idején is több találat érte. Ezt követően a felújítás során néhány nagyobb sérülést szenvedett falszakaszt kijavítottak (kőcsere). Az 1960-as évektől hotel működik az épületben, majd később szórakozóhelyet is kialakítottak benne. Néhány éve rekonstrukciós munkák során a K-i falszakasz egy részét felújították.

A Gellért-hegy tetején kiemelt helyzetben található Citadella, a Duna szintje felett mintegy 140 m-rel magasabban helyezkedik el. A falazat méretei: 220 m hosszú és 45-60 m széles. A főfalak magassága 9-12 méter között változik. A Citadella falazata uralkodóan 30-32 cm magas és változó, 20-60 cm-es széles falazó elemekkel burkolt. Több esetben kisebb méretű mészkő elemeket is használtak. Ezek vastagsága változó, de átlagosan 30 cm-es. A restaurálásnál és a kőpótlásnál a sérült elemeket sok esetben visszavésték és esetenként vékonyabb (10-20 cm) kőelemekkel pótolták.

Kiemelt helyzetéből következően Citadella és környéke szeles. Az épület hossztengelye az uralkodó É-ÉNY-i szelekre merőlegesen helyezkedik el. Ennek megfelelően egy csapadékos, szelesebb és egy szélárnyékos részre osztható. Az épület kissé zegzugos alaprajzából következik, hogy még a szeles oldalon is vannak védett sarkok és falszakaszok. Közlekedés szempontjából is eléggé izolált az épület, hiszen csak egy út vezet fel hozzá, amelyen korábban körbe lehetett járni az épületet, de mára már csak engedéllyel lehet gépjárművel behajtani. A korábbi időkre is igaz, hogy a főváros forgalmához képest kevésbé forgalmas területnek számított, és mára már leginkább csak a turista buszok közelítik meg.

Az **Országház**, neogótikus épülete Steindl Imre tervei alapján csak 1904-re készült el teljesen. Az építést kővető néhány évtized múlva az épület külső felületén elhelyezett durva mészkövek intenzív mállásnak indultak *(5.5. ábra)*. Ezek felújítását már az 1920-as években elkezdték, és a már szétmállott *"puha"* köveket keményre kezdték cserélni. De ez a részleges kőcsere nem állította meg a mállási folyamatokat.



5.5. ábra Az Országház egyik tornyának mállása (1930-as évek, Láczay 1944 nyomán)

Budapest 1944-45-ös ostroma alatt az Országház sok sérülést szenvedett. Az épületet kb. 250 bombatalálat, a homlokzatokat 20 nagy belövés, a tetőzetet 300 kisebb-nagyobb találat érte. 1945-1951 között az Országház külsején csak a legnagyobb méretű háborús sérüléseket javították ki. Az azóta eltelt évtizedekben részleges kőcserét alkalmaztak, azaz az erősen mállott kőzettömböket kicserélték, de a viszonylag jó állapotú darabokat fent hagyták. Ezt követően egy koncepcióváltás történt a felújításban, aminek az eredményeképpen az 1980-as évektől a homlokzat felújítása szinte teljes kőcserével zajlik. Az Országház utcai homlokzatai, valamint a nagyobb mértékben igénybe vett szerkezeti részei is, mint a pillérek, a boltövek, a boltbordák stb. faragott kőből készültek. Az e célra felhasznált köveket annak idején három kategóriába sorolták, megkülönböztettek ún. "kemény", "középkemény" és "puha" köveket. A "kemény", ellenálló kőzetek közé tartoztak az édesvízi mészkövek, amelyek a süttői, az almási és a haraszti bányából származtak. A "középkemény" és "puha" kövek közé a durva mészköveket sorolták.

A falburkolat általában 16 és 32 cm-es kőelemekből áll, de sok helyen 70 cm-es a kőburkolat mélysége. Az épület külsejének teljes helyreállítása során a durva mészkő kőelemeket homlokzati szakaszonként egyenként cserélik le süttői forrásvízi mészkőre.

Az Országház 268 m hosszú, 118 m széles és 96 m magas épülete a Duna partján áll, és közel É-D-i tájolású. Duna-parti helyzetéből következően egy olyan szélcsatornában van, ahol az uralkodó É-ÉNY-i szelek gyakran csapadékot hoznak az épület homlokzatára. Az épület komplex alaprajza és a sok díszítőelem, kiugró párkányzat vagy épületelem miatt a kitettsége ellenére nagy a széltől és a ráhulló csapadéktól (csapóesőtől) közvetlenül védett falfelületek aránya. Az épület speciális mikroklímával rendelkezik, hiszen gyakoriak a párás reggelek és délelőttök, amikor az egész épület a Duna felől felszálló párában áll, azaz nemcsak a csapadékból, hanem a párából és apró vízpermetből is több kerül az épület kőanyagára, mint más budapesti épületre.

A Duna-parti szakasz mindig egy forgalmas közlekedési útvonal volt. Az építés körüli időszakban gőzhajók járták a Dunát, manapság pedig a pesti Dunai-alsó rakpart a főváros egyik legforgalmasabb útvonala. Belvárosi helyzetéből adódóan a korábbi széntüzelésű lakásokból kibocsátott füst is érte az épületet.

5.2. Németországi műemlékek és környezetük

A vizsgált németországi épületek **(5.4. táblázat, 5.6. ábra)** közül ki kell emelni a kölni dómot, amely a Világörökség részét képező műemlék. A gótikus stílusjegyeket viselő kölni dóm első nagyobb szabású építése 1248-1530 között zajlott, míg a második már 1820-1842 közötti időszakra tehető. Ezt követően csak fenntartási és helyreállítási munkák zajlottak, amelyek közül az elsőben *(1842-1864)* főként homokkövet, míg a másodikban *(1903-1945)* főleg mészkövet használtak. A II. világháború jelentős károkat okozott a dómban. Az ezt követő felújításokban már bazalt lávát, homokkövet használtak, legújabban pedig olaszországi trachitot használnak kőpótlásra. A háborús károk kijavítása után az épület felújítása 1945-től változó intenzitással, de folyamatosnak tekinthető és napjainkban is tart. A dóm igen változatos kőanyagának (bazalt, trachit, trachittufa, andezit, homokkő és mészkő, *Graue et al. 2011*) mállását már az 1890-es évektől észlelték *(Hirschwald 1910)*.

A mállás okaként a kőanyag részben a légszennyeződést (*Hirschwald 1910, Knetsch 1952a, 1952b, Luckat 1975, Kraus és Jasmund 1981*), részben a fagyhatásokat tették felelőssé (*Hirschwald 1910, Breyer 1960*). *Kertész (1987*) és *Graue et al. (2011)* is hangsúlyozták, hogy valószínűsíthetően mindkét hatás közrejátszik a dóm kőanyagának mállásában, de a XX. század fokozódó légszennyeződése a természetes mállási folyamatokat felgyorsította. A disszertációhoz kapcsolódó kutatás során a kölni dóm építő- és díszítőkövei közül csak mészköveket és azon leülepedő port mintáztuk meg.

A németországi vizsgált műemlékek eltérő klimatikus és levegőminőségi paramétereket mutató településeken találhatók **(5.5. táblázat)**. A kölni dóm **(5.7. ábra,** *G6 mintavételi hely*) a közel egymillió lakosú város szívében, egy forgalmas helyen, közvetlenül a főpályaudvar mellett található. Napjainkban a gépjárműforgalom a meghatározó szennyező, de a korábbi évtizedekben a gőzmozdonyok és a széntüzelés hatása volt a jelentős. A városban a légszennyeződés mértéke az elmúlt évtizedekben jelentősen csökkent, de még így is a 90-es években 10 (32) μg/m³ SO₂ és 25 (77) μg/m³ szálló por-koncentrációt mértek (zárójelben a 98%-os gyakorisági koncentrációk láthatók). Ezeket a magasabb értékeket összefüggésbe hozták krónikus légzőszervi betegségek magasabb arányával is (Wolf 2002).



5.6. ábra A vizsgált épületek elhelyezkedése Németországban (a betű és a szám kódok a mintavételi helyek, ezek részletes leírását az **5.4. táblázat** tartalmazza)

A többi német helyszín (G3, G4) vidéki, viszonylag kis légszennyezettséggel jellemezhető településnek tekinthető (5.7. ábra). Olyan helyszíneket is elemeztünk, amelyek az 1980-as évekig jelentős nehézipari háttér mellett erősen szennyezett levegővel voltak jellemezhetők (*Török et al. 2011*). Halléban (5.7. ábra, G1 mintavételi hely) a szálló por koncentrációja magasabb volt, mint 140 μg/m³, és még az 1990-es évek elejéig is 175-200 μg/m³ feletti SO₂ koncentrációkat mértek. A szálló por magas koncentrációjával lehetett számolni 1989-ig Rüdersdorf (G5 mintavételi hely) térségében is, ahol egy cementgyár működött. De az elmúlt húsz évben itt is jelentős csökkenés állt be mind a szálló por, mind a kén-dioxid koncentrációjában. A Naumburgi templom (5.7. ábra) egy vidéki kisvárosban található (*G2 mintavételi hely*), de mintegy 30 km-re DK-re helyezkedik el egy lignitet felhasználó hőerőműtől.

5.4. táblázat

A németországi épületek főbb jellemzői és a mérési helyek kódjai

Helyszín (jele)	Településtípus, főbb jellemzők	Mintavételi helyszín (építési periódus)
G1. Halle	Közepes méretű város korábbi ipari tevékenységgel	Támfal a városközpontban (XIX.sz. vége – XX.sz. eleje)
G2. Naumburg	Kisváros, jelentős ipar nélkül, de 30 km-re tőle vegyipar és olajfinomító	Wenzel-templom a városközpontban (XV.sz XVI.sz. eleje)
G3. Mühlhausen	Kisváros ipartevékenység nélkül	Városfal (XIII.sz XIV.sz., de újjáépítve)
G4. Bad Langensalza	Kisváros ipartevékenység nélkül	St. Stephani-templom (1394)
G5. Rüdersdorf	Falu, közelében cementgyárral	Evangélikus templom fala és kerítése <i>(XIX.sz. vége)</i>
G6. Köln	Forgalmas nagyváros, a viszgált dóm melletti főpályaudvarral	kölni dóm (XIII.sz XX.sz mintázva 1930-as falszakasz)

5.5. táblázat

Németországi helyszínek klíma- és légszennyezettségi adatai *(Umwelt 2009)*

Németországi helyszín	Halle	Köln	Berlin-Rüdersdorf	Göttingen (Naumburg-Mühlhausen)
Évi átlaghőmérséklet [°C]	10,7	10,9	10,9	9,9
Min./max. hőm. [°C]	-6 / +36	-4 / +34	-8 / +36	-10 / +32
Napos órák száma	1623	1503	1663	1598
Esős napok száma (2004)	116	185	164	193
Éves csapadék [mm]	400	500	560	560
Fagyos napok száma	45	47	43	51
SO ₂ koncentráció [µg/m ³]	<10	<10	<10	3
NO ₂ koncentráció [µg/m³]	>15	29,8	>20	16
O ₃ koncentráció [µg/m³]	25-50	25-50	25-50	25-75
Szálló por [µg/m³]	>44 (2005)	21	>20	15 (városi átlag) 27 (városközpont)



5.7. ábra
A legjellegzetesebb vizsgált németországi épületek:
a) Naumburg Wenzel-templom (G2), b) Halle támfal (G1), c) Mühlhausen városfal (G3),
d) Bad Langensalza St Stephani templom (G4), e) kölni dóm (G6)
(Id. még 5.6. ábra és 5.4. táblázat)

MÓDSZEREK

6. Vizsgálati módszerek

6.1. Helyszíni vizsgálatok

A helyszíni vizsgálatok részét képezte a falkiosztás dokumentálása, a kőzettípusok azonosítása és a **mállási jelenségek** leírása (6.1 táblázat). A kőzetleírásnál figyelembe vettem a hatályos európai szabványt is (*MSZ EN 12407: 2007* "Természetes építőkövek vizsgálati módszerei. Kőzettani vizsgálat"). A mállási jelenségek kategorizálása és térképezése *Fitzner et al. (1995), Smith et al. (1992)* és az *ICOMOS (2008)* alapján készült el, így öt főbb mállási jelenséget lehetett megkülönböztetni:

- mechanikai mállás,
- oldódás,
- elváltozás/leülepedés,
- biológiai mállás,
- emberi beavatkozás.

A fenti osztályozási módszereket hazai viszonyokra alkalmaztam és módosítottam. Az azonosított főbb mállási jelenségeket a Citadella kőzetmállását bemutató fejezetben ismertetem. Elkülönítettem még a mállás mértéke *(súlyossága)* alapján 7 **mállási kategóriát** is. A kategóriák az üde kőzettől *(0. mállási osztály)* kiindulva a nagyon enyhe málláson át *(1. mállási osztály)* az igen komoly károsodást okozó mállásig *(6. mállási osztály)* terjednek.

A helyszíni roncsolásmentes vizsgálatok közül a **kőfelületek hőmérsékletét** minden egyes mérendő felületen 10 ponton elemeztük. A vizsgált falak égtájak szerinti hőmérsékletkülönbségét és napszakokénti (napi) hőingadozását detektáltuk. Az adott kőfelületen található egyes mállási jelenségek hőmérsékletkülönbségeit is külön vizsgáltuk.

A kőfelületek vízfelszívási képességét pipás vízbeszívással (Karsten-cső) lehetett meghatározni (6.1. ábra).

A hazánkban először most alkalmazott **mikrofúrási ellenállás mérés** során az adott forgatónyomatékkal forgó, kis átmérőjű fúrófej (3 mm) behatolási sebességét mértük a mélység függvényében (Akkubohrmaschine, Fraunhofer Gesellschaft, forgatónyomaték 0,001 s/mm·s^{-0,5}) **(6.1. ábra).** A mikrofúrási ellenállást 40 mm mélységig lehetett meghatározni. A fúrófej behatolási sebességét *Wendler és Sattler (1996)* által leírt módon rögzítettük, a korrekciókat *Pfefferkorn (1998)* által leírt módon számoltuk ki. A módszer kis mértékben roncsolja a kőfelületet (3-4 mm átmérőjű lyuk keletkezik) ezért csak a Citadella és az Országház kőzetein volt alkalmazható.

dc_194_11

6.1. táblázat

Helyszíni vizsgálati módszerek

Vizsgálati mód	Módszer leírása	Műszer /szabvány v. leírás
Falkiosztás dokumentálása	Kőelemek/fugák geometriai adatainak meghatározása	- / -
Kőzettani jellemzés	Kőzettípusok azonosítása	- / MSZ EN 12407:2007
Litológia térkép készítése	Kőzettípusok eloszlásának térképi ábrázolása	- Fitzner et al. 1995
Károsodási formák azonosítása	Mállási jelenségek tipizálása	- Fitzner et al. 1995, ICOMOS 2008 -
Mállási térkép készítése	Mállási jelenségek térbeli kiterjedésének ábrázolása	- / Fitzner et al. 1995, Fitzner és Heinrichs 2002
Pipás vízbeszívás	Kőfelületek vízfelvételi tulajdonságainak meghatározása	Karsten-cső / -
Hőmérsékletmérés	Kőfelület hőmérsékletének meghatározása	Raytek ST ProPlus / -
Mikrofúrási ellenállásmérés	Fúrófej behatolásának sebessége alapján mállási zónák mélységi azonosítása	Fraunhofer, Akkubohrmaschine / <i>Pamplona et al. 2007</i>
Schmidt kalapácsos szilárdságmérés	Kőfelületek szilárdsági tulajdonságainak meghatározása	N-34 és Digi Schmidt kalapács / <i>Török 2008c</i>
Duroskopos szilárdság-mérés	Kőfelületek szilárdsági tulajdonságainak meghatározása	Duroskop / Török 2010

A felületi szilárdságot **Schmidt kalapácsos** méréssel és **Duroskoppal** határoztuk meg *(6.2.ábra)*. Egyik módszernél sincs a kőzetekre elfogadott mérési szabvány vagy előírás, csak tapasztalati úton kialakított értékelés létezik *(Kleb 1971, Török 2002a, 2003a, 2008c, 2010, Gálos 2003, Viles et al. 2010)*. A mérések során minden egyes alkalommal minden egyes vizsgált kőzettömbön, kőelemen és mállási felületen 10 visszapattanási értéket *("R")* rögzítettük. Meghatároztuk ezen értékek átlagát, szórását, a legkisebb és a legnagyobb mért visszapattanási értékeket is. A kőfelületek mállottságát és az egyes mállási formákat ennek alapján értelmeztük, azt is átgondolva, hogy a Duroskop a Schmidt kalapácshoz képest sokkal kisebb félgömb formájú érzékelő feje miatt kisebb "behatolási" mélységű, azaz a kőfelülethez közeli zónáról ad információt.

A műemléki jelleg miatt a legtöbb vizsgált épületnél csak korlátozott mintavételre nyílt lehetőség. A **mintavétel** során a mállási kérgekből, az alapkőzetből és az épületekre ülepedő porból vettünk mintát. Mintavételkor lehetőség szerint a leváló felületeket távolítottuk el, fémvésőt vagy olyan fémszerszámot, amelyből potenciálisan kisebb fémszilánkok bejuthatnak a mintába, általában nem használtunk. A pormintákat az épület felületéről lószőr ecsettel vagy papírlap segítségével gyűjtöttük be.



6.1. ábra
A helyszíneken használt néhány mérőműszer:
a-b) mikrofúrási ellenállásmérő a) fúrófej, b) műszer állvánnyal,
c-d) Karsten-cső (pipás vízbeszívás) c) felragasztott pipa mérés közben, d) pipa milliliter beosztással



6.2. ábra A felületi szilárdság meghatározásánál használt műszerek: **a**) Schmidt kalapács, **b**) Duroskop

6.2. Laboratóriumi kőzetfizikai vizsgálatok

A laboratóriumi kőzetfizikai vizsgálatok, bányákból származó, kőzettömbökből kialakított próbatesteken készültek a Magyar Szabvány előírásainak megfelelően *(6.2 táblázat)*. A kapilláris vízfelvétel meghatározásához 650 mm élhosszúságú kockákat használtunk. A póruseloszlást, a higanyos poroziméter (Carlo Erba 2000) rögzítette mérési adatok, POROTEC szoftveres kiértékelésével kaptuk meg. Az ultrahang-terjedési sebesség mérésre GeoTron UKS 12 rendszert használtunk. A Göttingeni Egyetemen használt mérési elrendezés főbb paraméterei: frekvencia 350 kHz, UPG-250 típusú piezokerámiás jeladó, UPE jelvevő, GeoTron VV41 jelerősítő, Fluke 192 oszcilloszkóp. Az ultrahang-terjedési sebesség kiszámítása a LightHouse 2000-SM nevű szoftver segítségével történt. A szilárdsági vizsgálatokat henger és hasáb alakú próbatesteken végeztük el az adott szabványok előírásának megfelelően.

Az időállósági vizsgálatok során légszáraz, kiszárított, vízzel telített, fagyasztott állapotokban elemeztük a próbatestek fizikai paramétereit. Az időállóságot a változási jellemzővel adtuk meg, amely a légszáraz állapotban mért fizikai tulajdonság és az adott hatást (víztelítés, fagyasztás stb.) követő állapotban mért ugyanazon tulajdonság hányadosaként értelmezhető ("Építési kőanyagok időállóságvizsgálata" c. *MSZ 18289/1-78).*

6.2. táblázat

Laboratóriumi kőzetfizikai vizsgálatok

Vizsgálati mód	Módszer leírása	Műszer/szabvány eredeti publikáció	
Tömegösszetétel/sűrűség	Sűrűség, anyagsűrűség meghatározása	- / MSZ EN 1936:2000	
Kapilláris vízfelvétel	Kőzetminták vízfelvételi tulajdonságainak meghatározása	- / MSZ EN 13755:2000	
Porozitás és póruseloszlás	Porozitás meghatározása, pórusok mérete és pórusok nagyságának meghatározása	Carlo Erba higanyos poroziméter, POROTEC szofver / MSZ EN 1936:2000	
Ultrahang-terjedési sebesség	Kőzetek ultrahang-terjedési sebességének meghatározása, "tömörségre" utal	GeoTron UKS 12 / MSZ EN 14579	
Nyomószilárdság	Kőzetek nyomószilárdsági értékeinek meghatározása	Nyomógép / MSZ EN 1926:2000	
Közvetett húzószilárdság	Kőzetek közvetett húzószilárdsági értékeinek meghatározása (brazil vizsgálat)	Nyomógép / MSZ 18285/2, DIN 22024	
Időállósági vizsgálatok	Kőzetek külső hatásokkal szembeni ellenállásának meghatározása (pl. fagyhatás)	Klímaszekrény / MSZ EN 12371	

6.3. Ásvány-kőzettani és geokémiai vizsgálatok

A begyűjtött kisméretű mintákat konzisztenciájuk alapján három nagy csoportra lehetett osztani: 1) kőzetminták (beleértve a mállási kérgeket), 2) porminták és 3) vízminták. Ezeken a minta összetételét és szöveti jellegét meghatározó méréssorokat végeztünk **(6.3. táblázat).**

6.3. táblázat

Ásvány-kőzettani és geokémiai vizsgálati módok és alkalmazott műszerek

Vizsgálati mód	Módszer leírása	Műszer/kiértékelés
Polarizációs mikroszkóp	Szöveti jelleg, ásványtani összetétel és porozitás meghatározása	Olympus BH-2, Leica DMLP / MSZ EN 12407:2007
Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-BSE, EDX)	Mikroszöveti jelleg meghatározása, ásványtani és elemi összetétel megadása	LEO GEMINI SEM 1530, HITACHI S 2300, AMRAY 1630
Röntgen-diffrakció (XRD)	Kristályos ásványfázisok kvalitatív meghatározása	Phillips PW 3710 / X'Pert High Score Plus szoftver
Termoanalitika (DTA-DTG	Kristályos és amorf ásványfázisok kvalitatív és kvantitatív meghatározása	MOM Derivatograph
Röntgen-fluoreszcens spektroszkópia (XRF)	Elemi összetétel meghatározása	PW2400
Ion kromatográfia (IC)	Vízoldható ionok meghatározása	DIONEX 320
pH	Oldat pH-jának meghatározása	Orion Model 410A
Szén/kén arány meghatározása (C/S)	Szén-és kéntartalom meghatározása, gipsz/kalcit arány és szerves szén arány kiszámítása	Metalyt CS 100 RF (Eltra)
Lézer ablációs indukált plazma tömegspektrometria (ICP-MS-LA)	Elemi összetétel meghatározása 120 μm-es pontokban	Compex 110 Excimer lézer, GeoLAs munkaasztal, Perkin Elmer DRC II tömegspektrométer
Gáz-kromatográfiás tömegspektrometria 1 (S izotópok kimutatása meghatározás)	Kén stabil izotóp arányok meghatározása	FINNIGAN DELTA VE
Gáz-kromatográfiás tömegspektrometria 2 (PAH kimutatás)	Policiklikus aromás szénhidrogének meghatározása	HP 6890-5972A

A kőzetmintákból 31 db vékonycsiszolat készült. Az épületek kőanyagánál a **csiszolatokat** a mállási felületre merőlegesen alakítottuk ki. Néhány minta esetében festett (kék) műgyantát alkalmaztunk a pórusok jobb láthatóságára. Olyan preparátumok is készültek, melyek egyik feléből vékonycsiszolat a másik feléből pedig LA-ICP-MS vizsgálatokra megfelelő mintát lehetett kialakítani.

A mikroszöveti és elemanalitikai vizsgálatok részben grafitos, részben arany bevonatú mintákon készültek **pásztázó elektronmikroszkóp** segítségével. Az alkalmazott műszerek: LEO GEMINI SEM 1530 és Hitachi S 2300 (Németország), AMRAY 1630 (ELTE). Elemanalitikai méréseket energia diszperzív elemanalitikai feltéttel és visszavert elektronsugaras üzemmódban is végeztünk.

A röntgen-diffrakciós vizsgálatokhoz Budapesten Phillips Diffractometert használtunk, amelynek főbb műszaki jellemzői: PW 1130 generátor, PW 1050 goniométer, Cu anód és monkromátor, 40kV gyorsító feszültség és 20mA áramerősség, adatgyűjtő és kiértékelő PCD-APD szoftver. A Göttingenben használt PW 3710 típusú PhillipsDiffractometert működési paraméterei megegyeznek a Magyarországon alkalmazott készülékkel. A másik alkalmazott típus esetén (PW 1800) 45kV gyorsító feszültségen és 30mA áramerősségen elemeztük a mintákat. Németországban irányított és etilén glikollal preparált minták és kis mennyiségű (nyomnyi), porított preparátumok

félkvantitatív mérését is elvégeztük. A felvételek kiértékelését X'Pert High Score Plus szoftver segítségével végeztük el. **A termoanalitikai** mérések a BME-n, MOM Derivatograph alkalmazásával (10°C/min felfűtési sebesség, 20-1000°C mérési tartomány) készültek. **Röntgenfluoreszcens spektrometriás** (*XRF*) mérésekhez 0,6 g porított mintát 3,6 g sprectomelt lítium boráttal kevertük, és Pt/Au tégelyben 1200°C-on összeolvasztottuk. Az elemzésre PW2400 műszert alkalmaztunk (*Török et al. 2011*).

Lézer ablációs induktív csatolású plazma emissziós tömegspektrometria (*LA-ICP-MS*) mérésekhez a Compex 110 Excimer (ArF 193nm) lézert alkalmaztunk, amelyhez egy GeoLas (MikroLas, Göttingen) munkaasztal tartozott. A lézer ablációs műszerhez egy Perkin Elmer DRC II típusú tömegspektrométer kapcsolódott. A kalibráció során NBS610-t (NIST, USA; egyesített adatbázis: GeoRem, 2005) alkalmaztunk. A 43Ca belső standard mellett a mérési intervallum 10ms volt izotóponként. A polírozott csiszolat ellentett párokon végzett mérések kiterjedtek az ²⁷Al, ²⁹Si, ³⁴S, ⁴³Ca, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb izotópokra.

Az ion kromatográfiás *(IC)* módszeres mérés előtt a porított mintákat szobahőmérsékleten, több órán keresztül desztillált vízben (szilárd fázis: desztillált víz aránya 1:10 volt) rázógéppel előkészítettük. Az oldatot egy 0,2 µm-es lyukbőségű membránszűrőn átcentrifugálva elemeztük. A szűrletek színét és pH-ját meghatároztuk (Orion Model 410A). A mintákat duplikátumokként elemeztük. A kationokat egy DIONEX 320, míg az anionokat egy DIONEX 500 kromatográffal elemeztük (ld. bővebben *Török et al. 2011*).

A minták **szén/kén arányát** Metalyt CS 1000 RF *(Eltra)* határoztuk meg. 100 mg mintát használtunk. A feloxidálható szén mennyiségét Walkey és Black *(1934)* módszerével, míg szerves szén és a karbonátokban megkötött szén arányát az izzitási veszteség *(Hesse 1971)* alapján határoztuk meg (ld. bővebben *Török et al. 2011)*.

Policiklikus aromás szénhidrogének (*PAH*) mennyiségét gázkromatográfiás tömegspektrometriával határoztuk meg. A mintaelőkészítés során a PAH komponenseket a mintából THF/DMF-es ultrahangos fürdőben (1:10 minta oldószer arány) tártuk fel, az oldószer elpárologtatása, majd toluolos újraoldás során. A toluolban oldott mintaanyagot HP 6890-5972A (Agilent) típusú gázkromatográfiás tömegspektrométerrel elemeztük. Az egyes PAH komponenseket nem poláros kapilláris leválasztó oszloppal (VF-1ms, Varian) különítettük el. A módszer az acenaftalintól (m/z 152) a dibenzo(ah)-pirénig (m/z 302) terjedően 21 PAH összetevő azonosítását tette lehetővé. A mérések pontosságának és megbízhatóságának érdekében folyamatosan 6 belső sztenderdet alkalmaztunk (*Török et al. 2011*).

A mállási kérgek **kénizotóp tartalma** mellett az alapkőzetek és egy a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem területén gyűjtött csapadékminta kénizotópos összetételét is meghatároztuk (18 kőzet minta, 1 vízminta). A mintaelőkészítés során a mintákat vanádiumpentoxiddal együtt 900°C-ra hevítettük, és az így keletkező SO₂-ban mértük gázspektrométerrel (FINNIGAN Gasspectrometer DELTA VE) a kénizotóp-összetételt. A pontos mintaelőkészítés megegyezett a *Klemm és Siedel (1999, 2002)* által leírtakkal.

dc_194_11 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

7. Kőzettípusok és fizikai tulajdonságaik

A vizsgált mészkő műemlékekben a mérnökgeológiai besorolás szerint 3 főbb mészkőváltozat jelent meg: 1) a porózus, ún. **durva mészkő**, 2) az **édesvízi mészkő** és 3) a **tömött mészkő**. Az első két típus volt az uralkodó a harmadik típusnak a fizikai tulajdonságait nem vizsgáltuk sem helyszínen (kis kőfelületek miatt), sem laboratóriumban.

7.1. Durva mészkő

Szöveti alapon három olyan főbb durva mészkő kőzetváltozatot lehetetett elkülöníteni amelyeket a tanulmányozott műemlékekben megtalálhatunk: a **finomszemű**, a **középszemű ooidos** és **durvaszemű bioklasztos** típust *(7.1. táblázat és 7.1. ábra)*. A finomszemű kőzettípust kisméretű, de szabad szemmel azonosítható, apró (100 μm), pórusok jellemzik. A mikrites mátrixban peloidok és ritkábban ooidok találhatók. Szövete peloidos wackestone/ packstone. A középszemű változatot ooidok, mikroonkoidok (0,1-0,5 mm) és egyenletes méretű pórusok jellemzik. A mikroonkoidok magjában gyakoriak a kvarcszemcsék, földpátok és az apró kőzettörmelékek. A harmadik típust a bioklasztos makroporózus változat adja, amelyben csigák, kagyló héjtöredékek, foraminiferák és onkoidok jelennek meg. Szövete bioklasztos grainstone. Mindhárom kőzetváltozat fő ásványa a kalcit (átlagosan 92-97%), járulékos ásványként kvarcot, plagioklászt, muszkovitot lehetett röntgendiffrakciós elemzéssel kimutatni.

7.1. táblázat

A finom-, a közép- és a durvaszemű mészkő legfontosabb kőzetalkotói és mikrofáciese *(Török et al. 2007a)* Jelmagyarázat: ++ uralkodó, + jellemző

Kőzettípus	Fő karbonátos kőzetalkotó (mm)	Microfácies	Pórustípus
Finomszemű	++ peloid (0,05-0,2) + foraminifera (0,1-0,4)	Peloidos wackestone /packstone	++ szemcseközi mold
Középszemű ooidos	++ ooid, mikroonkoid (0,1-0,5) foraminifera (0,1-0,5)	mikroonkoid packstone /grainstone	++ szemcseközi + szemcsén belüli
Durvaszemű	++ csiga (5-15) + kagyló (1-20) + onkoid (1-7) + peloid (0,05-0,2) intraklaszt (0,5-80) foraminifera (0,2-1)	bioklasztos grainstone	++ szemcseközi ++ szemcsén belüli + védett



7.1. ábra
 A vizsgált kőzettípusok makroszkópos és polarizációs mikroszkópi képe:
 a-b) finomszemű, c-d) középszemű, e-f) durvaszemű

A finomszemű, a középszemű ooidos és durvaszemű bioklasztos kőzettípust eltérő fizikai tulajdonságok jellemzik (7.2. táblázat). A finomszemű típus porozitása a legnagyobb (36,2 V%), a középszemű tömb porozitása közepes (27,2 V%), míg a durvaszemű, nagy pórusokat tartalmazó változat porozitása a legkisebb (20,1 V%) (*Pápay és Török 2006a, 2006b*).

7.2. táblázat

Az átlagos test- és anyagsűrűség, a porozitás, a vízfelvétel,

az ultrahang-terjedési sebesség (UH) és a mikrofúrási ellenállásértékek a három vizsgált durva mészkő-változatra (*Pápay és Török 2006a, Török et al. 2007a, Polányi és Török 2008* adatai alapján)

Kőzettípus	Testsűrűség (kg/m³)	Anyagsűrűség (kg/m³)	Porozitás (V%)	Kapilláris vízfelszívás (kg/m²/√h	UH terj. seb. (km/s)	Mikrofúrási ellenállás (s/mm)
Finomszemű	1646	2679	36,2	2313	2,81	0,72
Középszemű	1831	2648	27,2	2954	2,99	1,69
Durvaszemű	1957	2701	21,1	10107	3,04	2,03

Póruseloszlási vizsgálatok alapján az egyes durva mészkőváltozatok a fentiekhez képest eltérő porozitásúak *(7.2. ábra, 7.3. ábra és 7.4. ábra)*. A finomszemű mészkőnél 23,56%-os értéket, a középszeműnél 19,22%-ot, míg a durvaszeműnél 26,48%-os porozitást lehetett mérni higanyos porozimetriával.



Finomszemű durva mészkő póruseloszlása (Polányi és Török 2008)



7**.3. ábra** Középszemű durva mészkő póruseloszlása *(Polányi és Török 2008)*



Durvaszemű durva mészkő póruseloszlása (*Polányi és Török 2008*)

A három vizsgált mészkőváltozat kapilláris vízfelvétele is igen eltérő képet mutat (*Pápay és Török 2008, 2010*). A leggyorsabb vízfelvétele a középszemű változatnak van, míg a finomszemű változat, a másik változatokhoz képest, lassú vízfelvételt mutat (**7.5. ábra**).



7.5. ábra A finom-, a közép- és a durvaszemű durva mészkő kapilláris vízfelvétele

A nyomószilárdsági vizsgálatok alapján a durvaszemű típus légszáraz nyomószilárdsága jóval alacsonyabb, mint a többi változaté. Fontos kiemelni, hogy ez a vizsgált kőzettípus a környezeti hatásokra nem reagál olyan érzékenyen (**7.3. táblázat**). Az időállóság számszerűsítésére alkalmazott változási jellemzők alapján a középszemű és a durvaszemű mészkő közel azonos módon reagál a környezeti hatásokra, míg a finomszemű változat mind a víztelítésre, mind a fagyhatásra jelentős szilárdságcsökkenést mutat (**7.6. ábra**).

7.3. táblázat

A finom-, a közép- és a durvaszemű mészkő nyomószilárdsága és rugalmassági modulusa, légszáraz állapotban (átlagértékek) *(Pápay és Török 2006a)*

Kőzetfizikai állapot	Nyomószilárdság [MPa]		
	Finomszemű	Középszemű	Durvaszemű
Légszáraz	6,29	11,63	2,64
Vízzel telített	1,73	10,07	2,06
5-szörös fagyasztás	1,85	8,31	1,62
10-szeres fagyasztás	0,00	6,94	1,00

dc_194_11



```
7.6. ábra
A finom-, a közép- és a durvaszemű sóskúti durva mészkövek
időállósági elemzése a nyomószilárdságok változási tényezője alapján (Pápay és Török 2006a)
```

A közvetett húzószilárdsági eredmények alapján is a középszemű kőzettömb rendelkezik a legnagyobb szilárdsággal, és a vizsgált durvaszemű típusnak van a legkisebb húzószilárdsága (0,62 MPa) *(7.4. táblázat)*. A finomszemű típus szilárdság-értékei valamivel jobbak (0,89 MPa), de a modellkísérletek során környezeti hatásokra a szilárdsága drasztikusan csökken. A húzószilárdság változási tényezője a nyomószilárdsági eredményeknél leírtakkal azonos tendenciát mutat. A legnagyobb változást a finomszemű típus esetében figyelhetjük meg. A középszemű és a durvaszemű típusok pedig a modellkísérletek során közel azonos mértékben károsodtak.

7.4. táblázat

Sóskúti durva mészkőtömbök húzószilárdság átlagértékei (Pápay és Török 2006a)

Kőzetfizikai állapot	Húzószilárdság [MPa]		
	Finomszemű	Középszemű	Durvaszemű
Légszáraz	0,89	1,48	0,62
Vízzel telített	0,30	0,86	0,49
5-szörös fagyasztás	0,11	0,90	0,30
10-szeres fagyasztás	0,01	0,35	0,26

7.2. Édesvízi mészkő

A hazai műemlékekben előforduló édesvízi mészköveket, leginkább fizikai jellemzőik és megjelenésük alapján két főbb típusra lehetett bontani a "mikroporózus" és a laminált kőzetváltozatra (7.7. ábra). Az előbbi változatba sorolhatjuk a homogén, erősen cementált, belső szerkezetet makroszkóposan nem mutató kis porozitású típust, valamint a kis méretű bioklasztokat tartalmazó átkristályosodott mikrites típust is. A laminált kőzetváltozatba a mikrobás gyepszőnyeges, a "moha-gyepes", megnyúlt pórusokat tartalmazó változat és az onkoidos (cm-es méretű) típust is belevehetjük kőzetfizikai tulajdonságaik alapján (*Török és Vásárhelyi 2010*). A mikrofáciesük szerint a mikroporózus változatok közé tartozik a peloidos-bioklasztos wackestone, packstone, míg a "laminált" típushoz sorolhatók a fitoklasztos és fitohermás boundstone, laminált fitohermás boundstone és az onkoidos packstone/floatstone típusok (*Török 2005a*).

Mindkét változat uralkodóan kalcitból áll (97%), de kis mennyiségben kimutatható benne kvarc, csillám és a földpátok közül albit. A bányából származó édesvízi mészkövekben gipszet kimutatni nem lehetett.

A BME Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszékén és előd tanszékein hosszú évek során elvégzett több száz mérésből kitűnik, hogy az édesvízi mészkövek átlagos testűrűsége 2400 kg/m³ körüli értéket ad, látszólagos porozitása kőzettípustól függően 2-11% között (kivételesen 13%), míg átlagos nyomószilárdsága 35-125 MPa között változhat. Labormérések alapján a műemlékek építésénél használt süttői típusok általában a nagyobb szilárdságú, kisebb porozitású változatok *(7.5. táblázat)*. Az édesvízi mészkő időállósága általában megfelelő, csak kis mértékű szilárdságcsökkenést mutat víztelítés hatására.



7.7. ábra A vizsgált édesvízi mészkő-típusok makroszkópos és polarizációs mikroszkópi képe: **a-b**) mikroporózus, **c-d**) laminált
A két fő típus póruseloszlás elemzése (**7.8. ábra, 7.9. ábra**) azt mutatja, hogy a laminált édesvízi mészkőnek valamivel nagyobb a porozitása, de a pórusok a mikropórus tartományba esnek. Fontos kiemelni, hogy a **7.8. ábrán** és a **7.9. ábrán** bemutatott póruseloszlás meghatározása higanyos poroziméterrel történt, amely a kisméretű pórustartományokban mér jól. A nagyméretű pórusok egy része ezzel a módszerrel nem mérhető, ezért a **7.5. táblázatban** megadott porozitás-érték, amelyet vízfelvétellel határoztunk meg, az a jellemzőbb és abszolút értékben nagyobb számérték.

7.5. táblázat

A mikroporózus és a laminált forrásvízi mészkő néhány fontosabb kőzetfizikai tulajdonsága (átlagértékek *Török és Vásárhelyi 2010*)

Kőzettípus	Test- sűrűség Légszáraz (kg/m³)	Test- sűrűség vízzel telített (kg/m ³)	UH terj. seb. Légszáraz (km/s)	UH terj. seb. Vízzel tel. (km/s)	Porozitás (V%)	Nyomó- szilárdság Légszáraz (MPa	Nyomó- szilárdság vízzel tel. (MPa)	Húzó- szilárdság légszáraz (MPa)	Húzó- szilárdság vízzel tel. (MPa)
Laminált	2320	2403	4245	4765	7,8	48	42	4,9	3,9
Mikroporózus	2516	2544	5190	5418	3,4	94	83	6,5	5,1



7**.8. ábra** A mikroporózus édesvízi mészkő póruseloszlása



7**.9. ábra** A laminált édesvízi mészkő póruseloszlása

8. Durva mészkő mállása a Citadella példáján bemutatva

A Citadella az egyik legnagyobb olyan falfelület, ahol a durva mészkő látható Budapesten. Sok szempontból a mészkőmállás "állatorvosi beteg lovának" tekinthető, hiszen a legtöbb a durva mészkőre jellemző mállási bélyeget felvonultatja. A főbb mállási formákat ezen a példán mutatom be.

8.1. Vizsgált falszakaszok, minták

Az épület É-i, K-i és D-i falszakaszait vizsgáltuk **(8.1.** *ábra***)**. A K-i fal térképezésével és mintázásával még a felújítás és a kőcsere előtt végeztünk. Összesen több mint 440 m²-nyi falfelület elemzése készült el **(8.1.** *táblázat***)**. A falfelületekről több mint 40 mintát vettünk **(8.2.** *táblázat***)**.



8.1. ábra A Citadella térképezett falszakaszai és a mintavételi helyek (betű- és számkódokkal jelölve, **8.2. táblázat**)

8.1. táblázat

A Citadella területén térképezett várfalak (elhelyezkedésüket ld. *a 8.1. ábrán*)

Falszakasz jele	Épület oldala (csapadék ráhullás módja)	Fal iránya (merre néz)	Térképezett falszakasz
Fal 1	É-oldal (csapóesőtől védett)	KDK (110°)	13,3 m (107 m ²)
Fal 2	É-i oldal (csapóesőnek kitett)	ÉÉK (21°)	14,2 m (115 m ²)
Fal 3	D-i oldal (csapóesőtől védett)	DDNY (198°)	14,0 m (112 m ²)
Fal 4	D-i oldal (csapóesőtől védett)	KDK (104°)	13,5m (109 m ²)

8.2. táblázat

A Citadella területéről vett minták jele és leírása (Minta típusa: **VK**- világos/fehér mállási kérgek, **FK**- fekete mállási kérgek) (minták elhelyezkedését ld. a **8.1. ábrán**) (**H** = a mintavétel magassága)

Minta jele	Minta típusa	Minta leírása
С	VK	Fehér kéreg, H=1 m
C1	alapkőzet	Kéreg alatt, H=1 m
C2-4,	VK	Fehér fellevelesedett, H=2 m
C2-7	VK	2-3 mm vastag, kemény fellevelesedés, H=2 m
C2-9,	VK	Hólyagos, 1-1,5 mm vastag, H=2 m
C2-12,	VK	Világos-szürkés, 1 mm vastag, kemény fellevelesedő H=0,3 m
CI-2	alapkőzet	Már régen levált kéreg alól, H=0,3 m
CII-1,	VK	2-3 mm vastag leváló kéreg, H=1 m
CII-2	VK	Vékony (<1 mm) hólyagos kéreg, H=0,6 m
CII-6	VK	2 mm vastag leváló kéreg, H=0,8 m
CII-7	VK	Fehér vastag kéreg
CIII-1	VK	Fehér, kissé szürke, egyenetlen hólyagos, H=0,8 m
CIII-2	VK	2 mm vastag, kemény fehér kéreg, északi fal belső oldala, sarok, déli oldal H=1 m
CIII-3	VK	Laza, porszerű, leváló kéreg H=0,3 m
CIII-4	VK	Kemény levésett kéreg
CVII-1	VK	Fehér vastag kéreg mosott felszínű
CVIII-1	VK	Fehér leváló kéreg, 2-3 mm vastag
CVIII-3	VK	Fehér vastag kéreg mosott felszínű
CIX-1	VK	Vastag kemény kéreg 5-8 mm vastag felső oldala, H=0,6 m
CIX-1a	VK	Kéreg alsó oldala H=0,6 m
CIX-2	alapkőzet	Levésett anyag a kéreg alól H=0,5 m
CX-1	só	Fehér porszerű sókiválás és kéreg H=0,4 m
C5a	FK	Fekete kéreg teteje, 2-4 mm vastag, leveles leválású H=1,5 m
C5a/2	alapkőzet	Fekete kéreg világosabb, alsó rétege, H=1,5 m
C2-5	FK	Sík fehér kéreg felszíne, H=1,5 m
C2-6	FK	Gömbös, 2-4 mm vastag, egyenetlen fekete, nagyon kemény kéreg, déli oldal keleti beugró, H=2 m
C2-8	FK	Sík vékony fekete kéreg, 1-1,5 mm vastag, H=0,5 m
C2-10	FK	Gömbös, hólyagos sötét kéreg, <1 mm vastag, kemény, H=0,5 m
C2-11	FK	Gömbös, 1-3 mm vastag fekete, hólyagos H=2 m
CI-1	FK	Sík vékony fekete kéreg, 1mm, H=0,7 m
CII-3	FK	Gömbös fekete, nagyon egyenetlen, fugából, H=1,4 m
CII-4	FK	Gömbös fekete, kicsit egyenetlen, 1mm vastag kéreg, északi fal belső oldala, sarok, nyugati oldal H=1,2 m
CII-5	FK	Gömbös, nagyon vékony kéreg, feketés-szürke, H=1,2 m
CII-6	FK	Sík vékony 1-1,5 mm kéreg, H=1,0 m
CII-6a	alapkőzet	Levált sík vékony, 1-1,5 mm fekete kéreg alól, H=1,0 m
CVIII-2	FK	Gömbös fekete kéreg egy üregből, H=0,6 m
CVIII-4	FK	Sík vékony fekete kéreg egy fuga közeléből, H=0,8 m
CXI-1	FK	Gömbös, vastag fekete, egyenetlen, H=1 m
CXI-2	FK	Sík vékony fekete kéreg, H=1 m

8.2. Mállási formák

Az egyik leggyakoribb mállási jelenség a Citadella durva mészkövein a mállási kéreg kialakulása. A **mállási kérgeket** színük és alakjuk (morfológiájuk) alapján lehet csoportosítani. A sötét színű kérgek közül a Citadellánál fekete sík kérget és fekete (szürke) gömbös mállási kérget azonosítani lehetett. A sötét színű kérgek közül a több budapesti épületen is megfigyelhető porkérget itt nem találtuk meg. A világos kérgek közül a nemzetközi szakirodalom a fehér kérgeket egységesnek tekinti *(Fitzner et al. 1995, ICOMOS 2008)*, de itt el lehetetett különíteni a vékony sík kérget és a vastag fehér kérget.

Fekete vékony sík kéreg részben védett (esőtől és széltől) felületen alakulhat ki. A kéreg vastagsága néhány milliméter. A kéreg a felület alakját követi, nevezhetnénk felületkövető kéregnek is *(Fitzner et al. 1995)*. A kéreg leválásakor a kéreg alatti világos, fehéres sárga alapkőzet látszik *(8.2. ábra)*.

A **fekete gömbös kéreg**, amely szőlőfürt jellegű, néhány milliméteres fekete gömböcskékből áll, az esőtől védett falszakaszokon, párkányok, díszítőelemek alatt gyakori *(8.2. ábra)*. Vastagságában változó a milliméterestől egészen a centiméteres nagyságú, fürtökkel jellemezhető formákat is mutathat.

A világos kérgek közül a néhány milliméter **vékony sík fehér kéreg** a finom- és középszemű ooidos mészkövön található. Általában egyenletesen követi a kőelem felületét. A vékony fehér kéreg hajlamos a mechanikai mállásra (pl. felpikkelyeződésre, felhólyagosodásra, ld. később). A **vastag fehér kéreg** több milliméteres, de akár centiméteres vastagságot is elérő, kemény, cementált kéregtípus. Sok esetben a kéreg jelenléte kőzetblokkokon csak akkor észlelhető, amikor már megindul a kéreg leválása.

A **felületi elszíneződés** másik formája az, amikor a kőzet felületének színe azért változik meg, mert a kőzetben található ásványok (pl. vastartalmú) mállanak és elszínezik a kőfelületet. A másik, a Citadellánál inkább gyakori forma, nem a kőzet szövetével és ásványaival összefüggő színváltozás, hanem külső hatásra (pl. rézelemek vagy vasszegek korróziója), a kőzetre jutó színező anyagokkal függ össze.

A különböző elszíneződések és mállási kérgek mellett a **sókivirágzással** is találkozhatunk az épületen. A kőfelületen megjelenő fehér kis pamacsos sókristály csoportok inkább a felújított részeken láthatók, az "eredeti" falszakaszokon nem jellemzők. A kőfelületen megjelenő sók mellett a kőzet-felület alatti, úgynevezett rejtett sókivirágzás is előfordulhat. Ezt csak mintavételkor láthattuk, így nem szerepel a mállási térképeken.

A Citadella durva mészkövein a mechanikai mállási formák közül a **kérgek leválása** a leggyakoribb. A leválási formákat osztályozhatjuk a leváló kéreg vastagsága és a leválási forma morfológiája alapján *(8.2. ábra)*. Amikor a felületen található kéreg viszonylag vékony és mm-es felületenként válik le, akkor **fellevelesedésről** beszélünk. Mind a fekete, mind a fehér kéreg mutathat ilyen mechanikai mállási formát. Más esetben a kéreg nem egyben válik le, hanem apró hólyagocskákat alkot, ekkor a mállási formát **felhólyagosodásnak** nevezzük. A hólyagok általában 1-2 cm-nél kisebb átmérőjűek, és jellemző módon közepük kidomborodik. A mállás előrehaladtával a hólyagok közepe kieshet, "kidurran" és egy szabály-talan peremű üreget alkotnak. A további mállás során az egész hólyag leeshet, és körkörös foltban feltáródhat az alapkőzet.

A vastag kérgek (több milliméter kivételesen cm vastagságú) leginkább a fehér kéreg kenyérhéjszerű körkörös mállási formát mutathatnak. Ekkor a kéreg pereme gyakran felkunkorodik, elválik, míg a kéreg középső része a kőfelületen marad *(8.2. ábra)*. A **kéregleválás** szinte mindig a kőzettömb pereménél kezdődik, és onnan halad a kőzettömb középső része felé. A már levált kéreggel jellemezhető részen vagy újabb kéreg keletkezik (másodlagos kéreg), vagy a feltáródott kőzet leginkább az ooidos szövetű mészkő **szemcsekipergéses** mállást mutat. Ekkor az egyes karbonátos szemcsék homokszerűen kiperegnek, és a kipergő anyag felhalmozódik a fal aljánál *(8.2. ábra)*. Nagyon finomszemű kőzetváltozatnál kipergő, egészen porszerű anyagot is láthatunk, ekkor porlódásról beszélünk. A folyamat végső soron a kőfelület intenzív hátrálásához, a sarkok lekerekedéséhez vezethet *(8.2. ábra)*.

A **biológiai mállási formák** közül a magasabb rendű növényzet megtelepedése nem jellemző. Az alacsonyabb rendű növények közül a kőfelületen jelentkező, ún. epilitikus (felszíni) algabevonatot lehetett beazonosítani. A mintagyűjtés során találtunk a kőzetben növekedő (ún. endolitikus) algákat is. Zuzmók aránya minimális volt, térképezési méretarányban meg sem jeleníthető.

Az épület szerkezeti mozgása és a klimatikus hatások miatt, vagy a nem megfelelő javítás következtében (nem kompatibilis javító anyagok) **törések** és **repedések** alakultak ki. Viszonylag kevés repedés látható a falazaton. A szakszerűtlen javítás, a mállás, a hőingadozás, és szerkezeti mozgások következtében több helyen a fugák szétnyíltak és elmozdultak. A rossz fugázó-anyag választása miatt, ami az utólagos "javításoknál" feltűnő, a fuga több helyen kiesett vagy megrepedezett. Ez hozzájárul a kőzettömbök elmozdulásához, szétnyílásához. A javított felületeken több esetben a javítás kiesett vagy a betét mellett repedések jelentkeznek.

Az utólagos **emberi tevékenységre utaló nyomok** közül a legfeltűnőbb a kőcsere, amellyel részben a II. világháborús károkat, részben az 1956-os golyónyomokat javították ki. A kőcserénél szintén durva mészkövet használtak. A cserélt falazó elemek az eredeti kőelemekhez képest pozitív morfológiájúak, hiszen a mállás során az eredeti kőzetanyag relatív gyorsabban tönkremegy, mint az új még üde kőzet *(8.3. ábra)*. Másik gyakori javítási forma a portland cementes javítás. Ezzel golyónyomokat, vagy hiányzó, kisebb kőfelületeket pótoltak. Feltűnő jelenségek a falakon látható bevésések. Ezek többsége az 1940-es és az 1950-es évekből származik.

Fontos kiemelni, hogy egy adott kőelemen a **mállási formák kombinálódhatnak** is, azaz több forma egyszerre jelentkezik, ami térben és időben is változhat *(8.4. ábra)*. Meg lehetett különböztetni elsődleges, másodlagos, harmadlagos kérgeket is. A többgenerációs kérgek képződésének "előfeltétele" a kéreg leválás. A másodlagos kéreg akkor keletkezik, amikor az elsődleges kéreg leválik és alatta újabb kéreg alakul ki. A folyamat több cikluson át is tarthat, így többszörös, akár harmadlagos és helyenként negyedleges kéreg is kialakulhat.



8.2. ábra

A Citadella falán látható leggyakoribb mállás formák: a) fekete sík kéreg, b) fekete gömbös kéreg, c) vékony fehér kéreg, d) leváló vékony fehér kéreg, e) vastag, körkörösen leváló fehér sík kéreg, f) felpúposodó peremű vastag fehér kéreg, g) élek lekerekedése szemcsekipergés miatt, h) szemcsekipergés



8.3. ábra

A Citadella falán látható összetett mállási jelenségek: a) golyónyomokban kialakult fekete mállási kéreg, b) kőcsere mellett fekete mállási kéreg képződése és intenzívebbé váló kéregleválás, c) fehér mállási kéreggel borított, több helyen levált kéreggel jellemezhető, erősen pusztuló hátráló kőfelület és részleges kőcsere korábbi belövések helyén, d) többszörös mállási kéreg, képződés és leválás, e) szemcsekipergéses mállás miatti intenzív kőzetpusztulás



8.4. ábra A durva mészkövön kialakuló leggyakoribb mállási formák és ezek kombinációjával létrejövő összetett mállási formák

8.3. Térképezés, mállási formák gyakorisága, károsodás mértéke

A Citadella falszakaszain a korábban bemutatott durva mészkőtípusok közül az ooidos középszemű mészkő, és a durvaszemű, bioklasztos változat mutatható ki.

Az első kőzetváltozat az uralkodó részarányai: Fal 1 - 81%, Fal 2 - 97%, Fal 3 - 99%, Fal 4 - 95% (8.5. ábra).



8.5. ábra

A Citadella térképezett falain az egyes kőzettípusok előfordulási aránya a felület százalékában

A kőfelületek mállási jelenségeinek térképezésekor kapott eredmények közül példaként két, ellentétes kitettségű, fal térképének a részletét mutatom be. Az É-i csapóesőnek kitett fal (Fal 2) **(8.6.** *ábra***)** és a D-i falon D-re néző, közvetlen esőhatástól védettebb falszakasz (Fal 3) mállási térképének részletét **(8.7.** *ábra***)**.

A térképezés során a 7 mállási kategóriába sorolt **(8.3. táblázat)** falfelületeket is el lehetett különíteni (**8.6.** *ábra* **és 8.7.** *ábra* "c" részeit).

8.3. táblázat

A kőfelületek besorolása mállási osztályokra

				Kőfelület elvesztése				
	M/		1-25%	25%-50%	50%-75%	75%-100%		
	Mertek	Mertek		2	3	4		
	0,5 cm - 2,5c m (kis)	1	1	2	3	4		
A felületvesztés mélysége	2,5 cm - 5 cm (köz.)	2	2	3	4	5		
	> 5 cm (nagy)	3	3	4	5	6		

Mállási osztály

= Nincs kőfelületvesztés

= Kismértékű és igen kis mélységű kőfelületvesztés

= Kismértékű kőfelületvesztés közepes mélységgel vagy közepes mértékű kőfelületvesztés kis mélységgel

= Kiterjedt kőfelületvesztés, de kis mélységű vagy kis kiterjedésű, de nagy mélységű kőfelületvesztés

= Nagymértékű kőfelületvesztés közepes mélységgel vagy közepes mértékű kőfelületvesztés, de nagy mélységgel

= Nagyon nagymértékű kőfelületvesztés, de közepes mélységgel, vagy közepes mértékű kőfelületvesztés, nagy mélységgel

= Nagyon nagymértékű és igen nagy mélységű kőfelületvesztés



8.6. ábra A Citadella É-ra néző falának (Fal 2) elemzése: a) a fal fényképe, b) fénykép részletét (fehér keret a képen) bemutató mállási térkép, c) a vizsgált falszakasz mállási kategória szerinti térképe



8.7. ábra

A Citadella D-re néző falának (Fal 3) elemzése: **a**) a fal fényképe, **b**) fénykép részletét (fehér keret a képen) bemutató mállási térkép, **c**) a vizsgált falszakasz mállási kategória szerinti térképe

A mállási kéreg a leggyakoribb elváltozási forma **(8.8. ábra)**. Az É-ra néző falon (Fal 2) a falfelületnek több mint 64%-át borítja fehér mállási kéreg, míg a maradék kőfelületen fekete kérgeket (közel 20%) és kéreggel nem borított, de anyagvesztéssel jellemezhető hátráló felületeket (10%) találunk. A falnak mindössze 5%-a nem mutat mállásra utaló látható bélyegeket. A DDNY-ra néző falon (Fal 3) a fehér mállási kéreg aránya 58%, míg a fekete kéreg aránya 9%, míg az anyagvesztéssel jellemezhető hátráló mállott felületeket majdnem 33%-nyi falfelületre jellemzők.

A **mállási osztályok** szerinti besorolás alapján leginkább mállott a DDNY-ra néző fal volt (Fal 3, átlagos mállási osztály 2,41, **8.9.** *ábra*), míg a legkisebb átlagos mállási osztályba sorolást az ÉÉK-i irányba néző falnál találtunk (Fal 2, átlagos mállási osztály 1,69, **8.9.** *ábra*). A másik két részletesen térképezett falon az É-i oldalon található, KDK-re néző falon (Fal 1) 1,82, míg a D-i oldalon a KDK-re néző falszakaszon pedig 2,08-nak adódott az átlagos mállási osztály **(8.9.** *ábra***)**.

A mállási osztályok gyakorisága kőkiosztás soronként eltérést mutat az egyes falfelületeken **(8.10. ábra)**. A 10-12. sortól kezdve egy fokozatosan növekvő mállási osztályba sorolható néhány kőzetsor következik (általában 14-15. sorig). A leginkább tönkrement sorokat (5-ös és 6-os mállási osztály) a D-i oldal falainak alsó soraiban találjuk, de nem a legalsó sorban. Emellett szintén erős mállást mutat az É-i oldal szélvédettebb falának (Fal 1) 8. sor és afeletti része, egészen a 14. sorig **(8.10. ábra)**.

A **mállási formák gyakoriságát** ábrázolva feltűnik, hogy a D-i falakon (Fal 3 és Fal 4) az alsó sorokban a felületvesztéses mechanikai mállási formák gyakoriak *(8.11. ábra)*. A mállási kérgek közül a fehér kéreg dominál ezeken a falakon, de a fekete kéreg is megjelenik. Az É-i oldalon található falakon (Fal 1 és Fal 2) szintén a fehér kéreggel jellemezhető mállási formák uralkodnak, de meglepő módon a fekete kérgek aránya is jelentős. Ezeken a falszakaszokon jelentős anyagvesztéssel járó mállás nem jelentkezik, azaz a felületvesztés aránya jóval kisebb, mint a D-i falakon.



8.8. ábra

A Citadella É-ra (Fal 2) és D-re (Fal 3) néző falának összehasonlító mállási elemzése:
a) a falak elhelyezkedése, b) Fekete és fehér kérgek aránya, c) mállási osztályok gyakorisága,
d) a fekete és fehér kérgek aránya négy kőkiosztás soronként



8.9. ábra A Citadella falain az egyes mállási osztályok gyakorisága és a mállási osztályba sorolás átlaga



8.10. ábra

A Citadella falain az egyes mállási osztályok gyakorisága kőkiosztás soronként ábrázolva, pontok az átlagértéket, a vonalak a teljes tartományt jelzik

dc_194_11



8.11. ábra A Citadella falain az egyes mállási formák gyakorisága négy kőkiosztás soronként ábrázolva

8.4. Felületi fizikai tulajdonságok

A nyári hőmérsékletmérés alapján kitűnik, hogy a levegőhöz képest az É-i oldal falai (Fal 1 és Fal 2) a reggeli órákban sokkal melegebb, mint a déli órákban *(8.12.a. ábra)*. Ezzel szemben a D-i oldalon található falszakaszok közül a délre néző falon (Fal 3) a maximum kőfelület-hőmérséklet a déli órák körül mérhető. A D-i oldalon található K-re néző falon (Fal 4) az É-i falakkal megegyezően a legmagasabb hőmérsékletet a reggeli órákban lehet mérni. Az esti órákra, mire a nap már nem süti a falakat, a kőfelületek hőmérséklete beáll, és közel megegyezik a légkör hőmérsékletével (piros jelek a *8.12.b. ábrán*).



8.12.a. ábra A mállási formák felületi hőmérséklete a Citadella É-i falán a reggeli órákban, dél körül és este

A várakozásoknak megfelelően a fekete kérgek hőmérséklete magasabb, mint a fehér kérgeké. Ki kell emelni, hogy egy meleg nyári napon még az É-i falon is a 26°C-os léghőmérséklet mellett akár 20°C-kal nagyobb felületi hőmérséklet mérhető a fekete kérgeken már a reggeli, de napos órákban *(8.12.a. ábra)*. Nyáron a napi hőmérsékletkülönbség egy adott kőfelületen meghaladhatja a 25°C-ot is, de esetenként 30°C-ot is eléri. Az É-i oldalon található (Fal 1) és a D-i oldalon található (Fal 4), egyaránt K-re néző falat összevetve jól látszik, hogy a két falon az egyes mállási formák felületi hőmérséklete nagyon hasonlóan alakul a napszakokban.



8.12.b. ábra A mállási formák felületi hőmérséklete a Citadella D-i falán a reggeli órákban, dél körül és este

A kérgek közül a vékony fehér kéreg ereszti át legkevésbé a vizet. A vékony fekete kéreg szintén kis vízfelszívási képességgel rendelkezik (8.4. táblázat). A vastag fehér kéreg a vékony fehér kéreghez képest nagyobb vízfelszívást mutat (8.13. ábra). A levált és a még kéreggel borított felületek összehasonlításából látszik, hogy a kéregmentes részek "alapkőzete" nagy vízfelvevő képességű, míg az adott kőfelületen található kéreg relatív kis vízfelvételi képességet mutat (8.13. ábra és 8.14. ábra). A mállási kérgüket vesztett, szemcsekipergéses falfelületek, vízfelvétele nagyon nagy (8.4. táblázat).

8.4. táblázat

A mállási formák vízfelvétele

Mállási forma (falszakasz)	w-állandó (kg/m²/√h)
Vékony fekete kéreg (Fal 2)	88
Vékony fehér kéreg (Fal 2)	15
Vékony fehér kéreg (Fal 2)	29
Vastag fehér kéreg (Fal 3)	342
Vastag fehér kéreg (Fal 4)	1353
Vastag fehér kéreg (Fal 1)	518
Szemcsekipergés (levált kéreg alatt) (Fal 2)	19543
Szemcsekipergés (levált kéreg alatt) (Fal 2)	6654
Szemcsekipergés (levált kéreg alatt) (Fal 3)	41176
Cementálódott szemcsekipergés (Fal 3)	2305
Cementálódott szemcsekipergés (Fal 3)	1185



8.13. ábra A fehér mállási kérgek és a kérgek alatti alapkőzet vízfelvétele



8.14. ábra A fekete mállási kéreg és az alapkőzet vízfelvétele

A mállási formákon 5 és 22 közötti **Duroskop visszapattanási értéket** lehetett mérni, míg a **Schmidt kalapács visszapattanási értékek** minimuma 13, maximuma 36 volt *(8.15. ábra)*. Az adott mállási formára vonatkozóan minden esetben a Duroskop abszolút értékben kisebb visszapattanási értéket mutatott, mint a Schmidt kalapács *(8.15 ábra)*. A legnagyobb Schmidt kalapács visszapattanási értéket a vékony fehér kérgek mutatták, bár meglehetősen nagy szórás mellett, majd ezt követően a vastag fehér kérgek és a vékony fekete kérgek visszapattanási értékei következtek. A szemcsekipergéses felületek rendelkeztek a legkisebb Schmidt kalapács visszapattanási értékkel. A Duroskop mérések nem mutattak ennyire egyértelmű tendenciát. A vékony fehér mállási kérgek itt is a legnagyobb értéket adták. A vastag fehér mállási kéreg kisebb szórással, kisebb Duroskop visszapattanási értékete adott, mint a vékony fekete mállási kéreg.



8.15. ábra

A mállási formák Schmidt kalapács és Duroskop visszapattanási értékei (pontok: átlagértékek, vonalak: mért értékek intervalluma)

8.5. Mállási formák mikroszerkezete és ásványtani összetétele

A nagyon **vékony fehér kérgek** kalcitban dúsak, és viszonylag jelentős a gipsztartalmuk. A felhólyagosodott kérgek gipszben dúsabbak (35%) **(8.5. táblázat, 8.16. ábra)**. A járulékos ásványok közül a leggyakoribb a kvarc, de kevés földpát és illit is kimutatható. A 2-3 mm-es cementált fehér kérgek, a nagyon vékony kérgekhez képest kalcitdúsabbak (átlag 66%). A gipsz az ilyen típusú kérgekben csak a kéreg ásványainak kevesebb, mint negyedét adja (átlagosan 23%, **8.5. táblázat**).

8.5. táblázat

A Citadelláról gyűjtött fehér/világos kéreg és alapkőzet-minták, kalcit, gipsz, szerves szén tartalma

(röntgen-diffrakciós, derivatográfos és C/S módszeres, meghatározás, zárójelben a mintaszámok, n.m. – nem mért, * - mért maximum)

Fel	hér kérgek	Mintagyűjtés helye	Kalcit (m%)	Gipsz (m%)	Szerves C (m%)	Egyéb (m%)
		északi oldal, beugró sarokban, nyugatra néz (C2-9)	49	45	n.m.	6
Nagyon véko fehér kéreg,	ony	északi fal belső oldala, sarok nyugati oldala, kitett (CII-2)	67	29	n.m.	4
1 2 11111		északi fal belső oldala, sarok déli oldala, nagyon kitett (CIII-1)	60	32	n.m.	8
Vékony felpú 1-2 mm (3	posodó fehér kéreg, minta átlaga)		59	35	n.m.	6
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		északi fal belső oldala, sarok nyugati oldala, kitett (CII-1)	68	23	n.m.	9
Vékony cem	entált	keleti oldal, út mellett , nagyon kitett (C2-7)	65	22	n.m.	13
fehér kéreg, 2-3 mm		déli fal, belső oldal, sarok keleti oldala, kitett (CVIII-1)	66	27	n.m.	7
		északi fal belső oldala, sarok nyugati oldala, kitett (CII-6)	65	24	n.m.	11
		északi fal belső oldala, sarok déli oldala, nagyon kitett (CIII-2)	65	18	n.m.	17
Vékony ceme 2-3 mm (5 m	entált fehér kéreg, 1inta átlaga)		66	23	n.m.	11
Szürkésfehér vékony kéreg, 1 mm		északi oldal, beugró a sarokban, kitett (C2-12)	49	45	n.m.	6
	Kéreg felszíne	belső oldal, északi fal, délre néz, nagyon kitett (CIX-1)	83	3	n.m.	14
	Kéreg felszíne	mosott felszín, keletre néz, kitett (CVIII-3)	82	1	0,4	16,6
	Kéreg felszíne (2 minta átlaga)		83	2	0,4*	14,6
Vastag fehér	Kéreg alja	belső oldal, északi fal, délre néz, nagyon kitett (CIX-1a)	65	29	n.m.	6
5-8 mm	Kéreg alja	északi fal belső oldala, sarok nyugati oldala, kitett (CII-6)	60	27	0,4	13
	Kéreg alja	mosott, nyugatra néző belső oldal, kitett (CII-7)	64	21	0,5	14
	Kéreg alja (3 minta átlaga)		63	26	0,5*	10,5
	Alapkőzet	belső oldal, északi fal, délre néz (CIX-2)	82	7	n.m.	11
Leváló kéreg	Kéreg felszíne	keleti fal, kitett (C),	40	0,4	n.m.	59,6
	1,5 cm-rel a kéreg felülete alatt	keleti fal, kitett (C1)	85	0,1	n.m.	14,9
Már korábban levált kéreg alatti		nyugatra néz, belső oldal, bejárat, járda mellett (CI-2)	86	1,3	n.m.	12,7
feltárult alapl	kőzet	északkeletre néző, részben kitett (CVII-1)	82	1,4	0,4	16,2
Már korábban levált kérgek alatti alapkőzet (2 minta átlaga)			84	1,4	0,4*	14,2

Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat alapján visszaoldott kalcit és gipszkristályok együttes csoportja alkotja a kéreg felszínét **(8.17.** *ábra***)**. A kéreg külső felülete és a kéreg alsó felülete eltérő mikromorfológiájú és összetételű. A kéreg felszíne kalcitdús és apró gipszkristályok és gombafonalak jelenhetnek meg rajta **(8.17.** *ábra***)**. Ezzel szemben a kéreg alsó fele néhány mikrométer nagyságú gipszkristályokkal borított **(8.18.** *ábra***)**. A járulékos ásványokat itt kvarc és földpát képviseli.



8.16. ábra A fehér kérgek és az alattuk található alapkőzet gipsz, kalcit és egyéb kőzetalkotó tartalma (egyéb: kvarc, földpát, ritkán dolomit, agyagásványok és szerves szén)

A **vastag fehér kéreg** (cm-es vastagságú) felszíni zónájában uralkodik a kalcit (átlag 83%), míg a gipsz átlagos aránya viszonylag kicsi (2%)*(8.19. ábra)*. Ezzel szemben a kéreg alsó részén a gipsz relatív feldúsul (átlag 26%) és a kalcit aránya lecsökken *(8.5. táblázat)*.



8.17. ábra

Fehér cementált vékony kéreg felületén visszaoldott gipsz **(G)** és kalcit **(C)** mellett néhány dolomit **(D)** és nátrium-klorid **(H)** kristály látható (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)



8.18. ábra

Leváló vékony fehér kéreg külső felületén visszaoldott kalcit (C), amelyen nagyon kisméretű gipszkristályok (G) és szerves eredetű szálak (gombafonal, O) láthatók (a).

A kéreg alján apró méretű, de nagyon sűrű összenövésű gipszkristályok (G)

és nagyobb méretű pórusszegélyező kalcit (C) jelenik meg (b) (pásztázó elektronmikroszkópos felvételek)



8.19. ábra

Vastag fehér kéreg külső felületét visszaoldott kalcit (C) és gipsz együttese alkotja (G) (a). A kéreg belsejében nagyobb méretű gipszkristályok (G) töltik ki a pórusokat, a repedéseket, a kőzet alapanyagát alkotó kalcit (C) mellett (b) (pásztázó elektronmikroszkópos felvételek)

A vékony 1-2 mm-es **sík fekete kérgek** meghatározó alkotója a gipsz, hiszen aránya elérheti az 59%-ot, de minden vizsgált mintában 50% körüli vagy afeletti gipsztartalmat határoztunk meg **(8.6. táblázat)**. A kalcit minden esetben a gipsznél kisebb arányban jelenik meg (átlagosan 30%) **(8.20. ábra)**. A fekete sík kérgekben a szerves-szén tartalom elérheti a 0,8 tömeg %-ot **(8.6. táblázat)**. A járulékos ásványok helyenként a kéreg negyedét is adhatják, kvarc, földpát és illit volt kimutatható. A vastagabb fekete sík kérgek (2-4 mm) teteje általában gipszben szegényebb (átlag 34%), mint a kéreg alja **(8.6. táblázat)**. A vékonycsiszolatos elemzések alapján, a vékony fekete kéregben, a mikrites kalcit mellett kőzetliszt méretű kvarcszemcsék, opak és fekete szerves-szén dús komponensek is megjelennek **(8.21. ábra)**.

8.6. táblázat

A Citadelláról gyűjtött fekete kéreg és alapkőzet-minták, kalcit, gipsz, szerves szén tartalma röntgendiffrakciós, derivatográfos és C-S módszeres meghatározás (zárójelben a mintaszámok, ld. *8.2. táblázat*, n.m. – nem mért, * - mért maximum)

Fekete kérgek	Mintagyűjtés helye	Kalcit (m%)	Gipsz (m%)	Szerves C (m%)	Egyéb (m%)
	északra néző, erősen kitett, (CVIII-4)	20	52	0,7	27,3
Sík fekete vékony kéreg, részben kitett, 1-1,5 mm	belső oldal, északi fal, nyugatra néz, kitett (CII-6)	29	59	0,8	11,2
	1-1,5 mm északi oldal, nyugatra néz, beugró sarokban (C2-8)	30	55	n.m.	15
Sík fekete vékony kéreg, védett rész, 1-1,5 mm	északi oldal, bejárat (CI-1)	40	49	n.m.	11
Sík fekete vékony kéreg, (4 minta átlaga)		30	54	0,8*	15,2
Kéreg felszíne	déli oldal, keleti beugró (C2-6)	50	33	n.m.	17
Sík fekete Kéreg felszíne vastag	északi fal, nyugatra néz (C5)	56	34	n.m.	10
kéreg, Kéreg felszíne 2-4 mm (2 minta átlaga)		53	34	n.m.	13
Kéreg alja	északi fal, nyugatra néz (C5a)	82	6	n.m.	12
Gömbös fekete vékony kéreg, <1 mm	északi oldal, beugró, sarokban, keletre néz (C2-10)	48	40	n.m.	12
	belső oldal, északi fal, nyugatra néz, félig kitett (CII-10)	21	69	1,2	8,8
Gömbös fekete vastag kéreg 5-10 mm	belső oldal, út mellett, északi fal (XI-1)	11	63	n.m.	26
	északi oldal, bejárat mellől, védett (CXI-2)	24	52	2,2	21,8
Gömbös fekete vastag kéreg (3 minta átlaga)		18	62	2,2*	15,8
Sík fekete vékony kéreg, védett rész, 1-1,5 mm	belső oldal, északi fal, félig kitett, nyugatra néz (CII-3)	14	73	1,4	13
Fekete gömbös bekérgezés, üregből	déli fal, belső oldal, sarok keleti oldala, kitett (CVIII-2)	30	65	n.m.	5

dc_194_11



8.20. ábra A fekete kérgek gipsz, kalcit és egyéb kőzetalkotó tartalma (egyéb: kvarc, földpát, ritkán dolomit, agyagásványok és szerves szén)



8.21. ábra

Felületkövető vékony fekete kéreg a kép jobb oldalán láthatóan egy repedés mentén benyúlik az alapkőzetbe. Tűs gipszkristályok csak a kéreg felületén láthatók (polarizációs mikroszkópos felvétele)

A sík fekete kéreg felületeken a kéregbe beépülve szilícium-dús pernyéket, kisméretű kvarckristályokat és szerves eredetű szemcséket is láthatunk *(8.22. ábra)*. Amikor a fekete sík kéreg mechanikai mállása megkezdődik, akkor gyakran felhólyagosodik a felülete. Az ilyen felületeken a szálas-tűs gipszkristályok is megjelennek *(8.23. ábra)*.



8.22. ábra

Sík fekete kéreg egyenetlen felületen kalcit- (C) és gipszkristályok (G) együttese mellett ülepedő porból származó szögletes apró kvarcszemcsék (Q) és antropogén eredetű szilícium-dús pernye (F), valamint nyomokban nátrium-klorid (H) (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)



8.23. ábra Felhólyagosodó, sík fekete kéreg felületén rostos gipsz **(G)**, a kéreg alatti egyenetlen felületen pedig kalcitkristályok **(C)** (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)

A vastag **gömbös fekete kéregnek** van az összes mállási forma közül, a legnagyobb gipsztartalma (elérheti a 73%-ot is) *(8.6. táblázat)*. Az ilyen minták kvarctartalma is jelentős (elérheti a 20%-ot is, de átlagosan is 10%-ot meghaladó). A kéreg vékonycsiszolataiban látható, hogy mikrites kalcit, nagyon apró kvarc, szervesanyag-dús és opak szemcsék együttese alkotja a kéreg anyagát *(8.24. ábra)*. A kéreg felületét egymásba növő gipszkristályok alkotják, míg a kéreg alján nagyméretű gipszkristályokat találhatunk *(8.25. ábra)*. A rozetta formájú gipszkristályok között egyéb ásványszemcsék (kvarc, földpátok) és kristály aggregátumok is megjelennek *(8.26. ábra)*. A gömbös fekete kérgek mindegyikében a szerves szén aránya meghaladta az 1%-ot.



8.24. ábra

Vékony fekete gömbös kéregben kőzetliszt méretű kvarcszemcsék, opakásványok és szervesanyag-dús összetevők. A kéregben csak nagyon kevés a mikro-repedés (polarizációs mikroszkópos felvétel)



8.25. ábra

Gömbös fekete kéreg: a) külső felületén nagyméretű, egymásba fogazódó gipszkristályok (G) és kisebb méretű kalcit (C) kristályok b) a kéreg belsejében hatalmas méretű mikrorepedések tagolt gipszkristályok (G) (b) (pásztázó elektronmikroszkópos felvételek)



8.26. ábra

Gömbös fekete kéreg felületén rozetta formájú gipsz kristálycsoportok köztük egy-egy egyéb ásványszemcse (itt földpát) és gipsz-kalcit alkotta kisebb kristály aggregátumok (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)

A kérgek alatti **alapkőzetben** kimutatható a gipsz jelenléte. Amíg a kéreg jelen van, addig a gipsztartalom magasabb (vastag fehér kéreg alatt 7%), de ha a kéreg már leválik, és a kőfelület feltárul, akkor idővel a gipsz aránya lecsökken (1,3%-1,4%, **8.5.** *táblázat*). Vékonycsiszolatokban látható, hogy a gipsz behatol az alapkőzetbe, és a vékony repedésekben kristályosodik ki, szétrepesztve a kőzetet (**8.27.** *ábra*).



8.27. ábra

Gipszkristályok a pórusfalakon és a zegzugos, a kőzet szövetét átszelő és a mikroonkoidokat is átvágó repedéshálózatban (nyíl) a gömbös fekete kéreg alatt (kék műgyantával festett pórusok, vékonycsiszolati kép)

Az alapkőzet, amennyiben friss törési felületen vagy frissen levált kéreg alatti részét vizsgáljuk, idiomorf kalcit kristályokból áll, de a régebben kérgüket vesztett felületen visszaoldott kristályokat találunk **(8.28. ábra)**.



8.28. ábra

Frissen eltávolított kéreg alatti kőfelületen idiomorf kalcit kristályok **(a)**, és a hosszabb ideje kitett és kéreg nélkül maradt felületen visszaoldott, legömbölyített felületű kalcit kristályok láthatók **(b)** (pásztázó elektronmikroszkópos felvételek)

8.6. Mállás sebessége

A **fotódokumentációk** alapján a Citadella fekete mállási kérge néhány éven belül több 10 cm²-nyi felületről pusztulhat le, amely közel két évtized alatt akár 2 cm-es mélységű lepusztulást is eredményez **(8.29. ábra)**.

A **bevésési nyomok** alapján a felületek elfeketedésének sebességére következtethetünk. Az 1995-ös helyszíni megfigyeléseim szerint az alig több mint 39 éve bevésett felületek (1956-os évszám orosz vésés nyom) már teljesen elfeketedtek. (1961-os évszám vésés nyoma **8.30.***ábra*).

A **kőzetpusztulás mértékét** a bevésések mélysége alapján csak becsülni lehet. Az látható, hogy a belső falon (NYÉNY-ra néz) egy vésés nyom van, amely 1941-et mutat. A vésés nyom mélysége 1,2 cm. Az eredeti vésés mélysége nem ismert, de feltételezve, hogy 2 mm volt, a felszín hátrálása nagyjából 1 cm / 50 évnek adódik, azaz 0,2 mm/év lenne. Ez valószínűleg túlbecslés, mert ha kétszeres (4 mm-es) kezdeti bevéséssel számolunk, akkor 0,16 mm/év jön ki.



8.29. ábra A Citadella egy adott védett falának (kapubejáró) 18 éves mállása. A bekarikázott zónák jelzik a fekete kéreg leválását és a világos alapkőzet előbukkanását

A keleti falnál, a szemcsekipergés miatt hátráló falszakaszokon, van olyan is, amely mára 8 cm-t is lepusztult. Ezt és az épület több mint 150 éves korát figyelembe véve 0,5 mm/év pusztulást jelent.



8.30. ábra
A Citadella védett fala (kapubejáró) feketedési folyamatának becslése:
a) bevésés az 1956-os évből (orosz felirat), (fotó: 1995), b) 1961-es bevésés is teljesen fekete (fotó: 2005)

8.7. Értékelés

A nemzetközi megfigyelésekkel összhangban (Amoroso és Fassina 1983, Camuffo 1995) a csapadék által mosott falakon fehér felületek alakultak ki. A mészkövek széltől/csapadéktól védett felületén leggyakrabban fekete mállási kérgek jelennek meg (Dolske 1995, Maravelaki-Kalaitzaki és Biscontin 1999). Meglepő módon a Citadella védett falszakaszain nem túl gyakoriak ezek a formák. Még a D-i, a csapóesőtől közvetlenül védett falakon is, csak nagyon kis százalékban találhatók a fekete mállási kérgek (**8.8. ábra**). Ez arra utalhat, hogy a Citadella, kiemelt helyzetéből következően, nagyon szeles, így a fekete kéregképződéshez szükséges ülepedő por (Amoroso és Fassina 1983, Del Monte et al. 1981, Maravelaki-Kalaitzaki 2005) kőfelületre jutásának és ott maradásának kisebb az esélye, mint a belvárosi, szélvédett épületeknél. Ezzel szemben az anyagvesztéssel járó mechanikai mállási formák a belvároshoz képest nagy százalékban jelennek meg a kőfelületen és a D-i védett falakon ezek a kőfelületek harmadára jellemzőek.

Az egyes falszakaszokon égtájak szerint nem mutatkozott eltérés a Schmidt kalapács és a Duroskop visszapattanási értékek között. A mállási kérgek nagyobb visszapattanási értékkel rendelkeznek, mint a kérgüket vesztett falszakaszok (8.15 ábra). A kéregleválást követő szemcsekipergés jelentős felületi szilárdságcsökkenéssel jár. Ahol a szemcsekipergéses részt másodlagos cementáció stabilizálta, ott mindkét módszerrel nagyobb visszapattanási értékeket lehetett mérni (8.15. ábra). A másodlagos kérgek kisebb visszapattanási értéket mutatnak, mint az elsődleges kérgek, ezért ezekkel a roncsolásmentes vizsgálatokkal el lehet különíteni az ilyen kérgeket az elsődleges kérgektől. A sóskúti bányából származó üde mintákhoz képest, a mállásnak kitett falak kőelemei, általában kisebb visszapattanási értéket adnak. Ez alól a fehér mállási kérgek kivételt képezhetnek (8.15. ábra).

A mállási kéreg képződése és az ehhez kapcsolható kőfelület-károsodást sok tényező együttese befolyásolja (*Camuffo et al. 1983, Del Monte et al. 2001, Charola és Ware 2002, Fassina et al. 2002).* A gipszképződés és a kalcitkiválás mind a kőzet felületén, mind a kőfelület alatt végbemehet (*Lefévre és Ausset 2002*). A kiválás helye függ a kőanyag tulajdonságaitól (*Amoroso és Fassina 1983*), a kitettség, a lokális klíma és a légszennyeződés mértékétől (*Charola és Ware 2002, Fassina et al. 2002, Sanjurjo Sánchez et al. 2009*).

A mállási kéreg képződését ezért a gipszképződés/oldódás a kalcitképződés/oldódás folyamatai szabályozzák (Moropoulou et al. 2001). A gipszképződéshez SO_x szükséges (Amoroso és Fassina 1983), ami a budapesti légkörben korábban meglehetősen magas koncentrációban volt jelen (5. fejezet). A kén egyéb forrásaként még a gépjármű abroncsok kopása során keletkező kén-tartalmú részecskék is szóba jöhetnek (Salma et al. 2005). A korábbi kutatásokból (Camuffo et al. 1983) az is ismert, hogy a mészkő oldódása megfelelő mennyiségű Ca-ot biztosít a gipszképződéshez. Schiavon (1992) szerint a gipszképződés kalcithelyettesítődéssel is végbemehet úgy, hogy az oldat párolgás hatására túltelítetté válik. Általában a gipszképződés megelőzi a kalcit kiválását, de ez nagymér-tékben függ az oldat összetételétől és a külső körülményektől (Fassina et al. 2002).

A falak orientációja alapján nem, de a kéregtípus alapján eltérés mutatkozik a mállási kérgek ásványos összetételében. A fehér kérgek képződése eltér a fekete kérgek képződésétől, amelyre az eltérő ásványtani összetételük (**8.5.** táblázat és **8.6.** táblázat) és különböző mikromorfológiájuk is utal.

A vastag fehér kéreg alsó részének a kéreg felületéhez képest több mint tízszerese gipsz tartalma azt jelzi, hogy amennyiben a felületen gipsz képződik, az részben visszaoldódhat. A fehér kérgek felületén látható kissé visszaoldott kristályok jelzik ezt az oldódási folyamatot **(8.18.** *ábra***)**. A csapadékvíz a felület oldódásával is Ca-dúsabbá válik, és a mikrorepedéseken át a fehér kéreg alá beszivárogva a porózus zóna felső részében a szulfát tartalmának köszönhetően gipszképződést eredményez.

Amikor ezek a folyamatok végbemennek, egy porozitás-csökkenést tapasztalhatunk a kéregzónában. Ezt tükrözi a kérgek lecsökkent mértékű vízfelvételi adatai is **(8.4. táblázat, 8.13. ábra és 8.14. ábra)**. Ez a porozitás-csökkenés a kéregzónára jellemző, a kéreg alatt inkább porozitás-növekedés lép fel, amit a kéreg alatti alapkőzet magas vízfelvétele is jelez. Ez a folyamat erősen lelassul, amikor a kéreg vízáteresztő képessége lecsökken. A gipsz tehát leginkább a kéreg alsóbb zónáiban halmozódik fel.

A Citadella mállási kérgeinek ásványtani elemzéséből az is kitűnt, hogy a fekete kérgekben a gipsz a felszínen vagy a felszín közelében halmozódik fel **(8.20.** *ábra***)**, szemben a világos kérgekkel, ahol a kéreg alsó részében lehet a legnagyobb gipszkoncentrációt mérni **(8.16.** *ábra***)**. Ez is azt mutatja, hogy a két kéregváltozat képződése eltérő módon zajlik. A fekete mállási kérgeknél a kőfelületen képződő gipsz nem oldódik vissza, és oldott formában nem távozik a kőfelületről. A fekete kérgek felületén található gipszkristályok többsége idiomorf **(8.25.** *ábra***)**, és sok esetben még tűs megjelenést is mutat **(8.26.** *ábra***)**.

A fekete kérgek képződése során a gipszképződéssel egy időben a légkörből származó részecskék is leülepednek a kőfelületre (*Amoroso és Fassina 1983*). Ezt az is tükrözi, hogy kvarcszemcsék és szálló pernyerészecskék is megjelennek a kéregben és a kéreg felületén (**8.22. ábra**). A védett felületeken a szélfújta részecskék aránya elérheti a 18%-ot is (**8.20. ábra**). Más országok nagyvárosaiban is hasonló összetételű fekete kérgeket sikerült azonosítani, így Spanyolországban (*Rodriguez-Navarro és Sebastian 1996*), Olaszországban (*Fassina et al. 2002, Sabbioni 2003, Bonazza et al. 2004*), Franciaországban (*Vallet et al. 2006*) vagy Nagy-Britanniában is (*Bonazza et al. 2007a*).

A fekete kérgek 1% körüli vagy azt meghaladó szerves szén tartalma minden mintára jellemző (8.6. táblázat). Azt már korábban is kimutatták (Ausset et al. 1999, Ghedini et al. 2000, Bonazza et al. 2005), hogy a kérgek fekete színe a szerves szénnek köszönhető. A szerves szén légköri eredetű, hiszen a bányából származó mészkőmintákban jelenlétét nem lehetett kimutatni. A termoanalítikai vizsgálatok (DTA-DTG) azt mutatták, hogy a mintákban megjelenő szerves szén összefüggésbe hozható a dízel járművekben zajló égési folyamatokkal (Riontino et al. 1998, Ghedini et al. 2000), azt jelezve, hogy a szerves szén egy része korom eredetű lehetett, amely a dízel üzemű tehergépjárművek, buszok és autók kipufogóiból származhatott.

A gömbös fekete kérgek magasabb szerves szén tartalma arra utal, hogy a kéreg egyenetlen felületén a légkörből származó részecskék jobban megtapadhatnak, az üregekbe beülnek. A nagyobb felület ugyanakkor kedvez a szálló por ülepedésének is, amit a vastag gömbös fekete kérgek magas "egyéb ásvány" tartalma is alátámaszt **(8.20. ábra)**. A magas szerves széntartalom és a szálló pernyerészecskék katalitikus hatással vannak a gipszképződésre *(Rodriguez-Navarro és Sebastian 1996, Del Monte és Rossi 1997, Primerano et al. 2000, Kontozova-Deutsch et al. 2011)*.

A szerves szén részecskék nagy reakció-felülettel rendelkeznek (Van Grieken et al. 2000). Az ülepedő porban található S, V, Ni és Fe katalitikus hatását is már igazolták (Ausset et al. 1999). A kőzet felületén keletkező gipszkristályok megkötik a szálló pernye részecskéket. Ennek és a kedvező mikroklimatikus környezetnek (magasabb pára- és nedvességtartalom) is tulajdonítható, hogy a vastag gömbös fekete kérgeknek nagyon magas a gipsztartalma (8.20. ábra). A gipszképződést az is elősegíti, hogy a kéreg felülete nagyobb és rendelkezésre áll szabad tér, amely így nagyméretű gipszkristályok növekedésére ad módot (8.25. ábra).

A kérgek leválását összefüggésbe lehet hozni a gipszkristályosodással, amelynek kristály-növekedési nyomása 29 MPa-t is meghaladó, nagyobb, mint a kőzet nyomó- és húzószilárdsága (7.3. táblázat és 7.4. táblázat). A jégkristályosodást és a hőtágulást sem lehet kizárni a kéregleválásban. Ez utóbbival a karbonátoknál azért is kell számolni, mert a kalcit "c" tengelyével párhuzamosan +25,1*10⁻⁶ (K⁻¹), míg a "c" tengelyére merőlegesen negatív -5,6*10⁻⁶ (K⁻¹) lineáris hőtágulást mutat, azaz összehúzódik (*Winkler 1997*). A jégkristályosodás szerepe a Citadellánál jelentős, mert kiemelt helyen fekszik, és a porózus durva mészkő kapilláris úton vizet vesz fel (7.2. táblázat), s az évi több mint 70 fagyási-olvadási ciklus (ld. korábban) kedvez a pórusokban található víz megfagyásának. A póruseloszlási vizsgálatok azt mutatták, hogy a durva mészkőben a fagyhatásra érzékenyebb kisméretű pórusok aránya magas (7.2. ábra, 7.3. ábra és 7.4. ábra). Az időállósági vizsgálatok közül a fagyasztásos kísérletek is a kőzet fagyérzékenységére utalnak (7.6. ábra). A kőfelületek napi hőingadozása, a méréseink szerint, jóval nagyobb amplitúdót mutat, mint a légköri hőmérséklet változása (8.12.a. ábra és 8.12.b. ábra), azaz ezzel a hatással is számolni kell a kéregleválások okainak elemzésekor.

Az alacsonyabban fekvő tömbök a talaj közeléből vizet vesznek fel. Ez a víz a pórusokba jutva egyrészt segít a gipszképződést, másrészt a vízzel telített kőzeteket a fagyhatás jobban károsítja. Ez azzal is igazolható, hogy a Citadellánál az alsó sorokban található kőzetelemek jobban mállottak, magasabb mállási kategóriába sorolhatók, mint a magasabb kőkiosztási sorokba tartozók **(8.9. ábra)**. A mikroklíma szerepét a kőzetmállásban az mutatja, hogy az északi oldalon található falak kisebb mértékben mállottak, mint a déli falak **(8.8. ábra)**. Ennek magyarázata, hogy a déli napsütötte oldalon a kőzet a hólevet felszívja, ami az éjszaka a pórusokban megfagy, míg az É-i oldalon a fagypont átlépések száma kevesebb. Az É-i fal csapadék-kitettsége csökkenti a légszennyező anyagok kőfelületen való "megülésének" lehetőségét, viszont kedvez a fehér kéreg képződésének **(8.8. ábra, 8.11. ábra)**.

Londoni épületek mészkövein 0,045 mm/év – 0,025 mm/év (*Trudgill et al. 2001*), míg márványokon 0,03 mm/év mállási sebességet mértek (*Meierding 1993*). Brimblecombe (*2011*) szerint a nemzetközi mérési adatok 0,01 és 0,05 mm/év közötti átlagot adnak. A Citadellánál ennél kb. egy nagyságrenddel gyorsabb kőzetpusztulás is kimutatható (*8.29. ábra*). Ennek magyarázata a durva mészkő eltérő szövete, a máshol vizsgált kőzeteknél nagyobb porozitása, a viszonylag kisebb mértékű cementációja és a fokozott fagyhatás is. A kőzetpusztulás mértéke nem egyenletes és nem folyamatos, hanem szakaszos, amelyet már a korábbi kutatások is kimutattak (*Smith et al. 2002*).

A Citadella durva mészköve az angliai Monks Park mészkőhöz (Great Oolite) (*Bell 1993*) és az Oxfordban használt porózus mészkövekhez is hasonlít (*Viles 1993*), de a térfogatsűrűsége, szilárdsága kisebb és porózusabb. A hazai durva mészkő a Franciaországban igen elterjedt porózus mészkövekhez is hasonlít, porozitása, pl. "Tuffeau" mészkőhöz (*Beck et al. 2003, Van T et al. 2007*), szövetükben a hasonlóan magas porozitású (30-40%) ooidos Savonniére mészkőhöz (*Fronteau et al. 2010*) hasonló. Feltételezhetjük, hogy a hasonló kőzetváltozaton hasonló mállási formák alakulnak ki, ha hasonló légszennyezettségnek vannak kitéve. Ha összehasonlítjuk a Citadellánál észlelt és az Oxfordból leírt mállási formákat (*Viles 1993, Thornbush és Viles 2004, 2008*), akkor az kitűnik, hogy a fehér mállási kéreg sokkal gyakoribb Budapesten, mint Oxfordban. A franciaországi (Párizsi-medence és térsége) műemlékeknél, ahol ezek a porózus kőzetek előfordulnak, a fehér mállási kérgek előfordulását több helyen említik (*Rozenbaum et al. 2008, Fronteau et al. 2010*).

A Velencében található Istriai (*Maravelaki-Kalaitzaki és Biscontin 1999, Fassina et al. 2002*), vagy a francia Euville cementált mészkövekkel (*Fronteau et al. 2010*), valamint a márvánnyal szemben (*Moropoulou et al. 1998*) a durva mészkőnél a gipszképződés nemcsak a kéregre korlátozódik, hanem a felszín alatt a kőzet pórusaiban is megjelennek a gipsz kristályok (**8.27.** *ábra*), amit a kéreg alatti alapkőzet gipsztartalma is mutat (**8.5. táblázat**).

Ásványtani vizsgálatok azt bizonyították, hogy más helyszínekről kimutatott, a kőzetmállást előidéző sók (pl. NaCl Velencében, *Amoroso és Fassina 1983*, vagy tenardit Belgiumban *Thomachot-Schneider et al. 2011*, stb.) a Citadella durva mészköveinek tönkremeneteléhez nem járulnak hozzá olyan jelentős mértékben, mint a gipsz. Mindazonáltal az egyéb sók hatását (pl. téli útsózás) sem szabad teljesen figyelmen kívül hagyni. Ezzel kapcsolatban Smith és munkatársai (*Smith et al. 2005*) belfasti példák alapján arra mutattak rá, hogy a fagyás-olvadás hatása sokkal gyorsabb mállást eredményez azoknál a kőzeteknél, amelyeket már előzőleg már sóhatás ért.

Összefoglalva, döntően a kéreg vastagsága és vízáteresztő képessége a főbb tényezők, amelyek megszabják, hogy a kéregleválásban a gipszkristályosodás, a jég vagy a kőzet hőmérséklet hatására bekövetkező térfogat változása játssza a fő szerepet. A kontinentális klímaövhöz tartozó városi területeken, mint Budapest, ahol a légszennyeződés jelentős, és tengeri sók jelenlétével nem kell számolni, elsősorban a légszennyezettség mértékétől és a kitettségtől (csapadék, szél stb.) függ a mállási kéreg képződése és leválása.

8.8. Következtetések

A Citadella esetén a fekete és a fehér mállási kérgek a leggyakoribb mállási jelenségek, de az épület kitettsége miatt a fehér kérgek összességében jóval nagyobb falfelületet foglalnak el, mint a fekete kérgek.

A mállási jelenségek gyakorisága eltér a csapadéknak közvetlenül kitett É-i oldalon és csapóesőtől védett D-i oldalon. A szélnek kitett falakon a fehér mállási kéreg mellett fekete mállási kéreg is megjelenik. A D-i ráeső csapadéktól közvetlenül védett falon a fekete mállási kérgek aránya kicsi, viszont az anyagvesztéssel járó mechanikai mállási formák a falfelület közel harmadára jellemzők. Ennek oka, hogy a Citadella erősen kiemelt szeles részen található, így igazán védett külső falszakaszai, ahol az ülepedő por megtelepedhet, nem alakultak ki.

A legtöbb falszakaszon az alsó kőzetsorok nagyobb mértékű mállást mutatnak, mint a magasabban fekvők. Ennek oka valószínűleg az, hogy az alsó sarokban a kőzetek kapillárisan felszívják a vizet, a fagyhatásnak, és a hőingadozásnak jobban ki vannak téve, ezért a kőfelület-vesztéses mállás lesz gyakoribb.

A mechanikai mállásért felelős sók közül a gipsz az, amelyik leginkább hozzájárul a kéregképződéshez és leváláshoz, valamint a szemcsekipergéses málláshoz. Minden kéregtípusban, sőt még a kéreg alatti alapkőzetben is megjelenik a gipsz.

A fehér mállási kérgek kőzet felőli, alsó oldalán, nagyobb arányban van jelen gipsz, mint a kéreg felületén. A fekete mállási kérgeknél ellentétes trend figyelhető meg, a felületén a nagyobb a mállási kérgek alján a kisebb gipszkoncentráció mérhető.

A mállási kérgeken belül a gipszkristályok morfológiája is eltérő: tűs-, lándzsa-, rozetta-formájú és nagy egymásba fogazódó tömeges megjelenésű gipszkristályok is feltűnnek. Az utóbbi inkább a kéreg aljára jellemző.

Általánosan igaz, hogy a fekete mállási kérgek nagyobb gipsztartalmúak, mint a világosak. A vastag gömbös fekete mállási kéregben nagy mennyiségű gipsz mutatható ki, mert a reakciófelület relatív nagyobb, az érdes felszín az ülepedő por megkötésében segít, valamint relatív párásabb mikrokörnyezetet biztosít.

A fekete mállási kérgek szerves széntartalma több mint kétszerese a fehér mállási kérgek szerves széntartalmának.

A mállási kéregképződés a durva mészkő felületi zónájában póruselzáródásához vezet, amellyel párhuzamosan a kéreg alatti zónában megnő a mészkő porozitása. Ez a porozitás és cementáció-különbség egyrészt vízáteresztő képességbeli, másrészt mechanikai tulajdonságbeli (Schmidt kalapács és Duroskop visszapattanási érték) különbséget okoz, amelyek elősegítik a kéreg leválását.

A mállási kérgek mechanikai leválása három fő tényezővel van összefüggésben: a) a sókristályosodással (gipszkristályok), b) olvadási-fagyási ciklusok során kialakuló jégkristályok hatásával, c) hőtágulással.

9. Durva mészkő mállása az Országház példáján bemutatva

9.1. Vizsgált falszakaszok, minták

Az Országház nyugati, Dunára néző, felállványozott homlokzatát vizsgáltuk. Engedélyt kaptunk a még a homlokzatba beépített, de kicserélésre váró kőzetek fúrásos mintavételezésére is. Az állványzatról az É-i és D-i kőtorony közötti szakaszon az alsó rakpart felett 34-38 m magasságban, magfúrásos mintavétellel összesen 25 kőzettömbből *(9.1. ábra)* 70 db mintát fúrtunk *(9.2. ábra, 9.1. táblázat)*. Egy adott tömbből több mintát is vettünk, mert a mállási kéreget és a már levált kéreggel jellemezhető felületet is megfúrtuk. Az épület nyugati homlokzatának más pontjairól is gyűjtöttünk kisméretű mintákat.



9.1. ábra Mintavételi helyek (1-25) és vizsgált faszakasz az Országház Ny-i homlokzatán (fénykép már az állvány lebontása utáni felújított állapotot mutatja, a rajz a bekeretezett részt ábrázolja)



9.2. ábra Két fúrómag minta (3B és 4B jelű) az Országház Ny-i homlokzatáról

9.1. táblázat

Az Országház homlokzatáról vett fúrásminták megnevezése, jele és leírása kőzettípusok szerint csoportosítva (minták pontos helyét ld. *9.1. ábra*)

Furat jele	Fúrómagok	Litológia	Mállási forma	Mállottság
1	А, В	durvaszemű	Vékony fehér mállási kéreg	kissé
2	А, В, С	középszemű	Többszörösen fellevelesedő vékony fehér kéreg	erősen
3	А, В	középszemű	Vékony fekete sík kéreg, alatta cementált zóna	közepesen
4	А, В	középszemű	Vékony fekete sík kéreg, alatta cementált zóna	közepesen
6	А, В	középszemű	Vékony fekete sík kéreg, alatta cementált zóna (A) Levált kéreg alatti világos zóna (B)	közepesen
9	А	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg, szélein leválóban	közepesen
10	А	középszemű	Levált vastag fehér mállási kéreg alatti másodlagos fehér vékony kéreg (ua. a tömbön, mint a 9-es pont)	közepesen
11	А	középszemű	Vékony fehér mállási kéreg, ép	kissé
12	А, В	középszemű	Vékony másodlagos fehér (kissé szürke) sík kéreg	közepesen
13	А, В	középszemű	Fehér, többszörösen fellevelesedő kéreg	erősen
15	А, В	középszemű	Levált fehér kéreg alól	erősen
16	A, B, C, D, E	középszemű	Vastag fehér kéreg (A, B, C, D) Vékony feketésszürke másodlagos kéreg (E)	közepesen (A-D) erősen (E)
17	А, В	középszemű	Levált fehér kéreg alatti másodlagos kéreg	erősen
18	А, В	középszemű	Cementálódott másodlagos vékony fehér kéreg	erősen
19	А, В	középszemű	Fellevelesedő kéreg (szürkés)- leváló	erősen
21	А, В, С	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg	kissé (B, C) közepesen (A)
22	А, В, С	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg	kissé (B, C) közepesen (A)
23	А, В	középszemű	Vékony fehér mállási kéreg	közepesen
24	A, B, C, D, E	középszemű	Felhólyagosodó vékony szürkés kéreg (A, B, C), vékony fehér kéreg (D,E)	erősen (A-C) közepesen (D, E)
25	А, В	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg	kissé
5	А, В	finomszemű	Vékony fehér mállási kéreg, helyenként vékony szürkés sík kéregbevonattal	kissé
14	А, В	finomszemű	Vastag fehér mállási kéreg, helyenként vékony szürkés bevonattal	közepesen
7	А	édesvízi mészkő	Visszaoldott karsztos felület	közepesen
8	А	édesvízi mészkő	Vékony fekete sík mállási kéreg	közepesen
9.2. Mállási formák

Az Országház durva mészkövein észlelt mállási jelenségek megegyeztek a Citadellánál leírtakkal, ezért itt külön nem térek ki ezek jellemzésére. A fő különbség, hogy az Országháznál a mechanikai mállási formák közül a szemcsekipergéses mállás a beállványozott részeken nem jelentkezett. Az emberi tevékenység nyomai sem voltak jelentősek (pl. bevésések nincsenek), hiszen a minták magasról, állványról származtak. A mintázott kőzettömbök egy részén több mállási jelenség is megjelent. A leggyakoribb mállási forma a mállási kéreg volt. Uralkodóan világos kérgeket találtunk, amelyek közül a vékony fehér sík kéreg és a vastag fehér kéreg is megtalálható volt *(9.3. ábra)*. A fekete kérgek közül a vizsgált falfelületen csak a sík kéreg jelent meg. Fekete gömbös kéreg a megfúrt, állványozott részen nem jelent meg, de kisebb előfordulásait más helyeken, és kisebb mintavételkor megtaláltuk.



9.3. ábra

Az Országház falának főbb mállási formái:

a) vastag fehér sík kéreg, szélén fellevelesedéssel, b) fehér sík kéreg leválása után megjelenő másodlagos kéreg (jobb felső sarok),
 c) vékony fekete sík kéreg és a leválásával feltáródott alapkőzet, d) vékony fekete sík kéreg és alapkőzet határa
 e) felhólyagosodó vékony kéreg,

f) édesvízi mészkő (jobb oldalon) határán kialakuló felülethátrálás és fekete bevonat durva mészkövön

9.3. Mállási formák fizikai tulajdonságai

A fehér mállási kéreggel bevont középszemű durva mészkövek adták a legnagyobb Schmidt kalapács visszapattanási értéket. A Schmidt kalapáccsal mért érték szórásánál a Duroskoppal mért értékek szórása nagyobb. Ezekre is igaz, hogy a vastag fehér kérgeken mérhetők a legnagyobb visszapattanási értékek (**9.2. táblázat**). Ha egy felületről a kéreg leválik, akkor azon kisebb visszapattanási értékeket lehet mérni, mint magán a kérgen (pl. 6. fúrás melletti mintafelület). Az elsődleges kérgek leválása után kialakuló másodlagos kérgek Schmidt kalapács és Duroskop visszapattanási értékei kisebbek, mint az elsődleges kéreg megfelelő értékei (**9.2. táblázat**, pl. 16. fúrás melletti mintafelület). A kéreg fellevelesedése vagy felhólyagosodása szintén a visszapattanási értékek csökkenését eredményezi (pl. 24. fúrás melletti mintafelület).

A kőzettípusok szerinti besorolás alapján és a mállottság mértékének megfelelően kategorizálni lehet a kőfelületeket Schmidt kalapács visszapattanási értékeik alapján **(9.4.** *ábra***).**



9.4. ábra

Az Országház homlokzatán vizsgált mállott és a sóskúti bányából származó üde kőzettípusok Schmidt kalapács visszapattanási értékei (pontok: átlagértékek, vonalak: mért értékek inetrvalluma)

Az egyes kéregtípusoknál a mikrofúrási ellenállás és az ultrahang-terjedési sebesség a kőfelületektől a mélység felé eltérő mértékben változik. A vastag fehér kéregnél általában a felső néhány milliméteren magasabb mikrofúrási ellenállás értékek mérhetők. Az ultrahang-terjedési sebesség a felszíntől számítva, mintegy 15 mm-es mélységig csökken (**9.5. ábra**).

A vékony fekete sík mállási kéreg is nagyobb ultrahang-terjedési sebességgel és mikrofúrási ellenállással rendelkezik, mint az alapkőzet. A kéreg leválásával feltáruló kőfelületen viszont már kisebb mikrofúrási ellenállás és ultrahang-terjedési sebesség jellemző *(9.6. ábra)*. Az ultrahang-terjedési sebesség különbsége az 1 km/s-os érté-ket is meghaladhatja.

Azokon a kőfelületeken, ahol mállási kéreg már levált és intenzív a felület-hátrálás, ott a mikrofúrási ellenállás és az ultrahang-terjedési sebesség is minimális értéket vesz fel **(9.7. ábra)**. A fellevelesedéses mállás hasonló módon csökkenti mindkét paramétert, bár itt a csökkenés az ultrahang-terjedési sebesség vonatkozásában nem olyan drasztikus.

9.2. táblázat

Az Országház homlokzatáról vett fúrásminták tömbjeinek Schmidt kalapács (Sch) és Duroskop (Dur) visszapattanási értéke (átlag, szórás) (n.m. –nem mérhető, minták helyét ld. *9.1. ábra*)

Furat jele	Fúrómagok	Litológia	Mállási forma	Sch átl	Sch. szór	Dur átl	Dur szór
1	А, В	durvaszemű	Vékony fehér mállási kéreg	23	4	13	5
20	А, В	durvaszemű	Vastag fehér mállási kéreg	20	5	15	6
26	A, B, C, D.	durvaszemű	Vékony fehér mállási kéreg	22	6	8	6
2	А, В, С	középszemű	Többszörösen fellevelesedő vékony fehér kéreg	20	6	7	5
3	А, В	középszemű	Vékony fekete sík kéreg, alatta cementált zóna	19	1	8	4
4	А, В	középszemű	Vékony fekete sík kéreg, alatta cementált zóna	18	2	14	2
6	A B	középezemű	Vékony fekete sík kéreg, alatta cementált zóna (A)	16	1	11	4
0	л, D	közepszennu	Levált kéreg alatti világos zóna (B)	14	4	9	5
9	А	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg, szélein leválóban	17	2	7	2
10	А	középszemű	Levált vastag fehér mállási kéreg alatti másodlagos fehér vékony kéreg (ua. a tömbön, mint a 9-es pont)	20	4	8	2
11	А	középszemű	Vékony fehér mállási kéreg, ép	21	3	11	4
12	А, В	középszemű	Vékony másodlagos fehér (kissé szürke) sík kéreg	17	1	8	4
13	А, В	középszemű	Fehér többszörösen fellevelesedő kéreg	17	1	8	3
15	А, В	középszemű	Levált fehér kéreg alól	nm	nm	nm	nm
16	ARCDE	leër én ar om "	Vastag fehér kéreg (A, B, C, D)	28	3	13	4
10	A, D, C, D, E	közepszennu	Vékony feketés szürke másodlagos kéreg (E)	23	3	9	3
17	А, В	középszemű	Levált fehér kéreg alatti másodlagos kéreg	19	2	11	4
18	А, В	középszemű	Cementálódott másodlagos vékony fehér kéreg	18	2	7	2
19	А, В	középszemű	Fellevelesedő kéreg (szürkés), leváló	16	1	6	3
21	А, В, С	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg	22	2	13	3
22	А, В, С	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg	22	3	8	3
23	А, В	középszemű	Vékony fehér mállási kéreg	17	2	8	6
24	ARCDE	középszomű	Vastag fehér mállási kéreg	22	3	8	3
24	A, D, C, D, E	kozepszeniu	Felhólyagosodó vékony szürkés kéreg (A, B, C)	17	3	6	1
25	А, В	középszemű	Vastag fehér mállási kéreg	24	3	12	3
5	А, В	finomszemű	Vékony fehér mállási kéreg, helyenként vékony szürkés sík kéregbevonattal	17	2	10	3
14	А, В	finomszemű	Vastag fehér mállási kéreg, helyenként vékony szürkés bevonattal	16	1	12	3
7	А	édesvízi mészkő	Visszaoldott karsztos felület	31	8	nm	nm
8	А	édesvízi mészkő	Vékony fekete sík mállási kéreg	39	13	nm	nm



9.5. ábra

A vastag fehér mállási kérgek mikrofúrási ellenállása és ultrahang-terjedési sebessége: **a**) a "21C" fúrásban a közel 1 cm vastagágú kéregnél a felső kéregzónában megnövekedett mikrofúrási ellenállás (4-5mm-es) és ultrahang-terjedési sebesség (1 cm) mérhető, **b**) a "25B" fúrásban a kéregzónában kismértékű a mikrofúrási ellenállás-növekedés és jelentős az ultrahang-terjedési sebesség növekedés



9.6. ábra

A vékony fekete mállási kéreg (Fúrás 6A) és a kéregvesztéses felület (Fúrás 6B) mikrofúrási ellenállása és ultrahangterjedési sebessége. A "6A" fúrásnál a kéreg zónájában megnövekedett mikrofúrási ellenállás és ultrahang-terjedési sebesség (felső néhány mm). A levált kéreg alatti zónában (6B) kicsi a mikrofúrási ellenállás, de az ultrahang-terjedési sebesség is csökkenő tendenciát mutat



9.7. ábra

Erősen kipergő hátráló kőfelület (Fúrás 2C) és felhólyagosodó felület (Fúrás 24B) mikrofúrási ellenállása és ultrahangterjedési sebessége. Az erősen mállott, többszörösen fellevelesedő felületen (Fúrás 2C) mind a mikrofúrási ellenállás, mind az ultrahang-terjedési sebesség minimális és a mélységgel csak fokozatosan nő. A felhólyagosodott felületen (Fúrás 24B) a felső néhány mm-en kissé nagyobb ultrahang-terjedési sebesség figyelhető meg, a mikrofúrási ellenállás a felső 13 mm-en sem éri el az 1 s/mm értéket

A porozitás és a póruseloszlás a fúrómagokon végzett mérések alapján nem mutatott egységes képet még azonos mintán belül sem. A finomszemű durva mészkövön kialakuló mállási kéreg-zónájában 34,6%-os porozitást lehetett mérni. Ez 6%-kal haladja meg a kéreg alatt 4 cm-rel található zóna porozitását. A póruseloszlás is eltér, mert a kéreg bimodális póruseloszlással jellemezhető, amelyben az 1-2 µm-es és a 10 µm-nél nagyobb pórusok uralkodnak, míg a kéreg alatt a nagyobb pórusok aránya megnő *(9.8. ábra)*. A mikrofúrási ellenállás-adatok alapján feltűnő, hogy a kéregzónában mért mikrofúrási ellenállás értéke (1,5 s/mm) a kéreg alatt harmadára csökken (0,5 s/mm). Az ultrahang-terjedési sebesség változása alapján a kéreg vastagsága csak néhány milliméter *(9.9. ábra)*.



9.8. ábra A finomszemű mészkő és a mállási kéreg porozitása és póruseloszlása



9.9. ábra A finomszemű mészkő és a mállási kéreg mikrofúrási ellenállása és ultrahang-terjedési sebessége

A középszemű mészkövön kialakuló mállási kéreg hasonló tendenciájú változásokat okoz a mészkő porozitásban és a póruseloszlásában, mint amilyenek a finomszemű változatnál mérhetők. Itt is a kéregzóna porozitása a legkisebb (33,0%) és a kéreg alatt 4 cm-rel már nagyobb porozitás mérhető (38,2%). A mélyebb részen már nagyobb nyílt makropórusok is megjelennek a póruseloszlási görbén **(9.10. ábra)**. Az ultrahang-terjedési sebesség fokozatosan csökken a kéregfelszíntől befelé haladva, de a mikrofúrási ellenállás kevésbé jelzi a kéreg megjelenését **(9.11. ábra)**. A durvaszemű bioklasztos kőzetváltozat esetében a kőfelülettől a mélység felé nem lehetett egyértelműen kimutatni a porozitás és a póruseloszlás változást **(9.12. ábra)**. Az ultrahang-terjedési sebesség változása azonban jelzi, hogy a felületen egy cementáltabb zóna található, viszont a mikrofúrási ellenállás görbéből ez nem olvasható ki **(9.13. ábra)**. Az összes mérési adatsort átlagolva egy mállottsági foktól függő mikrofúrási ellenállás értéksort kaptunk **(9.14. ábra)**.



9.10. ábra A középszemű mészkő és a mállási kéregének porozitása és póruseloszlása



9.11. ábra

A középszemű mészkő és a mállási kéreg mikrofúrási ellenállása és ultrahang-terjedési sebessége



9.12. ábra A durvaszemű mészkő és a mállási kérgének porozitása és póruseloszlása



9.13. ábra

A durvaszemű mészkő és a mállási kéreg mikrofúrási ellenállása és ultrahang-terjedési sebessége

dc_194_11



9.14. ábra

Az Országház homlokzatán vizsgált mállott és a sóskúti bányából származó üde kőzettípusok mikrofúrási ellenállása (pontok: átlagértékek, vonalak: mért értékek intervalluma)

9.4. Mállási formák mikroszerkezete és ásványtani összetétele

A kéregzónában a kőzet eredeti szövete alig vehető ki, és mikrites és mikropátos kalcit helyettesíti az eredeti szöveti elemeket. Ez a pórusok elzáródásához vezet, ami akár 1 cm-es vastagságú cementált zóna formájában jelenik meg *(9.15. ábra)*. Az alapkőzet és a kéreg között egy átmeneti zóna figyelhető meg, a kéreg felszínétől a mélység felé egyre kisebb fokú cementáció látszik. Amikor az alapkőzetnek kvarctartalma van, akkor a mikrites, átkristályosodott zónában a kvarcszemcsék megőrződnek.



9.15. ábra

A mállási kéreg és alapkőzet szöveti különbsége. A kéregzónában mikrites átkristályosodás jellemző, amely elfedi az eredeti kőzetszövetet (baloldali kép felső része), míg a mállási kéreg alatt a mikroszkópi képen a nyílt pórusok és az eredeti szövet is látható (Országház)

A vékony fehér kérgek hasonlítanak a vastag fehér kérgekhez. Mindkettőt mikrites kalcit cementálja. A kérgek leválásának kezdetét felhólyagosodás vagy fellevelesedés jelzi, amikor a kéreg alatt mikrorepedések jelennek meg. Kezdetben ezek néhány mm-esek, és a kéreg mélyebb zónáiban is, akár a felszíntől számított centiméteres mélységben is megjelenhetnek. A kéregleválás fokozódásával a felszínnel közel párhuzamosan, a kéreg alatt alakulnak ki a repedések, majd ezek felnyílnak és a kéregleválás megkezdődik *(9.16. ábra)*.

Az Országház megmintázott falfelületén a fekete kérgek közül csak a felületkövető vékony sík kéreg fordult elő a furatokban. Ez gyakran vékony feketes bevonat formájában a fehér kéreg felett helyezkedik el. A vékony fekete kéreg az Országház mintáinál legtöbbször jól cementált és az alapkőzethez kötődik, de a kéreg alatt repedések jelenhetnek meg *(9.17. ábra)*.



9.16. ábra

A mállási kéreg leválás különböző fázisainak vékonycsiszolatos képe: Fent: a korai fázisban mikrométeres szélességű mikrorepedések alakulnak ki (**R**) a kéreg (**K**) alatt. Lent: a kéregleválás kezdetén a mikrorepedések (**R**) felnyílnak, és egy szélesebb leválási zóna (**L**) alakul ki a kéreg (**K**) alatt



9.17. ábra

A vékony felületkövető fekete kéreg vékonycsiszolatos képe. A kéreg erősen cementálódik a kőfelülethez, a mikrorepedések jellemzően a fekete kéreg alatti alapkőzetben jelennek meg (Országház)

9.5. Értékelés

Schmidt kalapácsos mérési eredmények alapján a kőfelület szilárdságát (*Irfan és Dearman 1987, Katz et al. 2000*) és mállottságát (*Viles et al. 2010*) is megbecsülhetjük. A mállási folyamatokat általában a Schmidt kalapács visszapattanási érték csökkenése jelzi (*Karpuz és Pasamehmetoglu 2004, Arikan et al. 2007*), de a természetes kőfelületeken a mállási kérgek kialakulását is ki lehetett mutatni ezzel a módszerrel (*Goudie et al. 2002*). A fehér mállási kéreggel bevont mészkőfelületek Schmidt kalapács visszapattanási értékek nagyobbnak adódtak, mint a bányából származó üde kőzet értékei. A kéregképződés a visszapattanási érték növekedését eredményezte, ami a középszemű típusnál mérhetően, a durvaszemű változatnál kevésbé nyilvánvaló szilárdság növekedésnek felel meg (*Aydin 2009*). A finomszemű változat mállása viszont megmutatkozik a Schmidt kalapács visszapattanás csökkenésében is (**9.4. ábra**). A Schmidt kalapács visszapattanási értékek különbségei jól jelzik a műemlékbe beépített durva mészkő mállási folyamatait is.

A mikrofúrási ellenállás változását elsősorban a mállás nyomon követésére lehet használni (Wendler és Sattler 1996, Siedel et al. 2010). A mérések bizonyították, hogy mikrofúrási technikával - nagyobb a fúrási ellenállás alapján azonosíthatók a mállási kéregzónák (9.9. ábra, 9.13. ábra). Homokköveken (Siedel et al. 2010) és kőszilárdítás után egyéb kőzeteken (Rodrigues et al. 2002) mikrofúrási ellenállás méréssel hasonló kéregképződést és nagyobb szilárdságú felületi zónát mutattak ki. Az ultrahang-terjedési sebesség szintén jól alkalmazható a műemléki kőanyag mállási folyamatainak vizsgálatára, mivel a mállás hatására a kőzet szövete fellazul, mikrorepedések jelennek meg, azaz az ultrahang-terjedési sebesség csökken (Siegesmund et al. 2010). A méréseink szerint az ultrahang-terjedési

sebesség a kőzetfelületeken nagyobb (9.9. ábra, 9.11. ábra és 9.13. ábra), ami alapján a kéreg jelenléte igazolható mind a fehér (9.5. ábra), mind a fekete kéregváltozatoknál (9.6. ábra), de a kéreg-alapkőzet határ kevésbé adható meg. A kéregvastagságnak abban van meghatározó szerepe, hogy mennyire érzékelhetők az elváltozott, nagyobb fúrási ellenállással és ultrahang-terjedési sebességgel jellemezhető zónák. A vastagabb kéregnél jobban látszik a kéreg és az alapkőzet közötti ultrahang-terjedési sebesség és fúrási ellenállási lépcső. Összevetve a mállási kérgek és a kéregmentes zónák mérési eredményeit, látszik, hogy a mállási kéreg növeli, a kéreg leválása pedig csökkenti mind a mikrofúrási ellenállás, mind az ultrahang-terjedési sebesség értékeit. Természetesen ez az összevetés csak az azonos kőzettípusra vonatkoztatva igaz. Az egyes kőzetváltozatok között eltérés mutatkozik (9.14. ábra).

Azokon a kőfelületeken, ahol mállási kéreg már levált és intenzív a felület-hátrálás, ott a mikrofúrási ellenállás és az ultrahang-terjedési sebesség is minimális értéket vesz fel. A fellevelesedéses mállás, hasonló módon csökkenti mindkét paramétert, bár itt a csökkenés az ultrahang-terjedési sebesség vonatkozásában nem olyan drasztikus **(9.7. ábra**).

A sóskúti bányából származó mintáknál a finomszemű mészkőtől a durvaszeműig egyre inkább növekvő ultrahang-terjedési sebességet és mikrofúrási ellenállást tapasztaltunk (7.2. táblázat). Ezek az eredmények közvetlenül nem vetíthetők ki a kőzet szilárdságára. A labormérésekből kiderült, hogy nem a durvaszemű mészkő szilárdsága a legnagyobb (7.3. táblázat). Ez is azt mutatja, hogy a vizsgált mészköveknél a szilárdságot és időállóságot nem a szemcseméret, hanem a cementáció (Benavente et al. 2004), a póruseloszlás (Ordóňez et al. 1997, Angeli et al. 2007) befolyásolja. A bányában és a mállott felületeken mért mikrofúrási ellenállások azt igazolják, hogy a mállással mint diagenetikus folyamattal számolni kell, és a mállás során kialakulhatnak olyan mállási kérgek, amelyek a mészkőfelületen és annak közelében cementált zónákat hoznak létre. Részben ennek is tulajdonítható, hogy a korábbi nemzetközi tapasztalatokkal (Pamplona et al. 2007) összhangban a mikrofúrási ellenállás és nyomószilárdság között nem sikerült pontos korrelációt találni.

A fehér mállási kérgeknél a felületi zónában a kőzet átkristályosodást mutat és mikrit jelenik meg, amely nagyrészt kitölti a pórusokat (9.15. ábra). Ennek következtében a kéreg egy viszonylag vízzáró réteget képez a mészkő felületén. Ezt a durva mészkövek mállási kérgein végzett pipás vízfelszívási vizsgálataink is alátámasztják (8.4. táblázat és 8.13. ábra), amelyhez hasonló eredményt adtak a franciaországi mérések is (Beck és Al-Mukhtar 2010). A fekete mállási kéregben is nagymértékű gipszes cementációt tapasztalhatunk. Erre utal, hogy az ilyen típusú kérgeknek szintén nagyon kicsi a vízfelvevő képessége, amit a méréseink is igazoltak. A fekete mállási kérgek minimális vízfelvé-tellel rendelkeznek (.4. táblázat). Az Országház épületén nagyon vastag fekete kérgeket nem tudtunk megfúrni, így a pontos porozitás-értékek a vastag fekete kérgekre vonatkozóan nem ismertek.

A kéreg és az alapkőzet közötti porozitás-különbség a finom- és középszemű mészkőnél jól kimutatható higanyos porozimetriával is (**9.8. ábra és 9.10. ábra**). A finomszemű változatnál a kéregképződés során azt tapasztalhatjuk, hogy 0,1-1 µm-es pórustartományban található pórusok mennyisége jelentős csökkenést mutat az üde kőzeteknél mért értékekhez képest (**7.2. ábra és 9.8. ábra**). A kéreg alatt pedig a pórusok arányának növekedésével lehet számolni. A durvaszemű kőzetváltozatnál ezek a változások sokkal kevésbé érzékelhetők, és csak a kéreg leválása után feltáruló kőzetben mutathatók ki, ahol a mikrofúrási ellenállás lecsökken. Ezt az eltérést a terepi megfigyelések is alátámasztják: finomszemű és a középszemű kőzeteknél látszik a legjobban, hogy a kéreg leválása után a felület gyors hátrálásnak indul (**9.7 ábra**), míg a durvaszemű mészkőváltozaton kéreg leválása csak sokkal ritkábban látható.

A mállási kéreg időszakosan stablizálhatja a kőfelületet azzal, hogy egy védőréteget képez a mészkő-felületen. A kéreg leválása után a durva mészkő mállása két lehetséges módon folytatódhat: a) a kőfelület szemcsekipergéses mállás hatására gyors felületi pusztulásnak van kitéve; b) egy új kéreg alakul ki, amely lassítja a kőanyag-vesztést és időlegesen stabilizálja a mészkő felületét *(Smith et al. 2003)*.

Az, hogy a kéregképződést követi-e kéregleválás vagy egy másodlagos kéreg stabilizálja a kőfelületet, számos tényezőtől függ, amelyek közül a legfontosabbak a következők: a) a kőzet milyen mélységben mállott a kéreg alatt, b) mennyire van kitéve száradási-nedvesedési ciklusoknak *(Smith et al. 2002)*, c) fagyási-olvadási ciklusok száma és d) a légszennyeződés mértéke. A mikroszkópos szöveti vizsgálataink azt igazolták, hogy kőzetben a kéregleválás a mikrorepedések keletkezésével kezdődik. Ezek a repedések nemcsak a kőfelület közelében jelentkeznek, hanem az alatt néhány centiméterrel is megfigyelhetők. A kéreg leválása a mikrorepedések tágulásával és szétnyílásával magyarázható *(9.16. ábra)*.

A kéregleválás kezdetét egyaránt meghatározzák a környezeti tényezők és a kőzet tulajdonságai. Korábbi kutatások azt is igazolták, hogy a kéreg kőfelülethez való kapcsolódásának erőssége függ a karbonátos szemcsék méretétől és cementációjától (*Rodriguez-Navarro és Sebastian 1996, Lefévre és Ausset 2002*). Laborkísérletek és helyszíni mérések alapján a pórusok jelenléte (*Ordóňez et al. 1997, Yu és Oguchi 2010, Thomachot-Schneider et al. 2011*), a nyílt mikropórusok (*Benavente et al. 2004, Steiger 2005*) és a makropórusok is (*Zehnder és Arnold 1989, Mod'd et al. 1996*) elősegítik a sókristályosodás és a fagyhatás (*Winkler 1968, Ruedrich et al. 2011*) okozta mállást. Itt a kéreg alatti repedés- és pórusrendszerben kialakuló gipszkristályok növekedésével összefüggő mállással és jégkristályosodással is kell számolni. A durvaszemű változat ugyan nagyobb vízfelszívási képességgel rendelkezik, mint a finom- vagy középszemű változat (*7.2. táblázat*), de kedvezőbb pórusszerkezete miatt a városi, szennyezett környezetben jóval időállóbb. Ezen kevésbé alakul ki a gipsz kristálynövekedéshez köthető kéregleválást és a fagyási-olvadási ciklusokkal összefüggő kéregleválást nem lehet pontosan elkülöníteni. Valószínűsíthető, hogy mindkettőnek fontos szerep jut a durva mészkő károsodásában.

A vékony fekete kérgeknél is gyakori a kéregleválás, amely a mészkövek nagymértékű felületpusztulásához vezethet, ahogy azt már korábban Angliában is leírták (*Schaffer 1932, Antill és Viles 1999, Smith és Viles 2006, Smith et al. 2010*). Ez hasonló módon megy végbe, mint a fehér kérgeknél, de a porozitás, a mikroszöveti és a cementációs különbségek miatt a fekete kérgek kisebb levelekben, hólyagokban válnak le (*Viles 1993*). Nem alakul ki rajtuk olyan - a fehér kérgekre jellemző - mechanikai mállási forma, amely a vastag kérgek kenyérhéjszerű leválásában nyilvánul meg. A fehér kérgek elfeketedése ott jelentkezik, ahol a fehér kéreg leválása után egy felületi mélyedés alakul ki, amelyben a leülepedő por meg tud ülni. Ekkor alakulnak ki a másodlagos kérgek, amelyek az elsődleges kérgekhez képest akár sötétebb színnel is megjelenhetnek. Sőt fehér kérges felületen kialakuló másodlagos kéreg már fekete kéreg is lehet, mint ahogy azt a Mátyás-templomnál jól meg lehetett figyelni (*Török 2002a, Smith et al. 2003*).

9.6. Következtetések

A kéregképződés és a kéregleválás sok más tényező mellett nagymértékben függ a kőzet szöveti jellemzőitől. A fehér mállási kérgek mikrites és mikropátos kalcit-helyettesítődéssel alakulnak ki.

A fehér mállási kérgek kevésbé porózusak és pórusméretük is kisebb, mint az alapkőzetként alattuk megtalálható finom- és középszemű mészkövek. A mikroszkópos elemzés, az ultrahang-terjedési sebesség és a mikrofúrási eredmények is azt igazolják, hogy a fehér kérgek jobban cementáltak, mint az alattuk található alapkőzet.

A mikrofúrási ellenállásmérés a durvaszemű közeteknél nem minden esetben mutatja ki a mállási zóna mélységét, hiszen a karbonátos szemcsék átlagos mérete közel megegyezik a fúrófej átmérőjével. Ez a mikrofúrási ellenállási adatok nagyobb szórásához vezet, és nehézzé teszi az üledékes bélyegek, szöveti elemek és a mállás hatására bekövetkező változások azonosítását. Ennél a kőzetváltozatnál az ultrahang-terjedési sebesség jobban jelzi a kéreg jelenlétét.

A kéregleválás a kéreg alatt, a kőfelülettel párhuzamosan vagy azzal kisebb szöget bezáró mikrorepedések kialakulásával kezdődik, amelyek további szétnyílása kéregleváláshoz vezet.

A vékony fekete kérgek is kimutathatók mikrofúrási ellenállás és ultrahang-terjedési sebesség méréssel. Ezek a mészkő felületéhez kevésbé szorosan kötődnek, mint a fehér kérgek, így leveles leválásuk vagy felhólyagosodásos tönkremenetelük gyakori mállási jelenség. A fekete vékony mállási kérgek leválási mechanizmusa hasonlít a vékony fehér kérgekéhez, és ebben is a kőfelülettel közel párhuzamos kialakuló mikrorepedéseknek lehet döntő szerepük.

A vizsgálatok azt igazolták, hogy a porozitás meghatározása önmagában nem mindig elegendő a mészkövek időállóságának meghatározásához. Ismernünk kell a póruseloszlást és annak mélység szerinti alakulását ahhoz, hogy meghatározzuk a kőzet mállási fokát és a kéregképződés mértékét.

10. Édesvízi mészkövön kialakuló mállási kérgek

10.1. Vizsgált műemlékek, minták

A vizsgált műemlékek közül a Bazilikánál, az Országháznál és a Várkert kioszknál a műemlék nagy része durva mészkőből áll, de ez a fejezet csak az édesvízi mészkő elemzések eredményeit mutatja be. Nagyobb minta vételére (fúrásos magminta) csak az Országház Ny-i felállványozott homlokzatán volt mód *(10.1. táblázat)*. A műemlékek Budapest központi részén, többségükben a légszennyezés által leginkább érintett területeken találhatók *(5.1. ábra)*.

10.1. táblázat

A budapesti épületekről származó édesvízi mészkőminták megnevezése és jellemzői (pontos helyüket ld. 5.1. ábra)

Épület jele	Mintavételi hely	Minta jele	Minta leírása
Bp1	BME rakpart	Bp 1/1	Vastag gömbös fekete kéreg
Bp2	Bp2 Közgáz rakpart		Poros gömbös fekete kéreg
	Közgáz rakpart		Hólyagos sík fekete kéreg
Bp 3	Bp 3 Margithíd rakpart		Vékony gömbös fekete kéreg
Bp 5	Gellért-hegy felső támfal	Bp 5/1	Sík fekete kéreg
Bp 6	Várkert kioszk	Bp 6/1	Vastag gömbös fekete kéreg
Bp 7	Lánchíd rakpart	Bp 7/1	Vastag gömbös fekete kéreg
D	Bazilika	Bp 11/1	Vastag gömbös fekete kéreg
D	Bazilika	Bp 11/2	Poros gömbös fekete kéreg
0	Országház (8. fúrás)	P8-K	Poros gömbös fekete kéreg
0	Országház (8. fúrás)	P8-UK	Alapkőzet
H1	Andrássy u. 52.	Bp 10/1	Por

10.2. Mállási formák

A vizsgált városi környezetben, az édesvízi mészkőből épült műemlékek felületén a fekete mállási kérgek igen gyakoriak. Morfológiai alapon, a durva mészköveknél már bemutatott módon, a málási formák két csoportra oszthatók: a sík fekete kérgekre és az egyenetlen felülettel jellemezhető gömbös fekete kérgekre. A kéreg vastagságától függően még megkülönböztethetünk vastag gömbös fekete kérget *(10.1. ábra)* és vékony gömbös fekete kérget *(10.2. ábra)*. A sík fekete kéreg további alcsoportra már nem osztható.

A mállás hatására bekövetkező leggyakoribb elváltozások közé tartozik még az édesvízi mészkőfelület kifakulása. A "bánya friss" travertin krémszínű, kissé sárgásbarna színe az időjárás hatására fakó fehérré változik. A kevésbé ellenálló és esőnek jobban kitett falakon, párkányokon és díszítő elemeken az édesvízi mészkő felületi visszaoldódása, mikrokarsztosodása is megfigyelhető. A kőzetfelület eső/szél kitettségétől függően a kőelem egyik felén fekete kéreg képződése (védett rész), míg másik felén (az esőnek kitett részen) a kőzetfelület visszaoldódása, mikrokarsztosodása mutatható ki *(10.3. ábra)*.



10.1. ábra Vastag fekete gömbös mállási kéreg az édesvízi mészkő felületén (a kép bal alsó sarkában egy ujj részlete látható, Országház)



10.2. ábra Vékony fekete gömbös mállási kéreg az édesvízi mészkő felületén (BME)



10.3. ábra
Az édesvízi mészkő mállási formái:

a) mosott visszaoldott fehér mikrokarsztos felület, és fekete sík kéreg,
b) fekete sík kéreg és mikrokarsztos felület határa (BME)

10.3. Mállási formák fizikai tulajdonságai

A roncsolásmentes helyszíni vizsgálatok azt mutatták, hogy az édesvízi mészkő Schmidt kalapács visszapattanási értékeinek átlaga 46, míg Duroskop visszapattanási értékeinek átlaga 34 *(10.2. táblázat)*. A kifakult édesvízi mészkő-felület nem tér el visszapattanási értékeiben az alapkőzettől, míg az egyéb mállási formákkal jellemezhető felületek szilárdsága csökken. Ez a csökkenés a különböző felületi károsodást mutató édesvízi mészköveken eltérő mértékű. A legkisebb értékeket a vastag gömbös fekete mállási kérgek mutatták *(10.4. ábra)*. Az alapkőzethez képest a Schmidt kalapács visszapattanási érték csökkenése kisebb mértékű a sík fekete mállási kérgeknél és a fehér visszaoldott mikrokarsztos felületek esetén. Duroskopos mérések eredményei hasonló tendenciát mutatnak, de az eredmények szórása általában nagyobb *(10.5. ábra)*.

10.2. táblázat

Schmidt kalapács és Duroskop visszapattanási értékek édesvízi mészkő felületeken

	Schmidt kalapács visszapattanás				Duroskop visszapattanás			
	átl. (# db)	min.	max.	szórás	átl. (# db)	min.	max.	szórás
Alapkőzet	46 (# 80)	33	58	10	34 (# 80)	27	45	7
Sík fekete kéreg	30 (# 60)	22	36	5	22 (# 60)	19	25	3
Vastag gömbös fekete kéreg	12 (# 50)	10	16	2	9 (# 20)	6	19	5
Világos visszaoldott felület	28 (# 40)	24	34	4	23 (# 40)	18	33	6



10.4. ábra

Schmidt kalapács visszapattanási értékek az édesvízi mészkövön és a különböző mértékben károsodott kőzetfelületek



10.5. ábra

Duroskop visszapattanási értékek az édesvízi mészkövön és a különböző mértékben károsodott kőzetfelületeken

10.4. Mállási formák ásványtani és geokémiai összetétele, szövete

Minden mállási kéregben, sőt még az édesvízi mészkő felületéről gyűjtött porban is megjelenik a gipsz (10.3. táblázat). A gipsz a gömbös fekete kérgek uralkodó ásványa (maximális, kimutatott mennyisége 76%, 10.6. ábra). A felhólyagosodott sík fekete kérgekben is a gipsz az uralkodó ásvány, de a sík fekete kérgekben már kevesebb gipszet találunk. A kalcit aránya változó, de minden egyes kéregtípusban megjelenik. Az egyéb ásványok közül kvarc, földpátok és csillám mutatható ki. Ezek maximumát a fekete gömbös kérgekben találhatjuk. Együttes mennyiségük átlagosan a 29%-ot is elérheti (10.6. ábra). A kéreg vastagságának csökkenésével ezen ásványok aránya is csökken. A legkisebb mennyiségben a vékony sík kérgekben lehet kimutatni (10.3. táblázat).

Az XRF és a C/S elemzések tanulsága szerint a fekete gömbös kérgek kéntartalma meghaladja a 10%-ot, míg a sík fekete kérgekben kéntartalom átlaga 3,2% *(10.7. ábra)*. A kalcium a poros gömbös fekete kérgekben, csak 16%, míg a sík fekete kérgekben már 33%-nyi arányt képvisel.

A Budapest belvárosából (H1: Andrássy út 52.) származó, az édesvízi mészkőre ülepedő megmintázott porban az egyéb ásványok aránya sokkal nagyobb (67%), mint magukban a mállási kérgekben. A por viszont csak 28% körüli mennyiségben tartalmaz gipszet és a kalcit tartalma is nagyon alacsony (5%) *(10.3. táblázat)*. A porminta viszont Al- és Si-dús *(10.7. ábra)*.



10.6. ábra

Az édesvízi mészkő felületén kialakult mállási kérgek ásványtani összetétele. A kérgek mindegyike másodlagos gipszet tartalmaz (egyéb: kvarc és földpát)



10.7. ábra Az édesvízi mészkő felületén kialakult mállási kérgek elemi összetétele

10.3. táblázat

Édesvízi mészkövön kialakult mállási kérgek és a kőzetre ülepedő por ásványtani és geokémiai összetétele (XRD, DTA-DTG, C/S és XRF mérések)

Minta jele	Mintavételi hely	Minta leírása	gipsz (%)	kalcit (%)	egyéb (%)	C (m%)	S (m%)	SiO ₂ (m%)	Al ₂ O ₃ (m%)	Fe ₂ O ₃ (m%)	MgO (m%)	CaO (m%)
Bp 1/1	BME rakpart	Vastag gömbös fekete kéreg	58,9	4,2	36,9	2,9	11,1	13,1	2,0	1,02	0,89	22,45
Bp 2/1	Közgáz, rakpart	Poros gömbös fekete kéreg	73,6	8,2	18,2	1,9	13,9	7,6	1,4	0,83	0,41	22,28
Bp 2/2	Közgáz, rakpart	Hólyagos sík fekete kéreg	56,0	11,1	32,9	3,6	10,5	8,2	1,2	0,73	0,53	25,48
Bp 3/1	Margit híd, rakpart	Vékony gömbös fekete kéreg	54,2	19,9	25,9	4,2	10,3	7,1	1,3	0,68	0,41	28,82
Bp 5/1	Gellért-hegy felső támfal	Sík fekete kéreg	17,2	78,7	4,1	9,0	3,2	3,6	0,5	0,30	0,71	45,80
Bp 6/1	Várkert kioszk	Vastag gömbös fekete kéreg	69,4	19,0	11,6	2,7	13,1	8,5	0,7	0,28	0,62	46,33
Bp 7/1	Lánchíd, rakpart	Vastag gömbös fekete kéreg	57,7	10,2	32,1	3,6	10,9	9,4	1,6	0,92	0,50	25,40
Bp 11/1	Bazilika	Vastag gömbös fekete kéreg	62,7	3,2	34,1	3,3	11,8	16,0	3,3	1,91	0,59	20,76
Bp 11/2	Bazilika	Poros gömbös fekete kéreg	77,7	5,6	16,7	2,2	14,6	7,6	1,7	0,99	0,22	22,38
P8-K	Országház (8.f)	Poros gömbös fekete kéreg	72,1	16,4	11,5	2,0	13,6	8,5	1,9	0,94	0,32	22,82
P8-UK	Országház (8 f)	Alapkőzet	0,5	97,0	2,5	11,9	0,1	2,0	0,5	0,24	0,62	54,23
Bp 10/1	Andrássy út 52.	Por	27,9	5,0	67,1	9,6	0,4	37,1	6,2	4,42	2,38	10,75

A gipsz a vastag gömbös fekete mállási kérgekben, a kéreg felszínén jellegzetes, nagyméretű tűs kristályformákat alkot *(10.8. ábra)*. A tűs kristályokban sötétszürke zárványok is megfigyelhetők. A kristályokon belül és a kristályok között is apró opakásványok, kvarcszemcsék és csillámpikkelyek jelennek meg. A gipszkristályok mérete változó, a néhány mikrométertől a 250-500 mikrométeresig terjedhet. A legnagyobb kristályokat az üregekben, illetve a kéregfelület bemélyedő pontjaiban találunk. A mikroszkópban tűsnek tűnő gipszkristályok alatti réteg nagyon finom kristályos mikritből áll, amely tartalmaz igen apró (µm-es) kvarc- és csillámszemcséket, valamint szervesanyagdús részecskéket. Ez a mikrites cementált réteg 10-20 µm vastagságú, és közvetlenül az édesvízi mészkő felületén található. Ehhez a réteghez kapcsolódik a már korábban leírt nagyméretű (akár 2-5 mm) gipszkristályokból álló külső réteg.



10.8. ábra Fekete gömbös mállási kérget alkotó tűs gipszkristályok **(G)** az édesvízi mészkő felületén, vékonycsiszolati kép (Országház)

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján a kéreg felületén a gipsz rozetta formájú kristálycsoportokat alkot *(10.9. ábra)*. Az idiomorf gipszkristályok mellett néhány 10 µm-es kristály aggregátumok is megjelennek, amelyek a mikroszondás elemzések szerint kalcit- és gipszkristályokból állnak. A kéreg felületén Si-dús, Fe-dús és egyéb szálló pernyerészecskék és idiomorf kalcitkristályok is találhatók.

A mállási kérgek, a belvárosi por és a Budapesten gyűjtött csapadékvíz kénizotóp-összetételét is elemeztük. Az esővízben lehetett mérni a legkisebb ($\delta^{34}S$ = +6,1‰), míg az ülepedő porban a legnagyobb ($\delta^{34}S$ = +13,8‰) ³⁴S izotóp arányt. A mállási kérgek a por és az esővíz közötti értékeket adták: $\delta^{34}S$ = +7,9‰ és +10,0‰ közé esett (**10.10. ábra**).



10.9. ábra

Mikrométeres nagyságrendű gipszrozettákból álló fekete mállási kéreg felületének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele: **Gy**: gipsz, **Ca**: kalcit, **Si**: szilícium-dús szálló pernye (Várkert kioszk)



10.10. ábra

Gipsztartalom és kénizotóp-összetétel (δ³⁴S, ‰-ben a V-CDT sztenderdhez viszonyítva) az édesvízi mészkövek mállási kérgeiben. Összehasonlításként szerepel a Budapesten gyűjtött (BME) esővíz és egy belvárosi porminta is

10.5. Értékelés

A roncsolásmentes szilárdsági vizsgálatok - a Schmidt kalapács és Duroskop - alapján a mállás, hasonlóan több más kőzettípushoz (pl. andezit: *Arikan et al. 2007*; gránit: *Aydin és Basu 2005*; mészkő: *Sachpazis 1990, Kahraman 2001*) csökkenti az édesvízi mészkövek felületi szilárdságát, amelyet a Schmidt kalapács és a Duroskop visszapattanási értékeivel jellemzünk (*10.2. táblázat, 10.4 ábra* és *10.5. ábra*). A mállás hatására kialakuló kéreg nem okoz visz-szapattanási értéknövekedést, szemben a durva mészkövekkel, ahol a fehér mállási kéreg megnövelheti a durva mészkő felületi szilárdságát (*8.15. ábra*). Az édesvízi mészkőnél ilyen jellegű fehér mállási kéreg nem alakul ki, de a sík fekete mállási kéreg átlagos Schmidt kalapács visszapattanási értéke is csak mintegy 65%-a az alapkőzetének (*10.2. táblázat*). Összevetve az édesvízi mészkő és a durva mészkő fekete mállási kéreginek felületi szilárdságát, a vastag fekete gömbös kéregtől eltekintve, a travertinen talalható kérgek abszolút értékben is nagyobb Schmidt kalapács és Duroskop visszapattanási értékkel rendelkeznek (*8.15. ábra* és *10.4. ábra* és *10.5. ábra*). Ez visszavezethető arra, hogy az üde édesvízi mészkőnek a szilárdsága nagyobb, mint a durva mészkő (*7.3. táblázat* és *7.5. táblázat*).

Az édesvízi mészkövön megjelenő fekete mállási kérgek abban is eltérnek a durva mészkövön kialakuló kérgektől, hogy a kérgek a kőzet eleve kisebb porozitását (7.5. táblázat) és alacsonyabb vízfelvételi tulajdonságait nem csökkentik olyan drasztikus mértékben (*Török 2004a*), mint a durva mészkövön kialakuló fekete mállási kérgek (8.13. ábra és 8.14. ábra). Ez a porozitás-különbség nagymértékben befolyásolja a mállási kérgek stabilitását.

A porózus durva mészkövön kialakuló mállási kéreg, a kéreg alatti, repedésekkel tagolt, zónában képződő kristályok (jég, sók, pl. gipsz) miatt **(9.15. ábra)** és a hőingadozás hatására válik le. A mikroszkópos vizsgálatok igazolták, hogy az édesvízi mészkövön nem alakul ki olyan porózus zóna a mállási kéreg alatt **(10.8. ábra)**, ami a durva mészkőre sok esetben jellemző **(9.16. ábra)**. Ennek megfelelően az édesvízi mészkövön kialakuló fekete mállási kéreg sokkal kevésbé van kitéve a fagy vagy a sókristályosodás hatásának, azaz a kéreg sokkal stabilabb az édesvízi mészkő felületen. A terepi megfigyelések is alátámasztják ezt, hiszen a fekete mállási kéreggel bevont édesvízi mészköveken sokkal ritkábban láthatók mechanikai mállásra utaló formák (pl. felhólyagosodás, kéregleválás). Azonos épületen, azonos kitettségű falszakaszon a durva mészkő jelentős kéregleválást mutat, míg az ugyanott található édesvízi mészkövön a legtöbb fekete kéreg szinte érintetlen, stabil (pl. Országház, Mátyás-templom). Mindezek alapján megállapítható, hogy a kevésbé porózus mészköveken, így az édesvízi mészkövön kialakuló mállási kéreg stabilabbak, nem annyira hajlamosak a kéregleválásra. Az esetleges kéregleválás során a kőfelület pusztulása sem olyan mértékű, mint a durva mészkőnél, hiszen kéregleváláskor leginkább a gipszes kéreg esik le, míg a durva mészkőnél a mállási kéreg alatti alapkőzet is leválhat a mikrorepedések mentén **(10.11. ábra)**.



10.11. ábra Durva mészkő és az édesvízi mészkő kéregleválásának különbsége

A durva mészkövekhez hasonlóan (8.20. ábra) az édesvízi mészkövön kialakuló gömbös fekete kérgeknek is magasabb a gipsztartalmuk, mint a sík fekete kéregnek (10.3. táblázat, 10.6. ábra). A vékony gömbös kéreg (10.2. ábra) kialakulásakor a csapadék kis mértékben oldhatja az édesvízi mészkő aljzatot és mobilizálhatja a Ca²⁺ ionokat, amelyek újra kicsapódva a kéreg részét képezik. Erre a folyamatra utalhat az a vékony kalcitdús mállási zóna, amely a gipszkristályok alatt található az édesvízi mészkő felszínén (10.8. ábra). A 8.7. fejezetben ismertetett módon a vékony gömbös kéregből a felület növekedésével, és újabb porrészecskék "csapdázódásával" alakul ki a vastag gömbös kéreg. Erre a "kivastagodási" folyamatra utalhat a kifelé egyre növekvő méretű gipszkristályok megjelenése is (10.8. ábra). Az édesvízi mészkövön megjelenő gömbös fekete kérgekben, a durva mészköveknél leírtakhoz hasonlóan, a sík fekete kérgekhez képest nagyobb a Si és az Al mennyisége, és ezzel párhuzamosan a kvarc- és az agyagásvány-tartalom is (10.3. táblázat, 10.6. ábra és 10.7. ábra).

A hazai édesvízi mészkő mállásával párhuzamba állítható nemzetközi adatok, csak igen hiányosan állnak rendelkezésre. Rigában található olasz édesvízi mészkövek mállását vizsgálva megállapították, hogy a szulfátok leginkább a mészkő felületén jelennek meg *(Sindraba et al. 2004)*, azaz a mállott felülettől mélyebben kevésbé halmozódnak fel. A budapesti édesvízi mészkő gömbös fekete mállási kérgeinek mikroszkópos elemzése is ezt mutatta: a gipszkristályok a kéregben és annak felületén találhatók, az alapkőzet mélyebb részein nem fordulnak elő. Ez a jelenség különbözik a durva mészkövön tapasztaltaktól, hiszen a fekete mállási kéreggel bevont durva mészkőben, a kéreg alatti zónában a kéregtől több centiméter távolságra is lehet gipszkristályokat találni *(8.27. ábra)*. A fekete mállási kérgek szulfát-tartalma Rigában kisebb *(Sindraba et al. 2002)* mint Budapesten, amely a két város eltérő légszennyezettségi és meteorológiai viszonyaiból következik. Rigában 2,0 és 7,0 μg/m³ SO₂ koncentráció t mérnek, míg Budapesten a jelenlegi kis koncentrációkat megelőzően is még 16 μg/m³ volt SO₂ koncentráció éves átlaga 30 μg/m³-es téli maximumokkal. A porkoncentráció is Budapesten nagyobb, mint Rigában.

Az édesvízi mészkő fekete mállási kérgeinek kénizotóp-összetétele (δ^{34} S= +7,9 ‰ – +10,0 ‰) jól egyezik a drezdai műemlékekről származó, fekete mállási-kéreg minták mérési adataival (δ^{34} S= +5,4‰ és + 10,1 ‰, *Klemm és Siedel 2002*). Jelentősen eltér viszont a franciaországi bourge-i katedrális fekete mállási kérgeinek kénizotóp-összetételétől, amely jóval alacsonyabb ³⁴S-tartalmat mutatott (δ^{34} S=0 ‰, *Vallet et al. 2006*). Ez utóbbi, nagyon kis érték arra is visszavezethető, hogy ott a vizsgált kőzet pirit-tartalmú triász és jura mészkő volt. A mészkő pirit-tartalma jelentős negatív irányú kénizotóp-összetétel eltolódást okozhatott, csökkentve a légköri eredetű értékeket (*Klopmann et al. 2011*). A vizsgált, budapesti esővíz kénizotóp-összetétele (δ^{34} S=+6,1‰) hasonlít a más országokban gyűjtött csapadék δ^{34} S értékeihez (*Klemm és Siedel 2002*), és közel megegyezik a Prágában mért értékkel (δ^{34} S=+5,7‰, *Buzek és Schramek 1985*). A referencia-mintaként megvizsgált por magas δ^{34} S értéke (+13,8‰), az esővíz alacsony δ^{34} S értéke és a fekete kérgek két érték közé eső δ^{34} S adatai azt jelzik, hogy nálunk a csapadék mellett a pornak is jelentős szerepe van a kéregképződésben. Ez azt az elméletet is alátámasztja, hogy a fekete mállási kérgek olyan folyadék fázisú reakciók eredményeként jönnek létre, amelyben a légköri porrészecskék és az SO_x egyaránt részt vesz (*Torfs et al. 1997, Moropoulu et al. 2001, Fassina et al. 2002, Sabbioni 2003*).

10.6. Következtetések

Az édesvízi mészköveken más karbonátos kőzetekhez hasonlóan, a szennyezett levegőjű városi környezetben, kialakulnak fekete gipszdús mállási kérgek.

A kitettség, a páramennyiség, az egyéb mikroklimatikus viszonyok és a légszennyező anyagok mennyiségétől függően gömbös fekete vagy sík fekete kérgek alakulnak ki. Az édesvízi mészkövön kialakult gömbös fekete kérgek gipszdúsak, hasonlóan a durva mészkövön kialakult változatokhoz, míg a sík fekete kérgekben viszonylag több kalcit és kevesebb gipsz mutatható ki.

Az édesvízi mészkövön a gipszes kérgek felületén a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján rozetta formájú idiomorf gipszkristályokat találunk, amelyek mellett néhány mikronos kalcit-gipsz kristály-csoportok (aggregátumok) is megjelennek. Si-dús szálló pernye eredetű részecskék és apró idiomorf kalcitkristályok is találhatók a fekete kéreg felületén. Hasonló gipszkristály morfológiát, pernye eredetű részecskéket, valamint kristály aggregátumokat az édesvízi mészkő mellett más karbonátok (pl. durva mészkő, márvány stb.) mállási kérgein is megtalálhatunk. Ez is azt támasztja alá, hogy a fekete mállási kérgek képződési mechanizmusa hasonló. Fontos kiemelni, hogy a fekete kérgek morfológiája alapján (gömbös vagy sík fekete kéreg) nem lehet következtetni az alatta található kőzet kőzettani jellemzőire.

A mállási kérgek kénizotóp összetétele (δ³⁴S: +7,5‰ és + 10,0‰ között változik) a budapesti csapadékvíz (δ³⁴S=+6,1‰) és az ülepedő por (δ³⁴S=+13,8‰) értékei közé esik. Ez azt mutatja, hogy a csapadéknak és az ülepedő pornak együttes szerepe van a gipszdús mállási kérgek kialakulásában.

Az édesvízi mészkövön kialakuló fekete mállási kérgek csökkentik a kőfelületek szilárdsági értékeit, ahogy azt a Duroskop és Schmidt kalapács visszapattanási értékek is mutatják. A durva mészkővel szemben nem ismerünk olyan mállási kéregképződést az édesvízi mészkövön, amely felületi szilárdság-növekedést okoz.

A jég- és sókristályosodáskor kialakuló nyomás, a hőtágulás és a csapadék nem okoz olyan károkat az édesvízi mészkövön kialakult kérgekben, mint a durva mészkőnél, hiszen az édesvízi mészkövön kialakult kéreg alatt egy kevésbé porózus zóna húzódik. Ez egyúttal azt is eredményezi, hogy az édesvízi mészkövön kialakult mállási kérgek jóval stabilabbak, mint a durva mészkövön képződött kérgek.

11. Ülepedő por összetételének változása városi és vidéki épületeken, ennek hatása a mállási kérgek képződésére

11.1. Minták jellemzése

A magyarországi (5.1. ábra) és a németországi (5.6. ábra) helyszíneken begyűjtött por- és kéregminták (11.1. táblázat, 11.2. táblázat) eltérő meteorológiai adottságú, légszennyezettségű területekről (5.3. táblázat és 5.5. táblázat), és különböző jellegű épületekről (5.2. táblázat és 5.4. táblázat) származnak.

11.1. táblázat

A magyarországi por-, mállási kéreg- és alapkőzet-minták és jellemzőik (**DM:** durva mészkő; **FM:** édesvízi mészkő; **TM:** tömött mészkő)

Minta jele	Helyszín	Alapkőzet	Minta leírása
H1/1A	Andrássy út 52.	FM	Por felső rétege (10 m-rel az utcaszint felett)
H1/1B	Andrássy út 52.	FM	Por alsó rétege (10 m-rel az utcaszint felett)
H1/2	Andrássy út 52.	FM	Por (1 m-rel az utcaszint felett))
H2/1A	Bakáts téri templom	DM	Alapkőzet
H2/1B	Bakáts téri templom	DM	Sík fekete kéreg
H2/2	Bakáts téri templom	DM	Kipergő felület
H2/3	Bakáts téri templom	DM	Por
H3/1	ELTE épülete, Múzeum krt.	FM	Gömbös fekete kéreg (8 m-rel az utcaszint felett)
H3/2	ELTE épülete, Múzeum krt.	FM	Por (15 m-rel az utcaszint felett)
H4	Fiumei út, temető	DM	Szürke por
H5/1	XI. Lágymányosi u.	TM	Sík fekete kéreg
H5/2	XI. Lágymányosi u.	TM	Por
H6/1A	Biatorbágy, Viadukt	DM	Alapkőzet
H6/1B	Biatorbágy, Viadukt	DM	Sík fekete kéreg
H7/1	Székesfehérvár, bérház	DM	Kipergő felület
H7/2	Székesfehérvár, bérház	DM	Sík fekete kéreg

11.2. táblázat

A németországi por-, mállási kéreg- és alapkőzet-minták és jellemzőik

Minta jele	Helyszín	Alapkőzet	Minta leírása
G1/1A	Halle	Ooidos mészkő (Muschelkalk)	Alapkőzet
G1/1B	Halle	Ooidos mészkő (Muschelkalk)	Sík fekete kéreg G1/1A mintán
G1/2	Halle	Ooidos mészkő (Muschelkalk)	Gömbös fekete kéreg
G1/3	Halle	Ooidos mészkő (Muschelkalk)	Por
G2/1A	Naumburg	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Alapkőzet
G2/1B	Naumburg	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Sík fekete kéreg G2/1A mintán
G2/2A	Naumburg	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Alapkőzet
G2/2B	Naumburg	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Gömbös fekete kéreg a G2/2A mintán
G2/3	Naumburg	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Por
G3/1	Mühlhausen	Édesvízi mészkő	Sík fekete kéreg és alapkőzet
G3/2	Mühlhausen	Édesvízi mészkő	Por
G4/1	Bad Langensalza	Édesvízi mészkő	Sík fekete kéreg és alapkőzet
G4/2	Bad Langensalza	Édesvízi mészkő	Gömbös fekete kéreg és alapkőzet
G5/1A	Rüdersdorf	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Alapkőzet
G5/1B	Rüdersdorf	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Sík fekete kéreg G5/1A mintán
G5/2	Rüdersdorf	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Por
G6/1	Köln	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Gömbös fekete kéreg (25-30 m-rel az utcaszint felett)
G6/2	Köln	Bioklasztos mészkő (Muschelkalk)	Por (25-30 m-rel az utcaszint felett)

11.2. Mállási formák szövete és ásványos összetétele

A fekete kérgek mindegyikében a gipsz kimutatható, de néhány alapkőzet mintában is megtalálható (*11.3. táblázat*). A mikroszkópos vizsgálatok alapján a gipsz kristálymorfológiája és zárvány-tartalma eltérő lehet. A sík fekete kérgeknél egy vékony átmeneti zóna jelenik meg a kéreg és a porózus kőzet között (*11.1a. ábra*), míg a gömbös fekete kéreg jóval vastagabb, és sok esetben, ha nem porózus kőzeten található, határozott éles felszínnel települ az alapkőzetre (*11.1b. ábra*).



11.1. ábra

Fekete kéreg polarizációs mikroszlópos felvételei: **a**) sík fekete kéreg **b**) gömbös fekete kéreg. A nyilak a kérgek határaira mutatnak (keresztezett nikolok a: G1/1 minta Halle, b: G4/1 minta Bad Langensalza)

A sík fekete kéreg és a mészkő határán egy világos színű, uralkodóan kalcitos összetételű elváltozott zóna jelenik meg, ami fokozatosan megy át a fekete kéregbe. A fekete kéreg uralkodóan nagyon apró gipszkristályokból és sok fekete szemcséből áll, de emellett még kőzetliszt méretű szemcséket, pl. kvarcot és földpátot is tartalmaz. A fekete kéregben vasdús opakszemcsék is gyakoriak. A kéreg külső felületét vagy egy vékony opakréteg borítja, vagy zárványdús idiomorf kristályok alkotják (**11.2.a. ábra**). A gömbös fekete kéreg, már a 8. fejezetben is bemutatott (**8.24. ábra**) formája mellett egy olyan változatát is sikerült azonosítani, amely jól rétegzett. Ennél a változatnál a kéreg és az alapkőzet közötti határ éles. A kéreg tipikus "rétegsort" mutat (**11.2.b. ábra**). A kéreg legalján 100-150 μm vastagságú, viszonylag tiszta, áttetsző, izotróp, tűs gipszkristályokból álló réteg helyezkedik el. E felett amorf vas-ásványokban dús, 10-100 μm vastagságú réteg helyezkedik el, amelyben apró fekete szemcsék és opak ásványszemcsék láthatók.

Ezt a "vasdús" réteget egy áttetsző, kisméretű gipszkristályokból álló, 50-200 μm vastagságú réteg követi. Ebben a rétegben nagyon kevés zárvány található. A legfelső réteg mikrokristályos gipsze már nagy mennyiségben tartalmaz fekete szemcséket, apró kvarc- és egyéb ásványszemcséket. A külső réteg vastagsága változó, akár néhány milliméteres is lehet.

11.3. táblázat

Az elemzett por-, kéreg, és alapkőzet-minták főbb ásványai (röntgen-diffrakciós vizsgálat; xxx: uralkodó, xx: gyakori, x: alárendelt, *: nyomokban, a minták leírását ld. *11.1. táblázat* és *11.2. táblázatban*)

Minta jele	Kalcit	Gipsz	Kvarc	Dolomit	Földpát	Agyag + csillám
H1/1A		Х	XXX	Х	*	*
H1/1B	XX	XX	XXX	Х		*
H1/2	XX	XX	XXX		*	
H2/1A	xxx	х	*			
H2/1B	xxx	XX	х			
H2/2	xxx	х	х			
H2/3	х	XXX	XX			
H3/1	*	xxx	XX	х		*
H3/2	х	XX	XXX	Х		
H4	xxx	х	*			
H5/1	XXX	х	х	*		
H5/2	х	XX	xxx	х		
H6/1A	xxx		x			
H6/1B	XXX	XX	х			
H7/1	XXX		*			
H7/2	xxx	х	*			
G1/1A	XXX					
G1/1B	XX	XX	XXX			
G1/2	х	XXX	XX			*
G1/3	х	XX	xxx			*
G2/1A	xxx					
G2/1B	xxx	XX				
G2/2A	xxx					
G2/2B	xxx	Х				
G3/1	XXX	Х				*
G3/2	х	XX	XXX			х
G4/1	XXX	Х				
G5/1A	XXX	Х				
G5/1B	XXX	x				
G5/2	Х	XX	XXX			
G6/1	*	xxx	х			*
G6/2	x	xxx	x		*	х

11.2. ábra

Fekete mállási kérgek mikroszkópi képe:

a) lándzsa formájú gipszkristályok (gy) a kéregfelületre közel merőlegesen,

 b) gömbös fekete kéreg réteges szerkezete, az alapkőzetre (1) egy vékony áttetsző tűs gipszkristályokból álló réteg (2), majd egy barnás színű amorf vas-ásványokban dús réteg következik (3),

erre egy apró, áttetsző kristályokból álló gipszes réteg (4) és végül a kéreg tetejénél egy fekete szemcséket tartalmazó mikrokristályos gipszből álló réteg következik(5) (a: H6/1B minta Biatorbágy, b: G5/1 minta Rüdersdorf)

A másik, belső rétegzést nem mutató, gömbös kéregváltozatnál a kéreg nagyméretű, gyakran tűs gipszkristályokkal borított. Ezek a kristályok vagy zsebekben helyezkednek el, vagy megnyúlt, a felületről kinövő nagyméretű (0,1-0,2 mm-es) kristályokból álló kristálycsoportokat alkotnak, hasonlóan a 8. és 10. fejezetben leírtakhoz. A SEM vizsgálatok is azt mutatták, hogy a fekete mállási kérgek felülete többnyire gipszkristályokból áll. A gipszkristályok morfológiája és a kristályok felülete a mintavétel helyétől függően eltérést mutatott. Saját alakú, rozetta formájú gipszkristályokat találunk a városközpontokból származó mintákban, míg kissé visszaoldott felületű és kalcittal vegyes felület látható a kisebb települések mintáinál, így a székesfehérvári (H7/2) és a naumburgi (G2/1B) mintán is.

A pormintákban, a különálló ásványszemcsék és szemcsetöredékek mellett a kristály aggregátumok is megjelennek. Ezek főleg gipszből állnak, de a gipsz mellett a kalcit is jellemző *(11.3.a. ábra)*. A vidéki és a városi porok mindegyikében kimutatható a kvarc, de több mintában megtalálhatók a földpátok, a csillámok és az agyagásványok *(11.3. táblázat)*. A vidéki területek mintáiban a pernye-részecskék ritkán fordultak elő *(11.3.d. ábra)*. Kivételnek tekinthetők a Rüdersdorf mellett vett minta (G5), amelyben ipari eredetű szferulákat találtunk *(11.3.b. ábra)*. A budapesti pormintákban a pernyerészecskék és a gyakori ásványszemcsék (pl. kvarc) mellett, dolomitot is ki lehetett mutatni. Budapest és Köln városából szedett porminták mindegyikében a Si-dús pernyerészecskék a leggyakoribbak, de a Fe-dús szferulák aránya a Köln központjából származó mintákban magasabb volt, mint a Budapest belvárosából származókban. Az azonosítható széndús részecskék aránya mindkét városban relatív kisebb volt a Si-dús és Fe-dús pernyerészecskékhez képest. A pernyerészecskék sok esetben nem önállóan, hanem a mállási kérgek felületére tapadva, vagy azokba beágyazódva találhatók meg *(11.3.e* és *11.3.f. ábra)*.

11.3. ábra

Porminták és mállási kérgek pásztázó elektronmikroszkópos felvételei:
a) németországi vidéki porminta, benne kőzetliszt méretű szögletes ásványtöredékek (kvarc) és uralkodóan gipsz- és kalcitkristályokból álló szemcse aggregátumok (nyíl) (minta: G3/2),
b) németországi ipari településről származó porminta, benne nagy mennyiségben Al-Si-dús pernye szferulák (nyíl) és a felületükre ránőtt apró gipszkristályok (minta: G5/2),
c) porminta Budapest belvárosából, benne nagy mennyiségű szferula (nyilak), gipszdús kristály aggregátumok és ásványtöredékek (kvarc, dolomit, csillám), amelyekre apró gipszkristályok nőttek (minta: H1/1A),
d) kisvárosból sík fekete mállási kéreg felületén egymásba növő gipszkristályokkal (minta: G2/1B),
e) Köln belvárosa, gipszdús fekete kéregbe beágyazódott különböző méretű Si-dús és Fe-dús pernyerészecskék (nyilak) (minta: G6/1),

f) Budapest belvárosa, fekete sík kéreg felületén a gipsz- és kalcitkristályok közé beágyazott pernyerészecskék (nyilak), amelyek közül néhányon μm-alatti apró gipszkristályok is láthatók (minta: H2) (méretarány minden képnél 10μm)

11.3. Mállási formák kémiai összetétele

A gipsz alacsony oldékonysága miatt a vízoldható szulfát aránya a mintákban két minta kivételével 15000 mg/kg körüli érték volt *(11.4. táblázat)*. A két kivétel, amely ennél kisebb mennyiséget tartalmazott, két fekete kéreg alól levésett alapkőzet volt (H7/1, G1/1). Az alapkőzet-minták között is találtunk olyat, amely oldható szulfátban jóval gazdagabb (pl. G2/1A, G2/2A és H2/1A, H6/1A). A vízoldható Ca mennyisége, a Halléban gyűjtött mészkő alap-kőzet (G1/1) kivételével, minden mintánál 0,5% (5000 mg/kg) felett van. A G1/1 mintában a vízoldható Ca mellett, a vízoldható szulfát-tartalom is igen alacsony (3530 mg/kg). Viszonylag alacsonyabb, 0,5% és 0,6% közötti, vízoldható Ca-tartalmat találtunk Budapest belvárosából származó néhány pormintában is (H1/1A, H1/1B, H1/2).

A kioldható nátrium-tartalom mennyisége 83 mg/kg és 16036 mg/kg közötti. A viszonylag magasabb koncentrációkat ott találtuk, ahol a klorid-koncentráció is magas volt *(11.4. táblázat)*. Mindezek ellenére vannak olyan minták, ahol a magas Na-koncentrációval együtt nem mérhető magas klorid-koncentráció (pl. G1/1, H4, H6/1A). Pont ellentétes tendenciát tükröz a H5/1-es minta, ahol a magas klorid-koncentráció mellett is csak alacsony Na-koncentráció volt. Kiemelten magas klorid-mennyiséget lehetett kimutatni a székesfehérvári alapkőzet mintában (23830 mg/kg). A másik fontos, könnyen oldódó komponens a nitrát, amely szintén a kőzetre káros sókat képezhet. Legtöbb mintában kisebb koncentrációban van jelen, de néhány németországi mintában (pl. Halle G1/1, G1/2; Naumburg G2/2A, G2/2B; Bad Langensalza G4/1) és több hazai mintában is (H2/1, H3, H5/1, H6 és H7) jelentős arányt képvisel. A kálium a nátriumhoz hasonló trendet mutat *(11.4. táblázat)*.

A röntgenfluoreszcenciás elemzések alapján a SiO₂-tartalom a legtöbb mintában kevesebb, mint 10%, kivétel csak néhány porminta (G6/2, H1 és H2/3), valamint egy-két kéregminta (G1/2, H2/2, H6/1) (11.5. táblázat). A Ca-tartalom a SiO₂-tartalommal ellentétesen mozog, azokban a mintákban, ahol magas a SiO₂-tartalom, ott alacsony CaO-tartalmat mértünk. Minden olyan minta-párra igaz, ahol a kérget és az alapkőzetet is vizsgáltuk, hogy a kéreg az alapkőzethez viszonyítva SiO2-dús, és CaO-ban szegény (érdemes összehasonlítani a G2/1A és G2/1B; G2/2A és G2/2B; H2/1A és H2/1B; H6/1A és H6/1B mintákat, 11.5. táblázat). A vas és az alumínium is a szi-líciumhoz hasonló tendenciát mutat, azaz a megemelkedett SiO₂ tartalom együtt jár a FeO és Al₂O₃ növekedésével. A legnagyobb FeO koncentrációt a porminták ólomtartalma magas, 485 ppm és 1173 ppm közötti, az előbbit a H1, míg az utóbbi értéket a H2/3 mintában azonosítottuk. Köln belvárosából származó minta is magas ólomtartalmú, de az abban kimutatott érték (736 ppm; G6/2) nem éri el a budapesti maximális ólom koncentrációt. A vidéki mintákban kisebb az ólomkoncentráció, mint a városi mintákban. A cink az ólomdús mintákban jelentkezik nagyobb koncentrációban, és legfőképpen a pesti minták mutatnak kimagasló cink koncentrációt (maximum: 4148 ppm H2/3, 11.5. táblázat).

11.4. táblázat

Az elemzett por-, kéreg- és alapkőzet-minták vízoldható iontartalma (ion-kromatográfia), az oldat pH-ja és policiklikus aromás szénhidrogén (PAH) tartalma (a minták leírását ld. *11.1. táblázat* és *11.2. táblázatban*)

Minta jele	Na	K	Ca	Cl	SO ₄	NO ₃	pН	PAH
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[-]	[µg/kg]
H1/1A	1120	2980	5635	1083	18424	<10	nd	11997
H1/1B	1115	2233	5455	934	17810	<10	nd	18104
H1/2	1182	3029	5089	1118	17121	25	6,55	17441
H2/1A	266	172	7004	273	14911	2447	7,56	175
H2/1B	261	218	7365	220	15614	2131	7,68	484
H2/2	151	54	6788	179	14818	878	nd	404
H2/3	83	87	7207	57	16145	167	7,48	3529
H3/1	161	47	7481	133	15982	461	7,93	3646
H3/2	6155	1226	8411	5932	34961	3641	6,31	4304
H4	1645	132	6080	14	16852	49	7,79	14
H5/1	339	160	7133	1024	16027	1452	7,69	277
H6/1A	1018	1261	7251	382	15395	6079	7,42	131
H6/1B	796	1022	7403	343	15873	4795	7,56	163
H7/1	16036	709	2721	23830	5190	1656	7,86	93
H7/2	4362	856	8221	7747	18676	2729	7,66	136
G1/1	1004	1210	711	365	3530	1464	7,96	17
G1/2	1453	973	7265	1072	16995	4611	7,49	3580
G2/1A	167	99	7129	85	15243	506	nd	207
G2/1B	153	98	7126	82	15166	537	nd	254
G2/2A	1533	1004	7425	1492	15200	5422	nd	169
G2/2B	2017	1553	8276	2459	16274	9071	7,74	825
G3/1	357	390	6870	289	18248	2058	7,95	863
G4/1	1225	1057	7960	1679	16878	6133	7,71	153
G6/1	284	315	7282	205	16300	385	7,73	1196
G6/2	173	200	7081	167	16297	306	7,54	20241

Az izzítási veszteségek és a CaO-tartalom összehasonlítása azt tükrözi, hogy a minták három nagy csoportra oszthatók. Az első csoportba azok tartoznak, amelyeknek alacsony CaO-tartalmuk van, és ezzel párhuzamosan kicsi az izzítási veszteségük. A második csoportot azok a minták képviselik, amelyeknek nagy izzítási veszteség mellett alacsony CaO-tartalma van. A harmadik csoportba a legnagyobb CaO-tartalmú mintákat sorolhatjuk. Az első csoportot a porminták, a másodikat a gömbös fekete kérgek, a harmadikat pedig az alapkőzet és a sík fekete kéreg minták képviselik *(11.4. ábra)*.

11.5. táblázat

Az elemzett por-, kéreg- és alapkőzet minták fő elem-, ólom- és cinktartalma, valamint a minták izzítási vesztesége (röntgenfluoreszcenciás elemzés), (a minták leírását ld. *11.1. táblázatban* és a *11.2. táblázatban*)

Minta jele	Izzítási veszt.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Pb	Zn
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]
H1/1A	24,63	43,5	6,4	4,9	13,5	1174	2817
H1/1B	24,29	45,7	6,2	4,1	12,5	321	3658
H1/2	26,79	41,7	5,4	4,4	14,1	323	3913
H2/1A	38,98	7,1	0,6	0,3	52,1	10	1043
H2/1B	43,47	7,1	0,9	0,6	46,9	99	1421
H2/2	36,61	10,6	0,7	0,2	51,0	<10	67
H2/3	41,60	21,3	4,0	3,2	28,4	485	4148
H4	42,21	6,0	0,5	0,3	50,2	26	996
H5/1	39,81	7,3	1,8	0,8	47,6	37	257
H6/1A	34,90	15,1	1,2	0,5	46,8	21	<25
H6/1B	38,85	13,9	1,4	0,7	43,7	34	37
H7/1	39,45	5,9	0,4	<0,2	51,2	<10	<25
H7/2	43,44	5,5	0,6	0,3	48,4	25	84
G1/1A	41,23	1,8	0,3	<0,2	55,6	<10	<25
G1/1B	49,04	18,8	1,8	2,2	27,6	70	71
G2/1A	42,21	0,8	0,2	<0,2	56,0	<10	38
G2/1B	46,06	1,9	0,5	0,3	50,6	17	73
G2/2A	42,17	0,9	0,2	0,3	55,6	12	43
G2/2B	48,41	7,6	1,2	0,8	40,6	62	110
G3/1	45,40	3,4	0,5	0,3	49,0	16	<25
G4/1	43,39	3,2	0,5	0,3	51,3	20	<25
G6/1	55,62	7,9	1,8	2,1	31,2	275	301
G6/2	35,71	26,3	6,9	5,0	21,3	736	599
dc_194_11



11.4. ábra

Az elemzett por-, kéreg- és alapkőzet-minták izzítási vesztesége a CaO-tartalom függvényében. A porminták egy adott elkülönülő mezőbe esnek, alacsony izzítási veszteséggel és CaO-tartalommal

Az LA-ICPMS elemzések alapján, a Ca aránya jelentősen lecsökken a fekete mállási kéreg és az alapkőzet határán mind a hazánkból, mind a Németországból származó mintáknál (11.5. és 11.6. ábra). A kén aránya a kéreg irányában növekedik, bár a trendvonal nem nevezhető egyöntetű növekedési tendenciának. A kéntartalom hirtelen megugrása látható a kéreg/kőzet határnál, majd a kérgen belül kisebb lokális minimum és maximum értékek figyelhetők meg (11.5. és 11.6. ábra). Az ólom szintén a kéregzónában halmozódik fel, de ennek az eloszlása sem egyenletes. Minden egyes vizsgált mintában az ólom mennyisége a kéregben, a kéreg külseje felé csökkenő tendenciát mutat. A kéreg felületén ismét kisebb ólomdúsulás jelentkezett minden mintánál (11.5. és 11.6. ábra). Az alumínium koncentrációja az ólomhoz hasonló tendenciát mutat. Amikor a Ca/S és a S/Pb arányát hasonlítjuk össze, a két trendvonal ellentétesen mozog, de a kéreg alatti alapkőzet pórusokkal átjárt részein a S/Pb arány megnő. Az erősen porózus durva mészkövön található fekete mállási kérgekben a kénfeldúsulás nemcsak a kéregzónában mutatható ki, hanem a kéreg alatt néhány 100 μm-rel is (11.5.ábra). Ez a mikroszkóp alatt a kéreg alatti kőzetzóna átalakulását, elváltozását és átkristályosodását mutat. Elemi összetételére pedig jellemző, hogy Ca-ban relatív szegényebb, míg alumíniumban dúsabb (11.5.ábra).

A magyarországi városi és vidéki minták ólomkoncentrációjának maximum és minimum értéke között nem lehetett jelentős különbséget kimutatni. A városi minták minimum koncentrációja nagyobb volt, mint a vidéki minták *(11.4 táblázat)*. Halle városának központjából vett mintában magas ólomkoncentrációt mértünk, míg az összehasonlításként mért német vidéki város fekete kéregmintájában jóval kisebb ólommennyiség volt kimutatható. A legnagyobb kénkoncentrációt Németországban is a városi mintában mértük, a vidéki minták itt is kisebb értéket adtak. Ezzel szemben Magyarországon a vidéki minták kénkoncentrációja is relatív magas volt *(11.4 táblázat)*. A hazai vidéki mintákban mért kénkoncentráció a német városban mért kénkoncentrációhoz hasonló volt.



11.5. ábra

A Ca, S, Al és Pb vonalmenti eloszlása a fekete mállási kéregben és a durva mészkő alapkőzetben. A Ca mennyiségét másodpercenkénti beütésszámmal ábrázoljuk, míg a többi elem koncentrációja ppm-ben van megadva. Alul Ca/S és S/Pb elem arányok szerepelnek (minta: H2/1)



11.6. ábra

A Ca, S, Al és Pb vonalmenti eloszlása a fekete mállási kéregben és mészkő alapkőzetben. A Ca mennyiségét másodpercenkénti beütésszámmal ábrázoljuk, míg a többi elem koncentrációja ppm-ben van megadva. Alul Ca/S és S/Pb elem arányok szerepelnek (minta: G1/1)

11.6. táblázat

Fekete mállási kérgek és alapkőzeteik minimum és maximum kén- és ólomkoncentrációi két párhuzamos vonal mentén mérve (LA-ICPMS, a minták leírását *ld. 11.1. táblázat és 11.2. táblázatban*)

Minta helye	Minta helye	Minta típusa	Kén	Ólom
H2/1 vonal 1	Belváros (Budapest)	min. (alapkőzet)	≈1000 ppm	≈10 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈20 %	≈1000 ppm
H2/1 vonal 2	Belváros (Budapest)	min. (alapkőzet)	≈5000 ppm	≈10 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈30 %	≈1000 ppm
H6/1 vonal 1	Vidéki háttér tel. (Biatorbágy)	min. (alapkőzet)	≈1000 ppm	≈10 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈60 %	≈1000 ppm
H6/1 vonal 2	Vidéki háttér tel. (Biatorbágy)	min. (alapkőzet)	≈1000 ppm	≈5 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈50 %	≈1000 ppm
G1/1 vonal 1	Belváros (Halle)	min. (alapkőzet)	≈1000 ppm	≈1 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈40 %	≈5000 ppm
G1/1 vonal 2	Belváros (Halle)	min. (alapkőzet)	≈1000ppm	≈1 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈50 %	≈2000 ppm
G4/1 vonal 1	Vidéki háttér tel. (Bad Langsalza)	min. (alapkőzet)	≈500 ppm	≈10 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈10 %	≈1000 ppm
G4/1 vonal 2	Vidéki háttér tel. (Bad Langsalza)	min. (alapkőzet)	≈200 ppm	≈2 ppm
		max. (fekete kéreg)	≈20 %	≈500 ppm

A minták policiklikus aromás szénhidrogén (PAH) tartalma 14 µg/kg és 20241 µg/kg közötti érték volt. A magas értékek a városi környezetből származó pormintákon mérhetők, míg az alacsony értékek az alapkőzet mintáira jellemzőek (11.4. táblázat). Halle városából származó fekete kéregmintában magasabb PAH-koncentrációt (G1/1B: 3580 µg/kg) lehetett kimutatni, mint az alatta található alapkőzetben (G1/1A: 7 µg/kg). Hasonló különbséget lehetett detektálni a budapesti belvárosból származó fekete kéreg- és alapkőzet-minta (H2/1) PAHtartalma között, hiszen az előbbi PAH-tartalma 484 µg/kg volt, míg az alapkőzetben csak 175 µg/kg-nyi PAH mennyiséget lehetett kimutatni. A németországi és magyarországi vidéki minták változó PAH tartalommal bírnak, de általában kisebb értékeket (150-160 µg/kg) lehetett mérni, mint a nagyvárosokban. Az egyetlen kivétel a németországi Mühlhausen településről származó minta (G3), amelynek PAH tartalma 863 µg/kg volt. Ez a település ma vidékinek számít, de az 1990-es évekig jelentősebb iparral rendelkezett. A PAH mérési adatokat a minták vízoldható szulfáttartalmával összehasonlítva látható, hogy a legtöbb nagyobb vízoldható szulfát-tartalmú mintának magas a PAHkoncentrációja (11.7. ábra). Elkülönülő csoportot alkotnak a por-, a fekete mállási kéreg- és az alapkőzet-minták. A magas PAH értékek a pormintákat jelzik (3529 µg/kg és 20241 µg/kg). Egy németországi fekete gömbös kéregmintában (G1/2) is viszonylag nagy PAH koncentrációt (3580 µg/kg) lehetett kimutatni. A sík fekete kérgekben jóval kisebb mennyiségben jelentek meg a PAH vegyületek, hiszen a mért koncentrációk: 136 µg/kg és 277 µg/kg között változtak. A hazai és a német minták adatait összevetve az egyes mintatípusokra vonatkozó adatmezők átfedést mutatnak.

dc_194_11



11.7. ábra

Az elemzett minták PAH-koncentrációja vízoldható szulfát tartalom függvényében ábrázolva. A por-, a fekete kéreg- és az alapkőzet-minták egymástól elkülöníthetők (a PAH-koncentrációk logaritmikus skálán vannak feltüntetve)

11.4. Értékelés

A fekete mállási kérgek szövetében a mikroszkópos vizsgálatokkal kimutatott egyes rétegek (11.2. ábra) nagyon hasonlítanak a *Fobe et al. (1995)*, a *Rozenbaum et al. (2007)*, és a *Fronteau et al. (2010)* által leírt kérgek rétegeihez. Az apró kristályokból álló zónák nagyon heterogén összetételű légköri eredetű részecskéket tartalmaznak (SEM-EDX). Meghatározó ásványuk a gipsz. Azt már korábban is igazolták, hogy mészkő-felületen a gipszképződés igen gyors folyamat, mert a mészkő tabletták kihelyezését követően a gipszképződés néhány hónapon belül bekövetkezett (*Smith és Curran 2000, Bonazza et al. 2005)*. A mostani elemzések alapján is a gipszképződés gyors folyamatnak tekinthető, hiszen nem csak a kéregben, de a leülepedő por ásványszemcséinek és pernyerészecskéinek felületén is apró üde gipszkristályok láthatók (11.3. ábra).

Az, hogy a gipszkristályok képződése még a légkörben, vagy már a leülepedés után a kőfelületen található porban történt meg, nehéz eldönteni. Azt mindenesetre jó okkal feltételezhetjük, hogy a gipszképződés már a por kőzetfelületre történő ráülepedése előtt elkezdődik. A folyamat során a levegőben lévő kalcit aeroszol részecskék reagálhatnak a savas szulfáttal *(Jacobson 2002)* és gipsszé alakulhatnak. A gipsztartalom további forrása lehet az Észak-Afrikából származó por is, amelyben jelentős Ca-szulfát tartalmat lehet kimutatni *(Engelbrecht és Derbyshire 2010)*. A városi környezetben a kén igen jelentős része viszont az aeroszol finom frakciójában (<2 μm), ammónium szulfát formájában van jelen *(Salma et al. 2001)*. Ennek is szerepe lehet a kőfelületekre leülepedett porban és a kőfelületen magán kialakuló gipsz képződésében.

A koromrészecskék is a városi por finom frakciójában (PM_{2,5}) találhatók meg a legnagyobb mennyiségben (*Grobéty et al. 2010*). A 8. fejezetben bemutatott mérésekkel **(8.6. táblázat)**, azt tudtuk igazolni, hogy a fekete kéreg mintáknak magas a szerves szén tartalma. Ezt összefüggésbe lehet hozni a mészkő felületre ülepedő koromszemcsékkel (*Bonazza et al. 2007a*). A kérgekben található beágyazott sötétszínű szemcsék forrása leginkább a városi közlekedés, amely mint elsődleges szerves szén kibocsátó szerepel (pl. Budapest, *Salma et al. 2004*), de nagy mennyiségben eredményez még fémtartalmú részecskéket is. A közlekedésnek ugyanakkor szerepe van abban is, hogy felkeveri a már az út szélére leülepedett port (*Salma et al. 2004, 2005*), és ezáltal megkönnyíti az épületekre való másodlagos leülepedését.

Más megközelítést alkalmazva a kőfelületre leülepedett korom- és egyéb részecskék elősegíthetik a gipszképződést *(Sabbioni 1995, Cultrone et al. 2004)*. Ezt az állítást laborkísérletekkel is igazolták, mert dízel üzemű gépjárművek kipufogó gázát SO₂ jelenlétében mészkő felületre juttatva a korom és a fémtartalmú részecskék jelenléte fokozza a gipszképződést *(Rodriguez-Navarro és Sebastian 1996, Ausset et al. 1999)*.

A szálló pernyerészecskék gyakorisága és összetétele különbözik a vizsgált mintákban. Köln térségében a Fe-dús pernyeszemcsék a gyakoribbak (G6 minták), amelyek a közelben zajló fémkohászati tevékenységet is jelzik. A másik származási hely valószinűleg a dóm mellett található vasútállomás, amely hasonlóan a budapesti metróhoz, a sínek abráziójával (*Salma et al. 2009*) PM_{2,5} és PM₁₀ méretű vasdús szemcsék forrása lehet. A más helyszínekről gyűjtött pormintákban is magas Fe-tartalmat lehetett kimutatni (*11.5. táblázat*). A porban található fémek elősegítik a gipszképződést. Katalitikus szerepük a kőzetmállásban és a fekete kérgek kialakulásban egyre inkább ismertté válik, így a mangán és a vas mellett (*Sabbioni 2003, Brimblecombe 2011*), az átmeneti fémek szerepe is jelentős (*McAlister et al. 2006, 2008*).

A kéregképződésben szerepet játszó por koncentrációja nem csökkent jelentősen az utóbbi években (5. fejezet), sőt a finom frakciót tekintve még időszakosan nőtt is (OMSZ 2009). Ez azt is jelenti, hogy a fekete mállási kéreg képződéséhez a por folyamatos "utánpótlása" adott. Ki kell emelni, hogy hiába lenne a porkoncentráció csökkenése jelentősebb, a kőzetek "emlékező képessége" (a korábbi szennyeződés-történet) (Smith et al. 2002) hosszabb távon megmarad, s az elfeketedett kőfelületek még sokáig megőrződnek (Bonanzza et al. 2007a). A hosszú távú előrejelzések azt sugallják, hogy a jövőben a mészkő épületek homlokzatainak elfeketedése egyre lassabb folyamattá válik (Grossi et al. 2007, Brimblecombe és Grossi 2008).

A por- és a kéregminták kémiai elemzései alapján a minták vizes oldata szulfátra nézve túltelített (**11.4. táblázat**), ami biztosítja a kőfelületen és porszemcsékben kialakult gipsz hosszú távú stabilitását. A vidéki mintákban talált gipszmennyiség azt is jelzi, hogy a gipszképződés nemcsak a városi, erősebben légszennyezett területekre koncentrálódik, hanem a vidéki, kevésbé szennyezett területekre is jellemző. A budapesti szálló por elemzésével azt is kimutatták, hogy a városban, a finom aeroszol frakcióban található kén jelentős része a városon kívülről ered (*Salma et al. 2001*). Ez felveti annak a kérdésnek a jogosságát, hogyan befolyásolja a légköri kén-dioxid koncentráció a mállási kéreg képződését. Minden korábbi tanulmány (*Amoroso és Fassina 1983, Sabbioni 2003*) azt támasztja alá, hogy a gipszes mállási kérgek képződésének egyik meghatározó eleme a légköri kén-dioxid koncentráció.

Az ólom és a kén koncentrációjának hirtelen változása a fekete mállási kéreg- zónán belül azt mutatja, hogy a kéregzóna heterogén összetételű *(11.5. ábra* és *11.6. ábra)*. A legmagasabb ólomkoncentrációt a kéreg alsóbb részeiben találhatjuk. Az ólom mennyisége jelentősen lecsökken a mállási kéreg/mészkő határfelülettől körülbelül 1 mm-re *(11.5. ábra* és *11.6. ábra)*. Az ólom viszonylag könnyen vízoldható, ezért is elég mobilis fém, így a kőfelületről a pórusrendszeren át mélyebb részekre mozogva halmozódhat fel.

Az épületekről származó pormintákban kimutatott ólom mennyisége **(11.5. táblázat)** közel azonos a Budapesten vagy Budapestről származó promintákon korábban mért értékekkel (ld. pl. *McAlister et al. 2006, 2008*). A Kölnből származó porminta ólomkoncentrációja kisebb, mint a budapesti mintáké. De ki kell emelni, hogy ez a minta (G6/2) magasból, 25-30 m-rel az utcaszint felettről származik, ezért az utcai közlekedés eredetű szennyező anyagok közvetlen hatása ott kisebbnek tekinthető.

Az ólom egykori forrása vélhetően az ólmozott benzin, de egyes ipari városokban a kohászatból is származhat. Az ólom további származásaként napjainkban a gépjárművek fékbetéteinek és gumiabroncsainak kopását is említik, amely különösen a városi forgalomban jelentős *(Garg et al. 2000, Lough et al. 2005)*. Halléban (G1 minták) és térségében nagy mennyiségben használtak barna szenet, amelynek Pb-tartalma relatíve magas (átlagosan 2000 ppm, *Darbinjan 1988*), ami szintén hozzájárulhat az innen származó minták viszonylag magasabb ólomtartalmához. A vidéki, ún. háttér területekről származó fekete kéregmintákban az ólom szintén mérhető mennyiségben van jelen *(11.5. táblázat)*. A minták mérési adatai alapján úgy tűnik, hogy az ólmozatlan üzemanyag bevezetése óta is megmaradt az ólom a mállási kérgekben, vagy a gépjárműforgalom emelkedése következtében a gumiabroncsokból és egyéb alkatrészekből származó ólom aránya növekedett meg.

Azt már korábban igazolták, hogy a PAH a városi levegőben gyakran kötődik a PM₂₅ és a PM₁₀ részecskék felületéhez (Stracquadanio et al. 2007, Slezakova et al. 2011). A városi forgalomban közlekedő gépjárművek kipufogó gázaiból (Marr et al. 1999, Guo et al. 2003, Johnsen és Karlson 2007, Haleke et al. 2010) és egyéb forrásokból (pl. szénerőmű, Liu et al. 2010, vagy tüzelőolaj égetés Johnsen és Karlson 2007) származó PAH megjelenhet az útszéléről származó fekete lerakódásokban is (Jensen et al. 2006). A méréseink azt igazolták, hogy a PAH megtalálható a kőfelületekre leülepedett porban és a fekete mállási kérgekben is (11.4. táblázat). Fontos különbség a légköri PAH és a kőfelületeken megjelenő PAH között az, hogy a légköri viszonyok között a PAH koncentrációja gyorsan és jelentősen változhat (Stracquadanio et al. 2007, Helek at al. 2010, Liu et al. 2010), a kőfelületek mállási kérgében megjelenő PAH sokkal inkább stabilnak tűnik (Sykorová et al. 2011, Slezakova et al. 2011), kevésbé vesz részt kémiai reakciókban. A Kölnben és a Budapesten gyűjtött összes porminta összes PAH koncentrációjának hasonlósága azt tükrözi (11.4. táblázat), hogy mindkét nagyvárosban jelentős a PAH szennyeződés. A fekete kérgekben mért magasabb, és az alapkőzetben mért kisebb PAH koncentráció azt jelzi, hogy a PAH uralkodóan a fekete kérgekben halmozódik fel, ami a prágai mérésekhez (Sykorová et al. 2011) hasonló. A por a PAH kőfelületre juttatásában fontos szerepet játszik, amit az is igazol, hogy a porban magas a PAH koncentráció. A porban kimérhető PAH-nak csak minimális hányada (mintegy tizede-százada) kötődik meg a fekete mállási kérgekben (11.4. táblázat). A kéndioxid mennyisége a PAH mennyiségével összefüggésbe hozható. A mintáinkban a PAH vélhetően a gipsz, a mészkő és a kéndioxid nedves közegéből származik. Így nem lehetett pontos korrelációt kimutatni a PAH és a vízben oldható szulfát-tartalom között, habár az azonos minták egy-egy adott mezőbe esnek. (11.7. ábra).

11.5. Következtetések

Olyan fekete mállási kérgek azonosíthatók, amelyek határozott rétegezettséget mutatnak. Az eltérő összetételű és morfológiájú rétegeket gipszkristályok, opakásványok, amorf vas-oxi-hidroxid, légköri eredetű ásványszemcsék és pernye-, valamint koromrészecskék alkotják.

Minden minta, attól függetlenül, hogy városi vagy vidéki helyszínről származott, nagy mennyiségű vízben oldható szulfátot tartalmazott, ami a fokozott gipszképződésre utal.

Az épületek kőfelületéről gyűjtött porokban gyakoriak a kvarcszemcsék, a szálló pernye szferulák és a gipszkristály aggregátumok. A port alkotó ásványszemcsék és a szálló pernyeszemcsék felületén is apró üde gipszkristályok láthatók, ami azt jelzi, hogy ezek felülete megfelelő feltételt biztosít a gipszképződéshez. Ezen felül utalhat még a gipsz gyors képződésére is.

A budapesti és kölni pormintákban nagyon magas ólomkoncentrációt lehetett kimutatni. Az ólom nemcsak a porban jelent meg, hanem a fekete mállási kérgekben is, s azokon belül elsősorban a mészkő/mállási kéreg határán halmozódik fel. Ez a jelenség kétféleképpen is magyarázható: vagy a fekete mállási kéreg megőrzi a múltbéli nagyobb ólomszennyeződés nyomait, vagy az ólom a mállási felületről a mállási kéreg mélyebb rétegeibe vándorolt. A vidéki területekről származó mállási kérgekben kimutatott ólom jelezheti az egykori ólmozott benzin használatát.

A pornak fontos szerepe van a leginkább közlekedés eredetű poliaromás szénhidrogének (PAH) megkötésében. A pormintáknak, az azonos helyről származó fekete mállási kéregmintákhoz képest tízszeres - százszoros PAHtartalma azt jelzi, hogy a porból a PAH a kéregbe csak korlátozottan jut be. A kéreghez viszonyítva az alapkőzet még kisebb, de még kimutatható PAH koncentrációja pedig arra utal, hogy a kéregből a PAH csak korlátozottan jut el a mállási kéreg alatti kőzetbe. A minták PAH-tartalma alapján jól elkülöníthetők voltak a városi (PAH-dús) és a vidéki minták, de a két ország azonos típusú mintáiban nem mutatkozott jelentős különbség.

A mészkő épületekről származó por- és fekete mállási kéregminták jól használhatók mint környezetállapot jelzők, mivel mind a porban, mind a mállási kéregben felhalmozódnak a légszennyeződésre utaló komponensek, amelyek a jelen és a múltbéli légszennyezettségi viszonyokra is utalhatnak. A vizsgált alkotók közül a legjobb környezetjelző komponensnek tekinthető az ólom, amely inkább a múltbeli, és a PAH, amely inkább a jelenlegi légszennyezettségre utal.

dc_194_11 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Az új tudományos eredményeket négy fő témakörbe lehet besorolni:

- A) a mállás hatására a mészkő épületeken bekövetkező elváltozások morfológiai osztályozása, gyakoriságuk;
- B) a mészkő műemlékek kőanyaga fizikai tulajdonságainak változása a mállás hatására és a mállási kéreg leválási mechanizmusa;
- C) a mállás hatására bekövetkező ásványtani és geokémiai változások;
- D) a kőfelületre ülepedő por szerepe a mészkövön található fekete mállási kérgek kialakulásában.

A. A mállás hatására a mészkő épületeken bekövetkező elváltozások osztályozása, gyakoriságuk

A.1. A durva mészkő műemlékek mállási jelenségei

A nemzetközileg elfogadott nomenklatúrát hazánkban is bevezetve, morfológiai alapon osztályoztam a durva mészkő felületeken kialakuló mállási formákat. A világos kérgek közül megkülönböztettem a korábban még nem azonosított vékony fehér kérget és a vastag fehér kérget, amelyek nemcsak megjelenésükben, de fizikai tulajdonságaikban is eltérnek egymástól.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 1997, 2002a, 2003a, 2003b, 2007a.

A.2. Az édesvízi mészkő műemlékek mállási jelenségei

Megállapítottam, hogy az édesvízi mészkövön a fehér mállási kéreg nem alakul ki, és a fekete mállási kérgek a durva mészkőhöz hasonló morfológiai változatokban jelennek meg. A durva mészkőnél nem jelentkező mállási formák közül a felület kifakulását és a mikrokarsztos jelenségeket lehetett azonosítani.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2004a, 2005a, 2005b, 2006b, 2008a.

A.3. A kitettség befolyásolja a mállási formák gyakoriságát

Az eltérő kitettségű falak mállási jelenségeit összevetve mérhető volt, hogy a kitettségtől függően a fehér és a fekete mállási kérgek aránya eltérő. Német kollegákkal közösen a Citadella vizsgálatával azt is számszerűsíteni lehetett, hogy a közvetlenül ráhulló csapadéknak kitett északi tájolású falak kisebb mértékű mállást mutatnak, mint a csapóesővel nem áztatott délies fekvésű falak. Ennek oka a csapadék gipszet/kalcitot kioldó hatása mellett, a mérsékeltebb hőingadozás és a kevesebb fagyási/olvadási ciklus.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002b, Török 2003b, 2005b, 2007a, Török et al. 2004b, 2005a.

A.4. A kőfelület talajhoz viszonyított magassága a mállás intenzitását porózus mészkövek esetében mérhetően befolyásolja

A legtöbb térképezett falszakaszon, de különösen a délies fekvésű falakon az alsó kőzetsorok nagyobb mértékű mállást mutatnak, mint a magasabban fekvők. Az alsó kőzetsorokban a felületvesztéssel és ennek megfelelően jelentős mértékű kőzetpusztulással járó mállás jóval gyakoribb, az ép (nem levált) mállási kérgek aránya kisebb. Ez a falfelületen belüli mikroklimatikus tényezők különbségére és a kőzet nagy vízfelszívó képességére utal.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002b, Török et al. 2004b, Hüpers et al. 2005.

B. A mészkő műemlékek kőanyaga fizikai tulajdonságainak változása mállás hatására és a mállási kéreg leválási mechanizmusa

B.1. Mállás hatására kialakuló kérgek és az alattuk található alapkőzet felületi szilárdsága jelentősen eltérhet A fehér mállási kéreggel bevont durva mészköveknél a kéreg Schmidt kalapács és Duroskop visszapattanási értékei az alatta található alapkőzethez képest sok esetben magasabb értéket mutatnak. A fekete mállási kérgek esetében ennyire nagy eltérést nem lehetett kimutatni, de a durva mészkövön kialakult fekete mállási kérgek általában nagyobb visszapattanási értéket mutattak, mint a mállott alapkőzet. A bányából származó, még nem beépített kőzethez képest általában visszapattanási érték csökkenése mutatható ki. A Duroskoppal és a Schmidt kalapáccsal a mészkő mállási állapota a legtöbb esetben jól detektálható.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002a, 2003a, 2003b, 2007a, 2008c, 2010, Török et al. 2004b.

B.2. A mállás hatására a porózus mészkövek felületén olyan kéregzóna alakulhat ki, amely az alapkőzethez viszonyítva kisebb porozitású és kevésbé vízáteresztő

A durva mészköveken a mállás hatására a porozitás átrendeződése figyelhető meg, a kialakuló mállási kéreg porozitása csökken, míg az alapkőzet porozitása a kéreghez képest megnövekedik, amit vízfelvételi adatok is igazolnak. A póruseloszlás is megváltozik, a változás eltérő mértékű a különböző durva mészkő-változa-toknál. A kéreg porozitás-csökkenése a másodlagosan kialakuló póruskitöltő kalcitnak és gipsznek tulaj-donítható. A kéregzóna cementációját a nagyobb mikrofúrási ellenállás és megváltozott ultrahang-terjedési sebesség is igazolja. A durva mészkövön kialakuló fehér mállási kérgek vízáteresztő képessége és porozitása is általában kisebb, mint az ugyanazon kőzetváltozaton található fekete mállási kérgeké.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002a, 2003a, 2010, Török et al. 2004b, 2007a.

B.3. A mállási kéreg-leválásban a kéreg és az alapkőzet eltérő fizikai tulajdonsága és szövete játszik szerepet A durva mészkövekre jellemző mechanikai mállási forma a kéregleválás. A kőzetben a mállás hatására keletkező gipsz kristálynövekedése során fellépő feszültség többszörösen meghaladja a kőzet nyomó- és húzószilárdságát, így ez a folyamat a pórusok szétfeszítését eredményezi. A kéreg leválása a mikrorepedések kialakulásával kezdődik, amelyek később felnyílnak, és végül a kéreg leválásához vezetnek. A kéregleválás fizikai folyamatát három fő tényező befolyásolja: a gipszkristályosodás, a jégkristályosodás és a hőtágulás-hőingadozás. A repedések tágításában mindháromnak szerepe van, de az egyes hatások szétválasztása jelenleg még nem lehetséges. Az édesvízi mészkövön kialakult mállási kérgek kevésbé hajlamosak a leválásra. Ennek oka egyrészt az, hogy az édesvízi mészkőben a kéreg alatt nem található egy porózus, fellazult zóna, másrészt nagyobb szilárdsági paraméterekkel rendelkezik. A durva mészkő kőzetanyaga a kéreg leválásával rohamosabb pusztulásnak indul, mint az édesvízi mészkő.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002a, 2003a, 2004a, Török et al. 2004b, 2007a.

C. A mállás hatására bekövetkező ásványtani és geokémiai változások

C.1. A gipsz, a légszennyezés legjobb indikátor ásványa, eltérő mértékben található a különböző morfológiájú mállási formákban

A szennyezett levegőjű városi környezetben és a vidéki mészkő műemlékek felületéről származó mállási kérgekben a gipsz mindenhol kimutatható volt. A gipsz eltérő mértékben dúsul fel a különböző színű és morfológiájú mállási kérgekben. Legnagyobb mennyiségű gipszet a gömbös fekete mállási kérgekben lehetett kimutatni. A gipsz aránya közel azonos volt a durva mészkövön és az édesvízi mészkövön kialakuló gömbös fekete kérgekben. A kizárólag a durva mészkövön megjelenő fehér mállási kérgek is jelentős mennyiségben tartalmaznak gipszet, amely a kéreg alján dúsul, míg a fekete mállási kérgekben ez az ásványfázis a kéregfelületen található nagyobb mennyiségben. A kérgek alatti porózus alapkőzetben is kimutatható a gipsz.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002a, 2003a, Török et al. 2004b, Török és Rozgonyi 2004, Hüpers et al. 2005.

C.2. A gipsz és a kalcit eltérő morfológiájú kristályokat alkot a mállási kérgek felületén és a kéreg alján

Minden mészkőváltozatnál a gipsz a fekete mállási kérgek felületén rozetta formájú kristályokat képez, míg a mállási kéreg alsó részén inkább tömeges megjelenésű, vagy pórusokban megjelenő rostos-tűs kristályokat formál. A durva mészkövön kialakuló fehér mállási kérgeknél a kéregfelületen visszaoldott kristályformák (uralkodóan kalcit) láthatók, míg a kéreg alján változó méretű, sok esetben póruskitöltő gipszkristályok figyelhetők meg.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 1997, 2002a, 2003a, 2003b, 2007a, Török és Rozgonyi 2004, Siegesmund et al. 2007, Török et al. 2011.

D. A kőfelületre ülepedő por szerepe a mészkövön található fekete mállási kérgek kialakulásában

D.1. A kőfelületen található ülepedő por ásványai és a fekete mállási kéreg képződésének összefüggése

Külföldi társszerzőkkel közösen igazoltam, hogy a mészkő műemlékeken található porban, a nagy mennyiségben jelen lévő kőzetliszt méretű kvarcszemcse mellett, gipsz-és kalcitkristályokból álló kristály aggregátumok is megjelennek. Ez azt jelezheti, hogy a gipszképződés viszonylag gyors folyamat. Ezeken felül szilícium- és vasdús szálló pernye, valamint koromrészecskék is megtalálhatók, amelyekhez hasonlók a fekete mállási kérgek felületére tapadva is megfigyelhetők. A port alkotó ásványszemcsék felületén is üde gipszkristályok láthatók, amelyek a pornak a gipszképződésben betöltött katalitikus szerepét jelzik.

Az eredményt ismertető publikációk: Török 2002a, 2005b, 2007a, 2008a, Smith et al. 2003, McAlister et al. 2006, 2008, Siegesmund et al. 2007, Török et al. 2007a, 2011.

D.2. Az ülepedő por és a fekete mállási kéreg ólomtartalmának összefüggése

A hazai és a németországi épületekről gyűjtött leülepedett porban nagyon magas ólomkoncentrációt lehetett kimutatni. Az ólom a fekete mállási kérgekben is felhalmozódott, elsősorban a mállási kéreg és alapkőzet határán dúsul. A mérési adatsorok azt is jelzik, hogy az ülepedő por megőrzi a lerakódáskori ólomtartalma nagy részét, de az ólom viszonylag jó oldhatósága miatt a kéregbe és az alapkőzetbe vándorol. A szennyezett levegőjű városi területek mellett a vidéki háttér-területek mintáiban is, bár kisebb koncentrációban, de megjelenik az ólom.

Az eredményt ismertető publikáció: Török et al. 2011.

D.3. Az antropogén eredetű policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) a mészkövek mállási kérgében is kimutathatók

Labormérésekkel igazoltuk, hogy a mészkő műemlékekre ülepedő porban és magában a fekete mállási kéregben is kimutathatók a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH). A kéreghez képest az ülepedő porban egy nagyságrenddel nagyobb PAH-koncentráció mérhető, míg az alapkőzetben már sokkal kisebb mértékben, de még mindig kimutatható a jelenléte. A mállási kéreg minták PAH-tartalma tükrözi a légkörnyezet terhelését, a városi mintákban magas, míg a vidéki mintákban alacsony PAH-koncentrációt lehetett mérni. Németország és Magyarország vizsgált azonos típusú mintáiban nem mutatkozott jelentős különbség a PAH koncentrációk között.

Az eredményt ismertető publikáció: Török et al. 2011.

Köszönetnyilvánítás

A BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék és előd tanszékei (Ásvány- és Földtani Tanszék, majd később Mérnökgeológiai Tanszék) valamennyi munkatársa egy kicsit e disszertáció részese is, ezért hálás vagyok Nekik. A kollégák közül ki kell emelni Kleb Bélát, akinek köszönhetem, hogy az alkalmazott földtan felé fordult az érdeklődésem, és mint doktorandusz a tanszékre kerülhettem. Köszönet illeti Dunkl Istvánt, Kertész Pált, Kiss Ritát, Nagy Juditot, Pálfy Józsefet és Pósfai Mihályt, akik a disszertációt átolvasták és megjegyzéseikkel ellátták. Gálos Miklós, Görög Péter, Hajnal Géza, Kopecskó Katalin, Rozgonyi-Boissinot Nikolett és Vásárhelyi Balázs is kutatásaim aktív résztvevői voltak. A laboratóriumi vizsgálatoknál és egyéb technikai kérdésekben Árpás Endre Lászlóra, Bendő Zsoltra (ELTE), Bögöly Gyulára, Emszt Gyulára, Gyurikáné Luteránus Évára, Kovács S. Bélánéra, Rózsa Lászlóra és Pálinkás Bálintra számíthattam. A Göttingeni Egyetem, a belfasti Queen's Egyetem kollégái is részt vettek a laboratóriumi mérésekben. Külön köszönettel tartozom a volt és a jelenlegi doktoranduszoknak Bodnár Nikolettnek, Hajpál Mónikának, Forgó Lea Zamfírának, Kárpátiné Pápay Zitának, Nagyné Barsi Ildikónak, Szemerey-Kiss Balázsnak, Magdalini Theodoridounak és Törökné Buocz Ildikónak. A diplomázó és TDK-s hallgatók közül a mintagyűjtésben és laboratóriumi vizsgálatokban Bor Anikó, Farkas Orsolya, Polányi Sára és Turi Norbert volt segítségemre. A külföldi kollégák közül köszönettel tartozom Bernard Smith (Belfast), Siegfried Siegesmund (Göttingen) és Richard Přykril (Prága) professzoroknak, akikkel már évek óta szorosan együttműködöm a műemléki kőanyagok vizsgálatában. A német diplomázók közül André Hüpers, Christian Müller, Heidrun Stück segített a terepi mérésekben. A disszertáció jelen formája Csákány József és Illin Anikó áldozatos és türelmes munkáját dicséri.

Irodalomjegyzék

Amoroso, G.G., Fassina, V. 1983. Stone Decay and Conservation. Elsevier, Amsterdam, 453p.

- Angeli, M., Bigas, J. P., Benavente, D., Menendez, B., Hébert, R., Christian, D. 2007. Salt crystallization in pores: quantification and estimation of damage. Environmental Geology, 52, 205-213.
- 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.
- Arikan, F., Ulusay, R., Aydin, N. 2007. Characterization of weathered acidic volcanic rocks and a weathering classification based on a rating system. Bulletin of Engineering Geology and Environment, 66, 415–430.
- Arnold, A., Zehnder, K. 1991. Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts. In: Cather, S. (ed) The Conservation of Wall Paintings: Proceedings of a Symposium Organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute. Getty Conservation Institute, Marina del Rey, 103-135.
- Árpás E., Emszt Gy., Gálos M., Kertész P., Marek I. 1993. Az úgynevezett Budakörnyéki márga és jelentősége a magyar építészettörténetben. In: Lővei P. (szerk) Művészettörténet-Műemlékvédelem IV., Horler Miklós hetvenedik születésnapjára, 239-258.
- 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.
- Aydin, A. 2009. ISRM suggested method for determination of the Schmidt hammer rebound hardness: revised version. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 46, 627–634.
- Aydin, A., Basu, A. 2005. The Schmidt hammer in rock material characterization. Engineering Geology, 41, 1211–1214.
- Bakacsi Zs. 1993. A süttői forrásvízi mészkő összlet szedimentológiája. Szakdolgozat, ELTE, TTK, Budapest, 108 p.
- Barsi I., Török Á. 2006. A Monostori erőd falazatát alkotó kőzetek vizsgálata. Díszítő-Építő-Mű-Terméskő VIII., 4, 14-18.
- Batonneau, Y., Bremard, C., Gengembre, L., Laureyns, J., Le Maguer, A., Le Maguer, D., Pedrix, E., Sobanska, S. 2004. Specification of PM10 sources of airborne nonferrous metals within the 3-km zone of lead/zinc smelters. Environmental Science and Technology, 38, 5281-5289.
- Beck, K., Al-Mukhtar, M. 2010. Weathering effects in an urban environment: a case study of tuffeau. 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, 103–111.
- Beck, K., Al-Mukhtar, M., Rozenbaum, O., Rautureau, M. 2003. Characterization, water transfer properties and deterioration in tuffeau: building material in the Loire valley France. Building and Environment, 38, 1151–1162.
- Bell, F.G. 1993. Durability of carbonate rock as a building stone with comments on its preservation. Environmental Geology, 21, 187-200.

- Benavente, D., Garcia del Cura, M. A., Fort, R., Ordóňez, S., 2004. Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. Engineering Geology, 74, 113-127.
- Böke, H., Göktürk, E.H., Caner-Saltik, E.N., Demirci, S. 1999. Effect of airborne particle on SO2-calcite reaction. Applied Surface Science, 140, 70-82.
- Böke, H., Göktürk, E. H., Caner-Saltik, E.N. 2002. Effect of some surfactants on SO2-marble reaction. Materials Letters, 57, 935-939.
- 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 and Francis Group, London, 39-46.
- Bonazza, A., Sabbioni, C., Ghedini, N. 2005. Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage. Atmospheric Environment, 39, 2607–2618.
- Bonazza, A., Brimblecombe, P., Grossi, C.M., Sabbioni, C. 2007. Carbon in Black Crust from the Tower of London. Environmental Science and Technology, 41, 4199-4204.
- Bonazza, A., Brimblecombe, P., Grossi, C.M., Messina, P., Sabbioni, C. 2009. Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe. The Science of the Total Environment, 407, 2039–2050.
- Bozó L., Mészáros E., Molnár Á. 2006. Levegőkörnyezet. Akadémai Kiadó, Budapest, 251p.
- Breyer, H. 1960. Gründe und Ursachen für die Zerstörung der Bau- und Werksteine am Kölner Dom. Steinbruch und Sandgrube, 6, 269-274.
- Brimblecombe, P., 1996. Air Composition and Chemistry. Cambridge University Press, Cambridge, 268p.
- Brimblecombe, P. 2011. Environment and Architectural Stones. In: Siegesmund, S., Snethlage, R. (eds) Stone in Architecture. Springer, Berlin, 317-346.
- Brimblecombe, P., Grossi, C.M. 2008. Millenium-long recession of limestone facades in London. Environmental Geology, 56, 463-471.
- Buzek, F., Schramek, J. 1985. Sulfur isotopes in the study of stone monument conservation. Studies in Conservation, 30, 171-176.
- Camuffo, D. 1995. Physical weathering of stone. The Science of the Total Environment, 167, 1-14.
- Camuffo, D., Del Monte, M., Sabbioni, C. 1983. Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. Water, Air, and Soil Pollution, 19, 351-359.
- Camuffo, D., Del Monte, M., Ongaro, A. 1984. The pH of the atmospheric precipitation in Venice, related to both the dynamics of precipitation events and the weathering of monuments. The Science of the Total Environment, 40, 125-139.
- Cassar, J. 2002. Deterioration of the Globigerina Limestone of the Maltese Islands. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publication, 205, 33-49.
- Cassar, J. 2010. The use of limestone in a historic context- the experience of Malta. 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, 13-25.

- Charola, A.E., Ware, R. 2002. Acid deposition and the deterioration of stone: a brief review of a broad topic. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 393-406.
- Csemegi J. 1955. A Budavári főtemplom középkori építéstörténete. Budapest, Képzőművészeti Alap Kiadóvállalata, 264p.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E. 2004. Limestone and brick decay in simulated polluted atmosphere: the role of particulate matter. In: Saiz-Jimenez, C. (ed) Air pollution and Cultural Heritage. Taylor and Francis Group, London, 141-145.
- Darbinjan, F. 1988. Geochemie der Braunkohlen der DDR am Beispiel des ostelbischen Braunkohlenreviers. Dissertation. Bergakademie Freiberg, Germany.
- Del Monte, M., Rossi, P., 1997. Fog and gypsum crystals on building materials. Atmospheric Environment, 31, 1637-1646.
- Del Monte, M., Sabbioni, C., Vittori, O., 1981. Airborne carbon particulates and marble deterioration. Atmospheric Environment, 15, 645-652.
- Del Monte, M., Ausset, P., Forti, P., Lèfevre, R.A., Tolomelli, M. 2001. Air Pollution Records on Selenite in the Urban Environment. Atmospheric Environment, 35, 3885-3896.
- Doehne, E. 2002. Salt Weathering: A Selective Review. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 51-64.
- Dolske, D. 1995. Deposition of atmospheric pollutants to monuments, statues, and buildings. The Science of the Total Environment, 167, 15-31.
- Engelbrecht, J.P., Derbyshire, E. 2010. Airborne Mineral Dust. Elements, 6, 241-246.
- Fassina, V., Favaro, M., Naccari, A. 2002. Principal decay patterns on Venetian monuments. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 381-391.
- Fitzner, B., Heinrichs, K., Kownatzki, R. 1995. Weathering forms-classification and mapping. In: Snethlage, R. (ed) Denkmalpfelge und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung I. Ernst and Sohn, Berlin, 41-88.
- Fitzner, B., Heinrichs, K., 2002. Damage diagnosis on stone monuments weathering forms, damage categories and damage indices. In: Prykril, R., Viles, H. A. (eds) Understanding and managing stone decay. Carolinum Press, Prague, 11-56.
- Fobe, B., Vleugels, G.J., Roekens, E.J., Hermosin, B., Ortega-Calvo, J., Del Junco, A.S., Van Grieken, R., Saiz-Jimenez, C. 1995. Organic and Inorganic Compounds in Limestone Weathering Crusts from Cathedrals in Southern and Western Europe. Environmental Science and Technology, 29, 1691-1701.
- Fronteau, G., Schneider-Thomachot, C., Chopin, C., Barbin, V., Mouze, D., Pascal, A. 2010. Black-crust growth and interaction with underlying limestone microfacies. Geological Society, London, Special Publications, 333, 25-34.
- Gálos M. 2003. Kőzetszilárdsági tulajdonságok meghatározása roncsolásmentes vizsgálati módszerrel. Építőanyagok, 55, 55-57.
- Gálos M., Kertész P. 1981. Műemlékeink építészeti kőanyagkatasztere. Műemlékvédelem, 25, 241-245.
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C., Parr, G.A., 2000. Brake wear particulate matter emissions. Environmental Science and Technology, 34, 4463-4469.

- Gauri, K.L., Chowdhury, A.N., Kulshreshtha, N.P., Punuru, A.R. 1989. The Sulfation of Marble and the Treatment of Gypsum Crusts. Studies in Conservation, 34, 201-206.
- Gesell S., Schafarzik F. 1885. Mű- és építőipari tekintetben fontosabb magyarországi kőzetek részletes katalógusa. Budapest, Franklin-Társulat Könyvnyomdája
- Gieré, R., Querol, X. 2010. Solid particulate matter in the Atmosphere. Elements, 6, 215-222.
- Ghedini, N., Gobbi, G., Sabbioni, C., Zappia, G. 2000. Determination of elemental and organic carbon on damaged stone. Atmospheric Environment, 34, 4383–4391.
- Gomez-Heras, M., Benavente, D., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. 2004. Soluble salt minerals from pigeon droppings as potential contributors to the decay of stone based Cultural Heritage. European Journal of Mineralogy, 16, 505-509.
- Goudie, A.S, Viles, H.A. 1997. Salt Weathering Hazards. John Wiley and Sons, Chichester, 241p.
- Goudie, A.S., Migon, P., Allison, R.J., Rosser, N. 2002. Sandstone geomorphology of the Al-Quwayra area of south Jordan. Zeitschrift für Geomorphologie, 46, 365–390.
- Graue, B., Siegesmund, S., Middendorf, B. 2011. Quality assessment of replacement stones for the Cologne Cathedral: mineralogical and petrophysical requirements. Environmental Earth Sciences, 63, 1799-1822.
- Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., Stille, P. 2010. Airborne Particles in the Urban Environment. Elements, 6, 229-234.
- Grossi, C.M., Brimblecombe, P., Esbert, R.M., Alonso, F.J. 2007. Colour changes in architectural limestone from pollution and cleaning. Colour Research Application, 32, 320-331.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C. 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. Atmospheric Environment, 37, 5307–5317.
- Haas J. (ed.) 2001. Geology of Hungary. Eötvös Kiadó, Budapest, 317p.
- Hála J. 1976. Adatok a csák-hegyi kőbányászat történetéhez. MÁFI Évi Jelentés 1974-ről, 103-114.
- Hála J. 1995. Kőbányászat és kőfaragás a Gerecse hegységben, különös tekintettel a tardosbányai kőfejtők barlanglakásaira. In: Hála, J. (szerk) Ásványok, kőzetek hagyományok. Életmód és tradíció 7. Budapest, MTA Néprajzi Kutatóintézet, 308-334.
- Hála J. Mészáros B. 2006. A budafoki barlanglakások. In: Hála J. (szerk) Ásványok, kőzetek hagyományok. Életmód és tradíció 9. Budapest, MTA Néprajzi Kutatóintézet, 90-126.
- Halek, F., Kianpour-rad, M., Kavousi, A. 2010. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air (Tehran, Iran). Environmental Chemistry Letters, 2, 39-44.
- Hámor G. 2001. Genesis and evolution of the Pannonian Basin. In: Haas, J. (ed) Geology of Hungary. Eötvös University Press, Budapest, 193-242.
- Hirschwald, J. 1910. Die bautechnischen verwertbaren Gesteinsvorkommnisse des Preussischen Staates u. einiger Nachbargebiete. Kgl. Ministeriums der öffentl. Arbeiten, Bornträger, Berlin, 282p.

Horler M. 1976. Magyarország építészeti kőtöredékeinek helyzetfelmérése. Építés- és Építészettudomány, 8, 453-468.

- Horler M. (szerk) 1988. Lapidarium Hungaricum, Magyarország építészeti töredékeinek gyűjteménye, 1. Általános helyzetkép. Budapest, Országos Műemlékvédelmi Felügyelőség, 470p.
- 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.
- ICOMOS 2008. Illustrated glossary on stone dterioration patterns. Vergès-Belmin, V. (ed) ICOMOS-International Scientific Committee on Stone, Atelier 30 Impressions, Champigny/Marne, 79p.
- Irfan, T.Y., Dearman, W.R. 1978. Engineering classification and index properties of a weathered granite. Bulletin of the International Association of Engineering Geology, 17, 79-90.
- Jacobson, M.Z. 2002. Atmospheric Pollution, History, Science and Regulation. Cambridge University Press, Cambridge, 399p.
- Jensen, M.B., Holm, P.E., Laursen, J., Hansen, H.C.B. 2006. Contaminant aspects of blackish surface deposits on highway roadsides. Water, Air, and Soil Pollution, 175, 305–321.
- Johnsen, A.R., Karlson, U. 2007. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. Applied Microbiology and Biotechnology, 76, 533-543.
- Kahraman, S. 2001. Evaluation of simple methods for assessing the uniaxial compressive strength of rock. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 38, 981-994.
- Karpuz, C., Pasamehmetoglu, A.G. 2004. Field characterisation of weathered Ankara andesites. Engineering Geology, 46, 1–17.
- Katz, O., Reches, Z., Roegiers, J. C. 2000. Evaluation of mechanical rock properties using a Schmidt Hammer. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 37, 723-728.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. Atmospheric Environment, 29, 533-542.
- Kele S. 2009. Édesvízi mészkövek vizsgálata a Kárpát-medencéből: paleoklimatológiai és szedimentológiai elemzések. PhD értekezés, ELTE, Budapest, 176p.
- Kele S., Vaselli, O., Szabó Cs., Minissale, A. 2003. Stable isotope geochemistry of Pleistocene travertine from Budakalász (Buda Mts, Hungary). Acta Geologica Hungarica, 46, 161-175.
- Kelemen S., Török Á. 2002. A Kolozsvár környéki durva mészkő építészeti felhasználása. Díszítő-Építő-Mű-Terméskő, 4/2, 10-13.
- Kertész P. 1982. A műemléki kőanyagok bányahelyeinek kutatása. Építés- és Építészettudomány, 1-2, 193-228.
- Kertész P. 1987. A kölni dóm építőkövei mállási jelenségek és okok. Építőanyag, 39, 244-253.
- Kertész P. 1988. Decay and conservation of Hungarian building stones. In: Marinos, P.G., Koukis, G. C., (eds) The Engineering Geology of Ancient Works, Monuments, and Historical Sites, Proc. of International Symposium of IAEG, Athens, Balkema, Rotterdam, II., 755-761.
- Kieslinger, A. 1949. Die Steine von Sankt Stephan. Verlag Herold, Wien, 486p.
- Kleb B. 1971. Kőzetminősítés Schmidt kalapáccsal építésföldtani térképezés keretében. Földtani Közlöny, 101, 55-61.

- Klemm, W., Siedel, H. 1999. Schwefelisotopenanalyse von bauschadlichen Sulfatsalzen an historischen Bauwerken. Wissenschaftliche Mitteilungen, 8, 1–101.
- Klemm, W., Siedel, H. 2002. Evaluation of the origin of sulphate compounds in building stone by sulphur isotope ratio. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 419-429.
- Kloppmann, W., Bromblet, P., Vallet, J.M., Vegés-Belmin, V., Rolland, O., Guerrot, C., Gosselin, C. 2011. Building materials as intrinsic sources of sulphate: A hidden face of salt weathering of historical monuments investigated through multi-isotope tracing (B, O, S). The Science of the Total Environment, 409, 1658-1669.
- Knetsch, A. 1952a. Das Kölner Dom in der Geologia. Kölner Geologische Hefte, 2, 1-24.
- Knetsch, A. 1952b. Geologie am Kölner Dom. Geologische Rundschau, 40, 53-73.
- Kontozova-Deutsch, V., Cardell, C., Urosevic, M., Ruiz-Agudo, E., Deutsch, F., Van Grieken, R. 2011. Characterization of indoor and outdoor atmospheric pollutants impacting architectural monuments: the case of San Jerónimo Monastery (Granada, Spain). Environmental Earth Sciences, 63, 1433-1445.
- Kraus, K., Jasmund, K. 1981. Vervitterungsvorgänge an Bausteinen des Kölner Domes. Kölner Domblatt, 46, 175-190.
- KSH 1986. A környezet állapota és védelme. Központi Statisztikai Hivatal, Budapest
- KVM 2001. Az ország környezeti állapota, Környezetvédelmi Minisztérium jelentése, Budapest

Láczay O. 1944. A természetes építőkövek elmállása és a mállás elleni védelem. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 72p.

- Lefévre, R.A., Ausset, P. 2002. Atmospheric pollution and building materials: stone and glass. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 329-345.
- Liu, G., Tong, Y., Luong, J.H.T., Zhang, H., Sun, H. 2010. A source study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Shenzhen, South China. Environmental Monitoring and Assessment, 163, 599-606.
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., Deminter, J.T., Weinstein, J.P. 2005. Emission of metals associated with motor vehicles roadways. Environmental Science and Technology, 39, 826-836.
- Lővei P. 1992. A tömött vörös mészkő (vörös márvány) a középkori magyarországi művészetekben. Ars Hungaria, 20, 1-3.
- Lővei P. 2005. Kőanyagvizsgálat, művészettörténet, műemlékvédelem. Archeometriai Műhely, 3, 1-6.
- Luckat, S. 1975. Die Einwirkung von Luftverunreinigungen auf die Bausubstanz des Kölner Domes. Kölner Domblatt, 3, 75-108.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P. 2005. Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin. Analytica Chimica Acta, 532, 187-198.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Biscontin, G. 1999. Origin, characteristics and morphology of weathering crusts on Istria stone in Venice. Atmospheric Environment, 33, 1699-1709.
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V Hammond, S.K. 1999. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. Environmental Science and Technology, 33, 3091–3099.

- 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.
- Meierding, T.C. 1993. Marble tombstone weathering and air pollution in North America. Annals of the Association of American Geographer, 83, 568-588.
- Mészáros E. 1999. Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest, 308p.
- Mod'd, B. K., Howarth, R. J., Bland, C. H. 1996. Rapid prediction of building research establishment limestone durability class from porosity and saturation. Quarterly Journal of Engineering Geology, 29, 285-297.
- Moingl J., Steiner F., Tajthy T., Várkonyi T. 1991. Budapest levegőszennyezettsége. Fővárosi Levegőtisztasági Kft., Budapest, 72p, (kéziratos jelentés).
- 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.
- Moropoulou, A., Bisbikou, K., Van Grieken, R., Torfs, K., Polikreti, K. 2001. Correlation between aerosols, deposits and weathering crusts on ancient marbles. Environmental Technology, 22, 607–618.
- Motil L. 2004. A tardosi (gerecsei) kőfejtés történeti emlékei. Tardos, Tardos Községi Önkormányzat Kiadványa.
- Németh J. 1999. A sóskúti kőbányászat. Kő, 1/3, 18-19.
- OMSZ 2009. Magyarország levegőminősége. Országos Meteorológiai Intézet Évi jelentése 2008-ról, OMSZ, Budapest, 109p.
- Ordóňez, S., Fort, R., Garcia del Cura, M. A. 1997. Pore size distribution and the durability of a porous limestone. Quarterly Journal of Engineering Geology, 30, 221-230.
- Pamplona, M., Kocher, M., Snethlage, R., Aires Barros, L. 2007. Drilling resistance: overview and outlook. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 158, 665-676.
- Pápay Z., Török Á. 2006a. Durva mészkövek időállóságának és szövetszerkezetének a kapcsolata. In: Török Á., Vásárhelyi B. (szerk) Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2006, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 185-196.
- Pápay Z., Török Á. 2006b. Durva mészkövek vízfelvételi tuljadonságai. In: Török Á., Vásárhelyi B. (szerk) Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2006, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 197-208.
- Pápay Z., Török Á. 2007a. Evaluation of the efficiency of consolidants on Hungarian porous limestone by non-destructive test methods. Central European Geology, 50, 299-312.
- Pápay Z., Török Á. 2008. Three consolidants and three porous limestones: testing the effectiveness of consolidants on Hungarian porous limestones from Sóskút quarry, in terms of physicomechanical properties. In: Lukaszewicz, J., Niemcewicz, P. (eds) Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Nicolaus Copernicus University Press, Torun, 1, 717-724.
- Pápay Z., Török Á. 2010. Physical changes of porous Hungarian limestones related to silicic acidester 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.

Papp F. 1938. Szent István korabeli építőkövek a Dunántúlról. Technika, 19, 359-363.

- Papp F., Kertész P. 1964. Kőzethatározó. Tankönyvkiadó, Budapest, 382p.
- Pentecost, A. 1995. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia minor. Quaternary Science Reviews, 14, 1005-1028.
- Pfefferkorn, S. 1998. Untersuchungen zur Abschätzung des Einflusses des Bohrerverschleißes auf das Ergebnis von Bohrwiderstandsmessungen. Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen, 4, 467-478.
- Pintér F., Szakmány Gy., Demény A., Tóth M. 2001. "Vörös márvány" műemléki kőanyagok eredetének kutatása. Földtani Kutatás, 38, 21-23.
- Pintér F., Szakmány Gy., Demény A., Tóth M. 2004. The Provenance of "Red Marble" Monuments from the 12-18th Centuries in Hungary. European Journal of Mineralogy, 16, 619-630.
- Pohl, W., Schneider, J. 2002. Impact of endolithic biofilms on carbonate rock surfaces. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 177-194.
- Polányi S., Török Á. 2008. Durva mészkövek hőtágulása, vízfelvétele és ultrahang terjedési sebessége laboratóriumi körülmények között. In: Török Á., Vásárhelyi B. (szerk) Mérnökgeológia-Kőzetmechanika 2008, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 195-202.
- Pósfai M., Buseck, P. R. 2010. Nature and climate effects of individual tropospheric aerosol particles. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 38, 17-43.
- 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.
- Primerano, P., Marino, G., Di Pasquale, S., Mavilia, L., Corigliano, F. 2000. Possible alteration of monuments caused by particles emitted into the atmosphere carrying strong primary acidity. Atmospheric Environment, 34, 3889-3896.
- Reid, J. S., Hobbs, P. V. 1998. Physical and optical properties of young smoke from individual biomass fires in Brazil. Journal of Geophysical Research, 103, 32013–32030.
- Rodrigues, J.D., Pinto, A.F., da Costa, D.R. 2002. Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. Journal of Cultural Heritage, 3, 117–125.
- 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.
- Riontino, C. Sabbioni, C. Ghedini, N. Zappia, G. Gobbi, G. Favoni, O. 1998. Evaluation of atmospheric deposition on historic buildings by combined thermal analysis and combustion techniques. Thermochimica Acta, 321, 215-222.
- Rozenbaum, O., Le Trong, E., Rouet, J.-L., Bruand, A. 2007. 2-D image analysis: A complementary tool for characterizing quarry and weathered building limestone. Journal of Cultural Heritage, 8, 151-159.
- Rozenbaum, O., Barbanson, L., Muller, F., Bruand, A. 2008. Significance of a combined approach for replacement stones in the heritage buildings' conservation frame. Comptes Rendues, Geoscience, 340, 345–355.
- Rozgonyi N. 2002. Verwitterungsbeständigkeit der groben Kalksteine an historischen Bauwerken unter dem Einfluss von Salzkristallisation und Schwarzkrustenbildung. Ph.D. disszertáció, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 99p.

- Ruedrich, J., Kirchner, D., Siegesmund, S. 2011. Physical weathering of building stones induced by freeze–thaw action: a laboratory long-term study. Environmental Earth Sciences, 63, 1573-1586.
- Sabbioni, C. 1995. Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers. The Science of the Total Environment, 167, 49-55.
- Sabbioni, C. 2003. Mechanism of Air Pollution Damage to Stone. In: Brimblecombe, P. (ed) The Effects of Air Pollution on the Built Environment. Air Pollution Reviews 2, Imperial College Press, London, 63-106.
- Sabbioni, C., Zappia, G. 1992a. Atmospheric-derived element tracers on damaged stone. The Science of the Total Environment, 126, 35-48.
- Sabbioni, C., Zappia, G. 1992b. Decay of sandstone in urban areas correlated with atmospheric aerosol. Water, Air and Soil Pollution, 63, 305-316.
- Sachpazis, C.I. 1990. Correlating Schmidt hardness with compressive strength and Young's modulus of carbonate rocks. Bulletin of the International Association of Engineering Geology, 42, 75–83.
- Salma I., Maenhaut, W. 2006. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. Environmental Pollution, 143, 479-488.
- Salma I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp É., Záray Gy. 2001. Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species. Atmospheric Environment, 35, 4367–4378.
- Salma I., Chi, X., Maenhaut, W. 2004. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. Atmospheric Environment, 38, 27–36.
- Salma I., Ocskay R., Reas, N., Maenhaut, W. 2005. Fine structure of mass size distributions in an urban environment. Atmospheric Environment, 39, 5363–5374.
- Salma I., Pósfai M., Kovács K., Kuzmann E., Homonnay Z., Posta J. 2009. Properties and sources of individual particles and some chemical species in the aerosol of a metropolitan underground railway station Atmospheric Environment, 43, 3460–3466
- Sawdy, A., Heritage, A. 2007. Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation. Environmental Geology, 52, 303-315.
- Sanjurjo Sánchez, J., Alves, C.A.S., Vidal Romani, J.R., Fernández Mosquera, D. 2009. Origin of gypsum-rich coatings on historic buildings. Water, Air and Soil Pollution, 204, 53–68.
- Schafarzik F. 1904. A magyar szent korona országainak területén létező kőbányák. Budapest, Franklin-Társulat Könyvnyomdája
- Schafarzik F., Vendl A., Papp F. 1964. Geológiai kirándulások Budapest környékén. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 296p.
- Schaffer, R.J. 1932. The weathering of natural building stones. His Majesty's Stationary Office, London, 149p.
- Scheuer Gy., Schweitzer F. 1983. A Budai- és Gerecse hegységi édesvízi mészkőösszletek építőipari hasznosításának lehetőségei. Építőanyag, 35, 445-457.
- Scheuer Gy., Schweitzer F. 1988. A Gerecse és a Budai-hegység édesvízi mészkőösszletei. Földrajzi Tanulmányok 20, Akadémiai Kiadó, Budapest, 131 p.
- Scheuer Gy., Schweitzer F. 1989. A süttői forrásvízi mészkő előfordulás építőipari vizsgálata. Építőanyag 41, 188-194.

- Scheuer Gy., Schweitzer F., Szlabóczky P. 1987. A budakalászi forrásvízi mészkő-előfordulás mérnökgeológiai vizsgálata. Építőanyag, 39, 102-107.
- Schiavon, N. 1992. Decay mechanisms of oolitic limestones in an urban environment: King's College Chapel, Cambrdige and St. Luke's Church, London. In: Webster, R.G.M. (ed) Stone Cleaning and the Nature, Soiling and Decay Mechanisms of Stone, Donhead Publishing, London, 258-267.
- Schréter Z. 1953. A Budai- és Gerecse-hegység peremi édesvízi mészkő előfordulásai. Földtani Intézet Évi Jelentése 1949-ről, 111-150.
- Shadmon, A. 1989. Stone: An Introduction, Intermediate Technology Publications, London, 140p.
- Siedel, H., Pfefferkorn, S., von Plehwe-Leisen, E., Leisen, H. 2010. Sandstone weathering in tropical climate: Results of low-destructive investigations at the temple of Angkor Wat, Cambodia. Engineering Geology, 115, 182-192.
- Siegesmund, S., Dürrast, H. 2011. Physical and Mechanical Properties of Rocks. In. Siegesmund, S., Snethlage, R. (eds) Stone in Architecture. Springer, Berlin, 97-223.
- Siegesmund, S., Török Á. 2011. Building Stones. In. Siegesmund, S., Snethlage, R. (eds) Stone in Architecture. Springer, Berlin, 11-95.
- 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, 358-397.
- Siegesmund, S. Kracke, T., Ruedrich J., Schwartzburg, R. 2010. Jewish cemetary in Hamburg Altona (Germany): State of marble deterioration and provenance. Engineering Geology, 115, 200-208.
- Sindraba, I., Krage, L., Igaune, S., Vitnia, I. 2002. Corrosion and restoration of travertine and granite in the Freedom Monument (Riga, Latvia). In: Prikryl, R., Viles, H.A. (eds) Understanding and managing stone decay. The Carolinum Press, Prague, 275-284.
- Sindraba, I., Normandin, K.C., Cultrone, G., Scheffler, M.J. 2004. Climatological and regional weathering of Roman travertine. In: Prikryl, R., Siegel, P. (eds) Architectural and sculptural stone in cultural landscape. The Karolinum Press, Prague, 211-228.
- Slezakova, K., Castro, D., Begonha, A., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., Morais, S., Pereira, M.C. 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. Microchemical Journal, 99, 51-59.
- Smith, B.J., Curran, J.M. 2000. Surface modification of building stone in polluted urban environment. In: Rammalmair, D., Mederer, J., Oberthur, T., Heimann, R.B., Pentighaus, H. (eds) Applied mineralogy in research, economy, technology, ecology and culture. Balkema, Rotterdam, 67-70.
- Smith, B.J., Viles, H.A. 2006. Rapid catastrophic decay of building limestones: Thoughts on causes, effects and consequences. In: Fort, R., Alvarez de Buego, M., Gomez-Heras, M., Vazquez-Calvo, C. (eds) Heritage Weathering and Conservation, Taylor and Francis/Balkema, London, 1, 191-197.
- 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.

- Smith, B.J., Turkington, A.V., Warke, P.A., Basheer, P.A.M., McAlister, J.J., Menleely, J., Curran, J.M. 2002. Modelling rapid retreat of building sandstones. A case study from a polluted maritime environment. In: Siegesmund, S., Weiss, T.S., Vollbrecht, A. (eds) Natural Stones, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, Special Publications, 205, 339-354.
- Smith, B.J., Török Á., McAlister, J.J. and Megarry, J. 2003. Observations on the factors influencing stability of building stones following contour scaling: a case study of the oolitic limestones from Budapest, Hungary. Building and Environment, 38, 1173-1183.
- Smith, B.J., Warke, P.A., McGreevy, J.P., Kane, H.L. 2005. Salt-weathering simulations under hot desert conditions: agents of enlightenment or perpetuators of preconceptions? Geomorphology, 67, 211 227.
- Smith, B.J., Gomez-Heras, M., Viles, H.A. 2010. Underlying issues on the selection, use and conservation of building limestone. 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, 1-11.
- St. Clair, L., Seaward, M. 2004. Biodeterioration of rock substrate by lichens: progress and problems. In: St. Clair, L., Seaward, M. (eds) Biodeterioration of Stone Surfaces. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1-8.
- Steiger, M. 2004. Influence of salts on the freezing temperature of water: implications on frost damage to porous materials. In: Kwiatkowski, D., Löfvendahl, R. (eds) Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, ICOMOS, Stockholm, 179–186.
- Steiger, M. 2005. Crystal Growth in Porous Materials II: Influence of Crystal Size on the Crystallization Pressure. Journal of Crystal Growth, 282, 470-481.
- Steiger, M., Zeunert, A. 1996. Crystallization Properties of Salt Mixtures: Comparison of Experimental Results and Model Calculations. In: Riederer, J. (ed) 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, 1, 535-544.
- Steiger, M., Charola, A.E., Sterflinger, K. 2011 Weathering and Deterioration. In: Siegesmund, S., Snethlage, R. (eds) Stone in Architecture. Springer, Berlin, 227-316.
- Steiner, D., Burtchnew, H., Grass, H. 1992. Structure and disposition of particles from a spark ignition engine. Atmospheric Environment, 26, 997–1003.
- Stracquadanio, M., Apollo, G., Trombini, C. 2007. A Study of PM2.5 and PM2.5-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Urban Site in the Po Valley (Bologna, Italy). Water, Air and Soil Pollution, 179, 227-237.
- Sýkorová, I., Havelcová, M., Zeman, A., Trejtnarová, H. 2011. Carbon air pollution reflected in deposits on chosen building materials of Prague Castle. The Science of the Total Environment, 409, 4606–4611.
- Szabó J. 1893. Előadások a geológia köréből. Királyi Magyar Természettudományi Társulat, Budapest, 375p.
- Thomachot-Schneider, C., Gommeaux, M., Fronteau, G., Oguchi, C.T., Eyssautier, S., Kartheuser, B. 2011. A comparison of the properties and salt weathering susceptibility of natural and reconstituted stones of the Orval Abbey (Belgium). Environmental Earth Sciences, 63, 1447-1461.
- Thornbush, M.J., Viles, H.A. 2004. Integrated digital photography and image processing for the quantification of coloration on soiled limestone surfaces in Oxford, England. Journal of Cultural Heritage, 5, 185–190.
- Thornbush, M.J., Viles, H.A. 2008. Photographic monitoring of soiling and decay of roadside walls, central Oxford, England. Environmental Geology, 56, 777-787.

- Torfs, K.M., Van Grieken, R., Buzek, F. 1997. Use of Stable Isotope Measurements To Evaluate the Origin of Sulfur in Gypsum Layers on Limestone Buildings. Environmental Science and Technology 31, 2650-2655.
- Török Á. 1997. Deterioration of limestone buildings as a result of air pollution, examples from Budapest. In: Marinos, P.G., Koukis, G., Tsiambaos, G., Stournaras, G. (eds) Engineering Geology and the Environment, IAEG 1997 Athens, Balkema (Rotterdam), III., 3269-3273.
- Török Á. 2002a. 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. 2002b The influence of wall orientation and lithology on the weathering of ooidal limestone in Budapest, Hungary. In: Prykril, R., Viles, H. (eds) Understanding and managing stone decay. Carolinum Press, Prague, 229-240.
- Török Á. 2002c. Accelerated Building Stone Decay in Polluted Urban Environment and the Role of Environmental Factors in Deterioration of Limestone. In: van Rooy, J.L., Jermy, C.A. (eds) Engineering Geology for Developing Countries, 9th IAEG Congress, Durban, Balkema, Rotterdam, 1399-1405.
- Török Á. 2003a. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest. Building and Environment, 38, 1185-1192.
- Török Á. 2003b. Durva mészkőből épült műemlékek károsodása légszennyezés hatására. In: Török Á. (szerk) Mérnökgeológiai Jubileumi Konferencia, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 287-301.
- Török Á. 2003c. Facies analysis and genetic interpretation of travertine. Buda Vár-hegy, Hungary. Acta Geologica Hungarica, 46, 177-193.
- Török Á. 2004a. Comparison of the Processes of Decay of Two Limestones in a Polluted Urban Environment. In: Mitchell, D.J., Searle, D.E. (eds) Stone Deterioration in Polluted Urban Environments. Science Publishers Inc., Enfield, USA, 73-92.
- Török Á. 2004b. Gypsum-induced decay and weathering crusts on limestone buildings in urban environment of Budapest. In: Aires-Barros, L., Zezza, F. (eds) 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Lectures and Proceedings, Lisbon, Portugal, 211-214.
- Török Á. 2004c. Leithakalk-type limestones in Hungary: an overview of lithologies and weathering features. In: Prikryl, R., Siegel, P. (eds) Architectural and sculptural stone in cultural landscape. The Karolinum Press, Prague, 157-172.
- Török Á. 2004d. Műemléki kőzetek állapotromlásának külső jegyei 1. rész. Díszítő-Építő-Mű-Terméskő, 6/4, 27-29.
- Török Á. 2005a. Travertinó a műemlékekben: fácies jellegek, fizikai tulajdonságok és kőzetdiagnosztika. Földtani Közlöny, 135, 571-584.
- Török Á. 2005b. Gypsum-induced Decay on the Limestone Buildings in the Urban Environment of Budapest. International Journal for Restoration of Buildings and Monuments, 11, 71-78.
- Török Á. 2005c. Műemléki kőzetek állapotromlásának külső jegyei 2. rész. Díszítő-Építő-Mű-Terméskő, 7/1, 30-32.
- 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, 1, 199-204.

Török Á. 2006c. A mészkő szerepe az egyiptomi kultúrában. Díszítő-Építő-Mű-Terméskő 8/2, 38-42.

- Török Á. 2006d. Deterioration-related changes in physical properties and mineralogy of limestone monuments. Engineering geology for tomorrow's cities, The 10th IAEG Congress, Nottingham, United Kingdom, The Geological Society London, 297, 1-8.
- Török Á. 2007a. Morphology and detachment mechanism of weathering crusts of porous limestone in the urban environment of Budapest. Central European Geology, 50, 225-240.
- Török Á. 2007b. 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 and Francis, London, 61-66.
- Török Á. 2007c. Hungarian dimensional stones: an overview. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften. 158, 361-374.
- Török Á. 2008a. Black crusts on travertine: factors controlling development and stability. Environmental Geology, 56, 583-597.
- Török Á. 2008b. Építészeti kőanyagok előfordulása és felhasználása Magyarország területén a XVIII. századig. In: Szakáll S. (szerk) Ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig. Fókuszban az ásványi anyag. Egyetemi Kiadó, Miskolc, 137-155.
- Török Á. 2008c. Schmidt hammer and Duroscope tests in assessing surface properties of stones. In: Tiano, P., Pardini, C. (eds) In situ Monitoring of Monumental Surfaces. Edifir-Editzioni Firenze, Florence, 207-214.
- 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, 297, 1-8
- 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., 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, 1, 299-307.
- 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, 139-142.
- Török Á., Rozgonyi N. 2004. Mineralogy and morphology of salt crusts on porous limestone in urban environment. Environmental Geology, 46, 323-339.
- Török Á., Vásárhelyi B. 2010. The influence of fabric and water content on selected rock mechanical parameters of travertine, examples from Hungary. Engineering Geology, 115, 237-245.
- Török Á., Rozgonyi N, Prikryl, R., Prikrylová, J. 2004a. Leithakalk: the ornamental and building stone of Central Europe, an overview. In: Prikryl, R. (ed) Dimension stone. Balkema, Rotterdam, 89-93.
- Török Á., Weiss, T., Hüpers, A., Müller, C., Siegesmund, S. 2004b. The decay of oolitic limestones controlled by atmospheric pollution: a case study from the Parliament and Citadella in Budapest, Hungary. In: Kwiatkowski, D., Löfvendal, R. (eds) Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. ICOMOS Sweden, Stockholm, 2, 947-954.

Török Á., Hajnal G., Emszt Gy., Árpás E. L. 2005a. A Mátyás-templom kőzetanyagának állapota. Építőanyag. 57, 74-80.

- Török Á., Müller, C., Hüpers, A., Hoppert, M., Siegesmund, S., Weiss, T. 2007a. Differences in texture, physical properties and microbiology of weathering crust and host rock: a case study of the porous limestone of Budapest (Hungary). In: Prykril, R., Smith, J.B. (eds) Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation, Geological Society, London, Special Publications, 271, 261-276.
- Török Á., Stück, H., Quetscher, A., Glätzner, P., Siegesmund, S. 2007b. Comparative study of weathering features of stones in Hungarian castles: morphological characteristics and changes in physical properties. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 158, 931-955.
- Török Á., Licha, T., Simon, K., Siegesmund, S. 2011. Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation. Environmental Earth Sciences, 63, 675–693.
- Trudgill, S.T., Viles, H.A., Inkpen, R., Moses, C., Gosling, W., Yates, T., Collier, P., Smith, D.I., Cooke, R.U. 2001. Twenty-year weathering remeasurements at St Paul's Cathedral, London. Earth Surface Processes and Landforms, 26, 1129-1142.
- Vallet, J.M., Gosselin, C., Bromblet, P., Rolland, O., Vegés-Belmin, V., Kloppmann, W. 2006. Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: First results of the Bourges cathedral (France). Journal of Geochemical Exploration, 88, 358-362.
- Van Grieken, R., Gysels, K., Hoornaert, S., Joos, P., Osán, J., Szalóki, I., Worobiec, A. 2000. Characterisation of individual aerosol particles for atmospheric and cultural heritage studies. Water, Air and Soil Pollution 123, 215–228.
- Van T. T., Beck, K., Al-Mukhtar, M. 2007. Accelerated weathering tests on two highly porous limestones. Environmental Geology, 52, 283-292.
- Vendl A. 1943. A kőzetek pusztulása és megvédése. Természettudományi Közlöny, 1, 1-10.
- Vendl A. 1953. Geológia. Tankönyvkiadó, Budapest, 623p.
- Viles, H.A. 1993. The environmental sensitivity of blistering limestone walls in Oxford, England: a preliminary study. In: Thomas, D.S.G., Allison, R.J. (eds) Landscape Sensitivity. Wiley, Chichester, 309-326.
- Viles, H.A., Wood, C. 2007. Green walls? Integrated laboratory and field testing of effectiveness of soft wall capping in conserving ruins. In: Prykril, R. Smith, J.B. (eds) Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation, Geological Society, London, Special Publications, 271, 309-322.
- Viles, H.A., Goudie, A., Grab, S., Lalley, J. 2010. The use of the Schmidt Hammer and Equotip for rock hardness assessment in geomorphology and heritage science: a comparative analysis. Earth Surface Processes and Landforms, 36, 320–333.
- Warscheid, T., Braams, J. 2000. Biodeterioration of stone: a review. International Biodeterioration and Biodegradation, 46, 343–368.
- Watt, J., Hamilton, R. 2003. The Soiling of Buildings by Air Pollution. In: Brimblecombe P. (ed) The Effects of Air Pollution on the Built Environment. Air Pollution Reviews 2, Imperial College Press, London, 289-334.
- Webster, A., May, E. 2006. Bioremediation of weathered-building stone surfaces. Trends in Biotechnology, 24, 255-260.

Wendler, E., Sattler, L. 1996. Bohrwiderstandsmessungen als zerstörungsarmes Prüfverfahren. Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, 1, 145-159.

Winkler, E.M. 1968. Frost damage to stone and concrete: geological considerations. Engineering Geology, 2, 315–323.

Winkler, E.M. 1997. Stone in Architecture, 3rd Edition, Springer, Berlin, 313p.

- Wolf, C. 2002. Urban air pollution and health: an ecological study of chronic rhinosinusitis in Cologne, Germany. Health and Place, 8, 129–139.
- Yu, S., Oguchi, C.T. 2010. Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of Japanese building stones. Engineering Geology, 115, 226-236.

Zehnder, K., Arnold, A. 1989. Crystal growth in salt efflorescence. Journal of Crystal Growth, 97, 513–521.

WEB források [Hozzáférés dátuma]

- AIRPARIF 2002. Airparif website. http://www.airparif.asso.fr [2002. október]
- DEFRA 2002. DEFRA website. http://www.defra.gov.uk [2002. október]
- OMSZ 2009. http://www.met.hu/eghajlat [2009. december]
- Umwelt 2009. http://www.umweltdaten.de/luft/immissionen [2009. december]
- KSH 2011. http://portal.ksh.hu/pls/ksh/docs/hun/xstadat/xstadat_eves [2011. augusztus]
- Időjárás 2011. http://idojaras.co.hu/szekesfehervar-idojaras-elorejelzes [2011. augusztus]