

ANYAGTUDOMÁNY ÉS MŰEMLÉKI KUTATÁS: KÖZÉPKORI HABARCSOK VIZSGÁLATA A FELSŐ-AUSZTRIAI PRANDEGG VÁRROMÁBÓL

MATERIALWISSENSCHAFT UND DENKMALFORSCHUNG: UNTERSUCHUNGEN AN MITTELALTERLICHEN MÖRTELN VON DER BURGRUINE PRANDEGG (OBERÖSTERREICH)

ANALYTICAL SCIENCES AND MONUMENT PROTECTION: RESEARCH ON MORTAR FROM THE MEDIAEVAL FORTRESS PRANDEGG (UPPER AUSTRIA)

PINTÉR FARKAS¹, ROBERT WACHA², BAJNÓCZI BERNADETT³, BORSODINÉ
KOVÁCS MAGDOLNA³, TÓTH MÁRIA³

¹ Naturwissenschaftliches Labor, Bundesdenkmalamt, Arsenal 15/4, 1030 Wien, Österreich

² Landeskonservatorat für Oberösterreich, Bundesdenkmalamt, Rainerstraße 11, 4020 Linz, Österreich

³ MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

E-mail: farkas.pinter@bda.at

Abstract

In frames of the Austro-Hungarian cooperation the texture, microstructure, phase and chemical composition of mortars from the Gothic Prandegg castle (Upper Austria) were studied by using several methods including polarizing and cathodoluminescence microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and wet chemical analyses. Based on the detailed study of the original mortar the research aimed at preparing a restoration mortar identical or nearly identical to the original one in both appearance and characteristics.

Mortar samples contain high amount of poorly sorted silicate aggregate grains referring to the weathering products of the local granite. The binder is porous, shrinkage cracks appear rarely, most probably due to the continuous grain-size distribution of aggregates and the high amount of fine fraction. Latent hydraulic slag fragments with Ca-Mg-silica gel and/or silicate-hydrate zones on rim were identified in two samples. Despite these features, micro- and wet chemical analyses and microstructural observations did not confirm the presumed hydraulic character of the mortars. The heterogeneous, Mg-, Si- and Al-bearing calcareous binder and lime inclusions (lumps) indicate that carbonate rocks used for lime burning may be impure limestones and/or carbonate raw materials with different chemical composition, admixed during lime slaking. The results support the earlier assumption that gravels and boulders deposited by the river Enns at its Danube mouth, deriving from the Northern Calcareous Alps and serving as raw material for lime burning since the Middle Ages in the lime-poor regions north of the Danube, were also used during the construction of the castle.

Zusammenfassung

Im Rahmen einer österreichisch-ungarischen Kooperation zwischen dem Bundesdenkmalamt und dem Geochemischen Forschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften wurden diverse Mörtelproben der Burgruine Prandegg (Oberösterreich) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und strukturellen Eigenschaften mittels verschiedenen naturwissenschaftlichen Methoden untersucht. Ziel der Kooperation war die Zusammensetzung der Proben zu bestimmen um die historische Herstellungstechnik der Mörtel kennenzulernen und dadurch einen, für die Restaurierung geeigneten, authentischen Mörtel herstellen zu können. Im folgenden Artikel werden die Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Analysen dargestellt. Die Mörtelproben wurden mit Polarisations-, Rasterelektronen- und Kathodlumineszenzmikroskopie untersucht, die wichtigsten Bindemittelphasen mit der Hilfe von Röntgendiffraktometrie bestimmt. Nasschemische Analysen haben direkte Informationen über die hydraulischen Eigenschaften des Bindemittels geliefert. Auf Grund der Analysen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen. Jede Mörtelprobe weist einen hohen Anteil an schlecht sortierten, silikatischen Zuschlägen auf, der auf die Verwendung lokaler Verwitterungsprodukte (Grubensande) des granitischen Grundgesteins hindeutet. Es wurde weiterhin festgestellt, dass jeder Mörtel einen hohen Gesamtporosität, jedoch wenige Schwundrisse aufweist, die auf die Verwendung unsortierter Grubensande zurückzuführen sind. In zwei von fünf Proben konnten mit der Matrix gut verzahnte Schlackenreste mit hydratisierten Ca-Mg-Silikat- oder Gelsäumen festgestellt werden, die auf die latent hydraulischen Eigenschaften dieser Zusatzmittel verwiesen. Abgesehen von diesen, nur lokal auftretenden Erscheinungen, konnten jedoch die Mikro- und nasschemischen Analysen bzw. die mikrostrukturellen Beobachtungen die Hydraulizität des Bindemittels nicht bestätigen. Die inhomogene, mit MgO, SiO₂ und Al₂O₃ verunreinigte, chemische Zusammensetzung der Kalkmatrix und der Kalkspatzen deutet jedoch darauf hin, dass die für die Herstellung des Kalkes verwendeten carbonatischen Gesteine keine reinen Kalksteine waren und/oder der Kalk aus verschiedenen Rohstoffen zusammengemischt wurde. Auf Grund dieser Ergebnisse konnte die Theorie der Verwendung des Kalkschotters der Nördlichen Kalkalpen, der bei der Donaumündung der Enns schon im Mittelalter als Rohstoff für Kalkbrennen verwendet war, bestätigt werden.

Kivonat

Az együttműködésünk során a felső–ausztriai Prandegg gótikus váromjából származó habarcsok szövetét, mikroszerkezetét, fázis- és kémiai összetételét vizsgáltuk különféle módszerekkel (polarizációs és katódlumineszcens mikroszkópia, pásztázó elektronmikroszkópia, röntgen-pordiffrakció, nedveskémiai analízis). A kutatás célja volt, hogy a minták jellemzőinek megismerése után lehetőség legyen egy, az eredetivel mind megjelenésében, mind tulajdonságaiban a lehető legjobban megegyező restaurátorhabarcs elkészítésére.

A habarcsminták nagy mennyiségű, gyengén osztályozott szilikátos adalékanyagot tartalmaznak, ami a helyi gránit mállási terméke. A kötőanyaguk porózus, de zsugorodási repedések szinte nincsenek, ami a folytonos szemcseeloszlású és nagy mennyiségű finomfrakciót tartalmazó adalékanyaggal magyarázható. Két mintában a kötőanyaggal összefogazódott és a határfelületeken Ca–Mg–kovagél és/vagy –szilikáthidrát zónákat mutató, látens hidraulikus tulajdonsággal bíró salaktörmelékeket azonosítottunk. Ezekről eltekintve viszont sem a mikro- és nedveskémiai analízis, sem a mikroszerkezeti megfigyelések nem támasztották alá a kötőanyagok feltételezett hidraulikus jellegét. Az inhomogén, magnéziummal, szilíciummal és alumíniummal szennyezett meszes kötőanyagok és mészcsomok arra utalnak, hogy a mészégetésre használt karbonátos kőzetek nem tiszta mészkövek lehettek és/vagy különböző összetételű karbonátos nyersanyagokat keverték össze a mésztoltás során. Az eredmények alapján alátámasztottuk azt a korábbi elképzelést, miszerint az Enns folyó Duna-torkolatában lerakott kavics- és görgetegösszetét - amely az Északi Mészköalpokból származik és már a középkor óta a mészégetés alapanyaga a Dunától északra eső, mészből szegény területeken - a vár építése során szintén felhasználták.

KEYWORDS: LIME MORTAR, MICROSCOPY, PHASE ANALYSIS, AGGREGATE, MICROSTRUCTURE

SCHLAGWÖRTER: KALKMÖRTEL, MIKROSKOPIE, PHASENANALYSE, ZUSCHLAG, MIKROSTRUKTUR

KULCSSZAVAK: MÉSZHABARCS, MIKROSKÓPIA, FÁZISANALÍZIS, ADALÉKANYAG, MIKROSZERKEZET

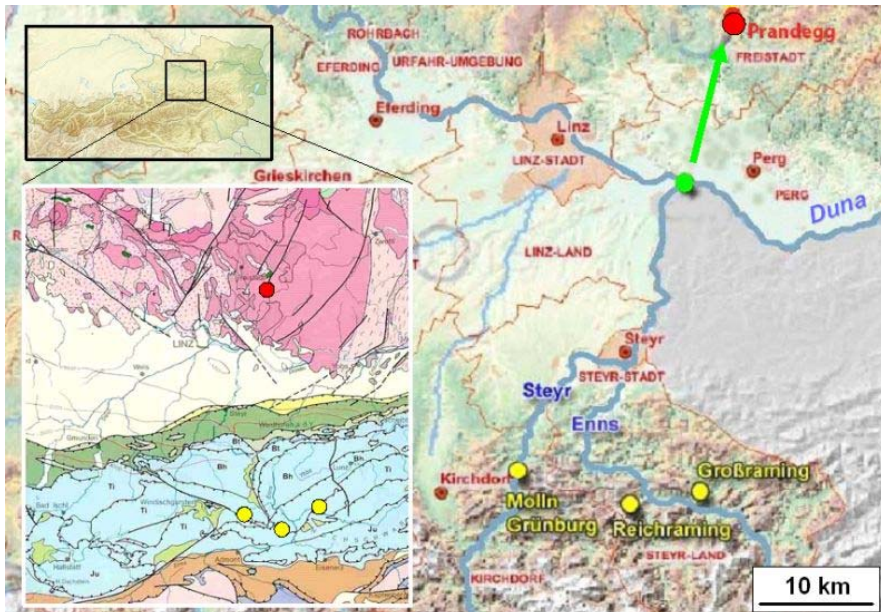
Bevezetés

A szakszerű műemléki helyreállítások elengedhetetlen feltétele a megfelelő anyagtani háttérismeret megléte. E nélkül sem az anyagok viselkedése, sem azok károsodási folyamata nem érthető meg és a helyreállításra szánt megfelelő anyag kiválasztása is komoly nehézségekbe ütközhet. A fenti megállapítások különösen érvényesek a történeti habarcs- és vakolatrendszerekre. Pusztán gazdasági megfontolásból, ami nem ritkán még Nyugat-Európában is a legnyomósabb érv szokott lenni a restaurálás során, bevett gyakorlat, hogy a 2-3 legfontosabb fizikai paraméter (vízfelvétel, páraáteresztő-képesség, sótartalom, stb.) mérésén túl nem történnek további anyagtudományi vizsgálatok. Csak ezen - valójában nélkülözhetetlen, de az anyag nem minden tulajdonságát leíró értékek alapján - kerülnek elő a „fiókból” az elmúlt évek-évtizedek többé-kevésbé bevált receptúrái, amelyből majd az egyik képviselni fogja a helyreállításra szánt összetételt.



1. ábra: Prandegg városa

Abb.1.: Die Burgruine Prandegg



2. ábra: A környező terület geológiai felépítése az Enns torkolatában található kavicsösszlettel (zöld pont) és a jelenleg ismert Északi-Mészkő-, és Előalpi fontosabb mészkőlelőhelyekkel és – bányákkal (sárga pontok)

Abb. 2.: Geologischer Aufbau der Gegend mit dem Kalkschottervorkommen in der Enns-Mündung (grüner Punkt) und einigen, wichtigen Kalksteinvorkommen in den Voralpen (gelbe Punkte)

A jelen írás keretében bemutatott eredmények egy komplex kutatás-helyreállítási projekt részét képezik, amelynek célja a Felső-Ausztriában található Prandegg várromának (1. ábra) középkori falazatainak restaurálása-konzerválása.

A várrom Linztől ÉK-re, légvonalban megközelítőleg 25 km-re található a Cseh-Masszivum középhegységi vidékén (2. ábra). Az épületet először a 13. században említik a krónikák. Legnagyobb jelentőségét és méretét a gótikában éri el, majd jelentősége a 17. század elejéig folyamatosan csökkent (Baumert & Grüll, 1988). A területet alkotó paleozoós zömében gránitos kőzetek mellett karbonátos üledékes mészkő vagy metamorf (márvány) kőzetek a környéken nem találhatóak. Ez utóbbi tény alapján feltételezhető volt, hogy a habarcskészítéshez a nyersanyagot távolabbi vidékekről kellett a helyszínre szállítani. Korábbi kutatások (Wacha 2010) megállapították, hogy a mészkészítéshez legközelebb fellelhető nyersanyagforrás az Enns folyónak a Duna torkolatában lerakott és már évszázadok óta ismert kavics- és gőrgetegösszlete (2. ábra).

Az Északi-Mészkő-Alpok változatos mezozoós, karbonátos kőzeteiből (Wettersteini Mészkő, Dachsteini Mészkő, mészmárgák, meszes homokkövek, stb.) lekoptatott üledék egyszerű kitermelhetősége és a mészégetésre mindenféle előkészítés nélküli azonnali felhasználhatósága következtében közkedvelt nyersanyagként számított a Dunától északra elterülő, meszes nyersanyagokban szegény vidéken (Wacha 2010).

A kutatás során a következő kérdésekre kerestük a válaszokat:

- a szóbanforgó falazóhabarcs-minták ásványi-geokémiai összetétele
- a kötőanyag jellege (pl. meszes, dolomitos, hidraulikus)
- a kötőanyag eredetének pontosítása
- az elmúlt évtizedek helyreállításainál használt kötőanyagok tulajdonságai, az eredeti falazattal való kompatibilitásuk vagy inkompatibilitásuk jellege.

A kutatás végső célja a megszerzett ismeretek alapján egy, az eredeti összetételhez mind az anyag ásványos összetételében, mind a fizikai paramétereiben a lehető legjobban hasonlító, autentikus habarcsreceptúra összeállítása volt, mely a későbbiek során restaurátori anyagként használható fel. A jelen cikk a terjedelmes kutatásnak és restaurátori munkának a habarcsok ásványtani-geokémiai összetételére vonatkozó részét tárgyalja.

Mintavételezés, vizsgálati módszerek

A rendelkezésre álló nagyszámú mintából öt falazó- és fugázóhabarcsot választottunk ki a vizsgálatokhoz (1. táblázat). A mintákat az általános, makroszkópos dokumentáció után kétfelé törtük. Az egyik félből kék pigmenttel színezett Araldit 2020 műgyantába vákuumimpregnálással beágyazott, 30 µm vastag, polírozott felületű vékonycsiszolatok készültek. A csiszolatokat Zeiss AxioScope.A1 polarizációs mikroszkópban, majd Nikon Eclipse E600 mikroszkópra szerelt Reliotron típusú katódlumineszcens berendezéssel, valamint szénvel való legőzölés után Zeiss EVO MA 15 pásztázó elektronmikroszkópban vizsgáltuk.

A pontszerű mikrokémiai elemzéseket Oxford DryCool típusú energiadiszipatív röntgenspektrométerrel (EDS) végeztük. A minták másik feléből apró felületi darabokat letörve és arannyal való legőzölés után a mikroszerkezeti tulajdonságokat vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkópban (Zeiss EVO MA 15).

A minták maradék részét először óvatos mechanikus töréssel apróztuk, majd ultrahangos xilolfürdőben dezintegráltuk. A leszűrt és 40 °C-on kiszáritott mintákat sztenderd szitasoron szitáltuk, majd a 100 µm-nél kisebb, kötőanyagban feldúsított frakciót röntgendiffrakciós fázisanalízissel (Philips PW 1730 röntgendiffraktométer) vizsgáltuk. A maradék kötőanyagból nedveskémiai eljárásban 1M-os HCl-lel, 60 perces reagáltatással kioldottuk a Ca, Mg, Al és Fe tartalmat. A kötőanyag oldható Si tartalmát 10%-os HCl-lel, 5 percig tartó reagáltatással nyertük ki (Mertens 2009). Az oldatok elemkoncentrációját Perkin Elmer AAnalyst 300 atomabszorpciós spektrométerrel mértük. A kapott kémiai eredményekből az ún. Boynton képlet alapján (Boynton 1980) meghatároztuk a kötőanyagok cementációs indexét (CI).

$$CI = (1,1 \times \%Al_2O_3 + 0,7 \times \%Fe_2O_3 + 2,8 \times \%SiO_2) / (\%CaO + 1,4 \times \%MgO)$$

A képlet alapján a számlálóban található Al_2O_3 , Fe_2O_3 és SiO_2 mennyisége a mátrix hidraulikus jellegére ad információt. A kíméletes kémiai oldásnak nagy előnye, hogy a mérés csak a kötésben résztvevő elemeket veszi figyelembe, ezáltal nagy biztonsággal kiszűrhetők az igen finomszemcsés és finoman diszpergált szilikátos törmelékfázisok zavaró hatásai. A pusztán csak mechanikai aprítás és szitálás után elvégzett teljes kémiai elemzés során nagy valószínűséggel pontatlan (magasabb) Al_2O_3 , Fe_2O_3 és SiO_2 értékeket kapnánk, amiből hibás következtetéseket vonnánk le az anyag hidraulikus jellegéről.

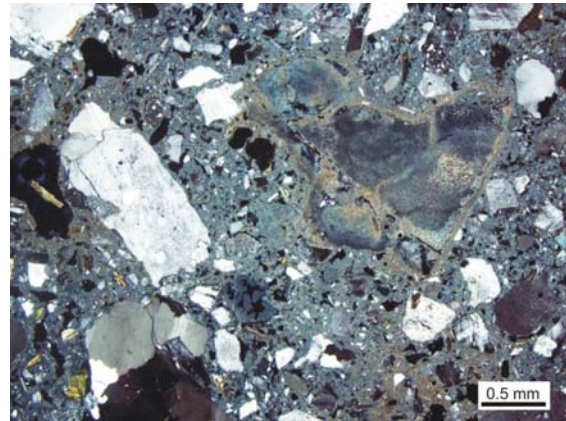
Eredmények

Petrográfia

Adalékanyagok

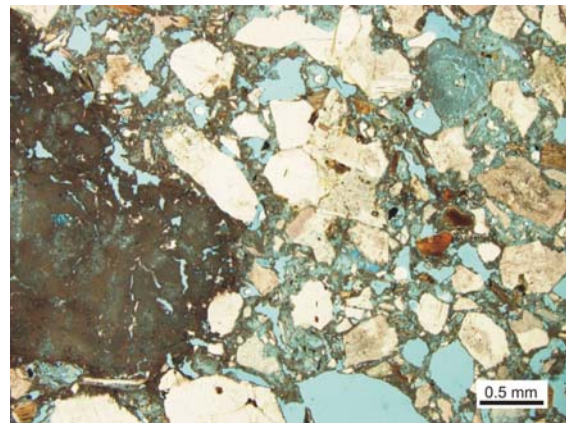
A vizsgált minták nagy mennyiségű adalékanyagot tartalmaznak. A csiszolati képek alapján megbecsült kötőanyag-adalékanyag arány (b/a) a történeti habarcsokra jellemzően alacsony 1:4-1:6 közötti értékeket mutatott (**1. táblázat**).

Az adalékanyag típusát tekintve minden mintában a helyben uralkodó mélységi magmás (**3-4. ábra**) és két mintában (PG-4, -5) kisebb részben metamorf közettípusokat találtuk. Mindezek alapján a mintában uralkodnak a gránit törmelék szemcsék, a PG-4, -5 mintákban kevés csillámpala, gneisz és polikristályos kvarc szemcse is előfordul.



3. ábra: Jellegzetes szöveti kép szilikátos adalékanyag-szemcsékkel és inhomogén mészcsozóval (PG-3 minta, keresztezett nikolok)

Abb. 3.: Charakteristisches Gefügebild mit silikatischer Körnung und inhomogenen Kalkspatzen (Probe PG-3, gekreuzte Polarisatoren)



4. ábra: Porózus szövétű habarcs szilikátos adalékanyag-szemcsékkel és homogén megjelenésű mészcsozóval (PG-4, párhuzamos nikolok)

Abb. 4.: Poröse Matrix mit silikatischer Körnung und homogenem Kalkspatz (Probe PG-4, 1 Polarisator)

Az ásvány szemcsék (kvarc, kálic földpát, mikroclin, plagioklász, muszkovit, biotit, apatit, cirkon stb.) is egyértelműen a fenti közettípusok aprózódási termékeinek tekinthetők, a legtöbb földpátszemcse szericesedett. A mintákban feltűnően magas volt a csillámok aránya, különösen a finomabb (< 50 µm) frakcióban. A szemcsék gyengén-közepesen koptatottak, és általában rosszul kerekítettek. A törmelékfrakciók minden egyes mintában rosszul osztályozottak.

A szemcsék mérete a már említett < 50 µm-től az 4-6 mm-es mértettartományig terjed. Az átlagos szemcseméret mintánként változó, de zömében a 0,2-0,6 mm-es mértettartományba tehető. A minták összefoglaló petrográfiai leírását az **1. táblázat** tartalmazza.

1. táblázat: A minták mikroszkópos tulajdonságai, a finomszemcsés frakció fázisösszetétele**Tabelle 1.:** Mikroskopische Eigenschaften der Proben und Zusammensetzung der Feinfraktion

Minta	Mintvételi hely/minta	Adalékanyag átlagos/maximális szemcsemérete	Adalékanyag	Becsült b/a arány	Fázisösszetétel(< 100 µm frakció, XRD)
PG-1	kapu, nyugati falazat, 1-es próbafelület/ falazó habarcs kb. 10 cm mélyről	300 - 500/2500 µm	monokristályos kvarc/ polikristályos kvarc, kálföldpát, mikroclin, plagioklász, muszkovit, biotit, gránit, akcesszóriák (apatit, cirkon)	~1:4	calcit > kvarc > plagioklász > kálföldpát > 10 Å filloszilikát
PG-2	kapu, nyugati falazat, 1-es próbafelület/ fugázó habarcs a felszínről	200 - 500/3000 µm		~1:4-5	calcit > kvarc > plagioklász > kálföldpát > 10 Å filloszilikát > kaolinit (gipsz?) > amorf
PG-3	örtorony északi falazata, 3-as próbafelület/ fugázó habarcs a felszínről	100 - 400/4000 µm		~1:5	calcit > kvarc > plagioklász > kálföldpát > 10 Å filloszilikát
PG-4	déli falazat a kapubejáró mellett, 6-os próbafelület/ falazó habarcs kb. 20 cm mélyről	200 - 500/25000 µm	monokristályos kvarc/ polikristályos kvarc, kálföldpát, mikroclin, plagioklász, muszkovit, biotit, gránit, gneisz, kvarcit, ~ akcesszóriák (apatit, cirkon)	~1:5-6	calcit > kvarc > plagioklász > kálföldpát > 10 Å filloszilikát > kaolinit
PG-5	déli falazat a kapubejáró mellett, 6-os próbafelület/ mélyről fugázó habarcs a felszínről	300 - 600/4500 µm		~1:5	calcit > kvarc > plagioklász > kálföldpát > 10 Å filloszilikát > amorf

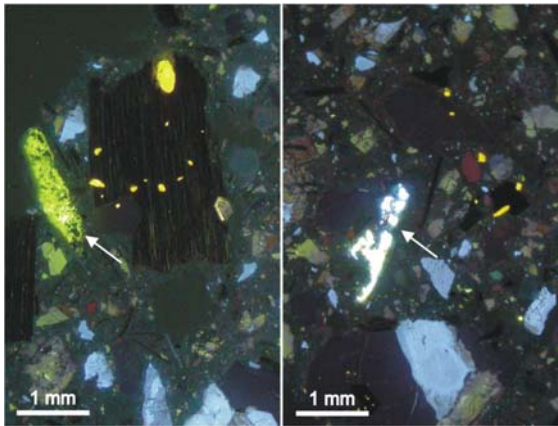
Kötőanyag

A minták kötőanyaga finomszemcsés, zömében CaCO₃-ból álló, de optikai jellege alapján némileg inhomogén mátrix. A szöveti kép alapján egyértelmű hidraulikus vagy maradványfázisok nem azonosíthatók. Szintén a történeti habarcsokra jellemző módon, minden mintában megfigyelhetők nagyméretű (0,1-2 mm) közepesen és gyengén koptatott mészcsoomók, gyakran inhomogén belső szerkezettel (**3. ábra**).

Ezen mészcsoomók jelenléte a habarcs kismértékű homogenizálására és/vagy a kevés vízzel történő, ún. szárazoltás nevű eljárásra utalhatnak (Hughes & Cuthbert 2000). Mivel ezek a törmelékek egyértelműen a kötőanyaghoz kapcsolódnak, mégha nem is mindegyikük vesz részt a kötésben,

adott esetben fontos információkkal szolgálhatnak az eredeti nyersanyagok tulajdonságairól.

A mátrix porozitása magas. Jellegzetes, nagyméretű és szabálytalan alakú légpórusok dominálnak. A beágyazáshoz használt műgyantának a kötőanyagban átsejtlő kék színe a mátrix magas kapilláris porozitására utal (**4. ábra**). A mintákban igen kevés zsugorodási repedés figyelhető meg (3-4. ábrák), egyes másodlagos mikrorepedések, és a légpórusok falait a környezetükben magasabb törésmutatójú mikrit vonja be vagy cementálja, ami a mészhabarcsokra jellemző öngyógyító folyamatokra utal (Hughes & Cuthbert 2000).



5. ábra: Intenzív lumineszcenciát mutató, szilikátos összetételű salakanyag-szemcsék (nyílak, PG-2 minta, katódlumineszcens képek)

Abb. 5.: Intensiv lumineszierende Schlackenfragmente in der Probe PG-2 (siehe Pfeile, CL-Mikroskopie)

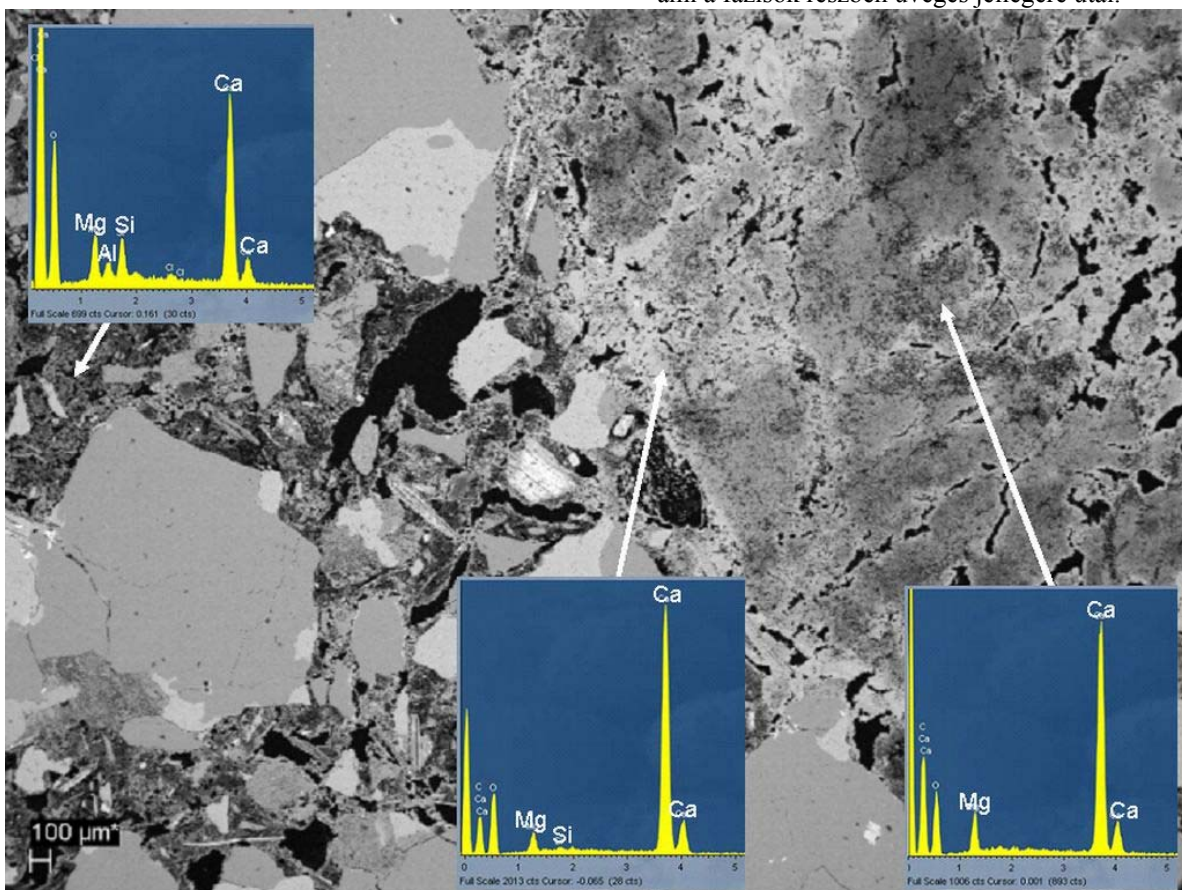
Katódlumineszcens vizsgálatok

A katódlumineszcens vizsgálatoknak mesterséges építőanyagokon való alkalmazására ezidáig kevés

próbálkozás történt (Götze 2009). A módszert tesztelés céljából a polarizációs mikroszkópi és SEM vizsgálatokhoz kapcsolódó, az utóbbit előkészítő megfigyelésekhez alkalmaztuk. A katódlumineszcencia főleg karbonátokra és egyes szilikátásványokra való alkalmazhatóságát tanulmányoztuk, és minták kötőanyagának egyéb optikai módszerekkel nem kimutatható tulajdonságait vizsgáltuk.

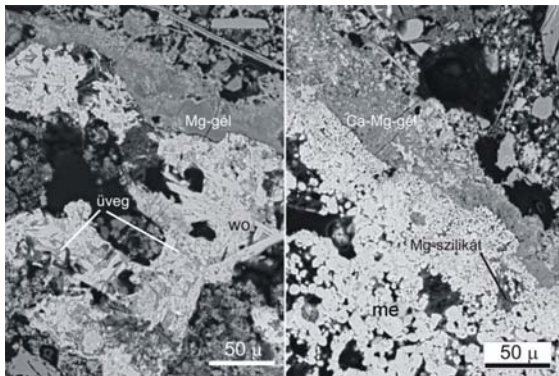
A karbonátos kötőanyag egyik mintában sem vagy csak lokálisan lumineszkált gyenge narancs-vörös színű. A lumineszkáló zónák az optikai mikroszkópos megfigyelések alapján másodlagos mikrorepedés-kitöltéseknek bizonyultak.

A PG-2 és -3 mintákban egyes, kisebb méretű mészcsomok gyenge, de a mátrixtól határozottan elkülöníthető narancs-vörös színű lumineszkáltak, de a többi mintában nem mutattak lumineszcenciát. A PG-2- és PG-5 mintában több kisebb, igen intenzív világoszöld és kékes színű lumineszkáló szemcse figyelhető meg (**5. ábra**). A szintén lumineszkáló kvarc- és földpátszemcséktől jól elkülöníthető törmelékek polarizált fényben barna színűnek és részben izotrópnak mutatkoznak, ami a fázisok részben üveges jellegére utal.



6. ábra: Alapanyag és inhomogén mészcsoomó mikrokémiai analízise (PG-1 minta, visszaszórtelektron-kép, EDS mérések)

Abb. 6.: Mikrochemische Analyse des Bindemittels und eines inhomogenen Kalkspatzes (Probe PG-1, BSE-Bild, REM-EDX Analyse)



7. ábra: Salakanyagok fázisai (visszaszórtelektron-kép, PG-2 minta)

Abb. 7.: Mikrochemische Analyse der Phasen in den Schlackenfragmenten (Probe PG-2, BSE-Bild, REM-EDX Analyse)

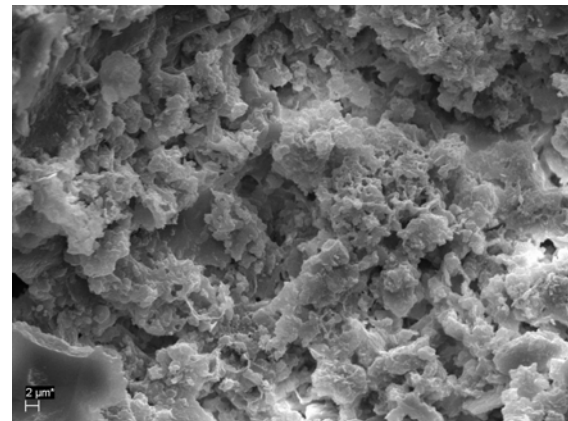
Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok célja a petrográfiai és katódlumineszcens megfigyelések során felmerült kérdések tisztázása, valamint a bizonytalan fázisok azonosítása volt.

A mintákban a visszaszórtelektron-képek alapján olyan mátrix területeket választottunk ki, ahol finomszemcsés adalékanyagok a kémiai elemzést nem zavarták. A félkvantitatív mérések alapján a zömében kalciumot (85-95% CaO) tartalmazó kötőanyagban kevés magnéziumot (7-9% MgO), szilíciumot (5-8% SiO₂) és alumíniumot (1-3 % Al₂O₃) is kimutattunk (**6. ábra**).

A minták mészcsoái szintén heterogén összetételűek: a karbonátos (Ca, Mg) összetevők mellett kevés szilíciummal és alumíniummal is szennyezett típusok és zónák is megfigyelhetők (**6. ábra**).

A katódlumineszcens mikroszkópi vizsgálatok során megfigyelt, zöld és világos kéken lumineszkáló szemcsékben több fázis különíthető el. A kékesen lumineszkáló szemcsék Ca-Mg-K-(Na)-tartalmú, feltételezhetően üvegfázisú mátrixában léces wollastonit kritályok, és valószínűleg szintén üveges, Ca-K-Mg-tartalmú szemcsék ágyazódnak be (**7. ábra**). A szemcsék pereme mentén repedezett, feltételezhetően eredetileg (Ca)Mg-szilikát-hidrát, jelenleg (Ca)Mg-gél zóna figyelhető meg. A zölde színű lumineszkáló törmelékek apró, hipidiomorf-idiomorf merwinit (Ca₃MgSi₂O₈) szemcséket tartalmaztak, köztes Mg-szilikát vagy -üveg mátrixszal. A kötőanyag felé itt is megfigyelhető egy átmeneti, a habarcs mátrixszával részben összefogazódott dehidratált Ca-Mg-gél és/vagy Ca-Mg-szilikát-hidrát öv (**7. ábra**).



8. ábra: Mikrokrisztályos CaCO₃ és porózus szerkezet a PG-3-as mintában (szekunderelektron-kép)

Abb. 8.: Mikrokrisztalliner CaCO₃ und poröse Matrix in der Probe PG-3 (REM-SE Bild)

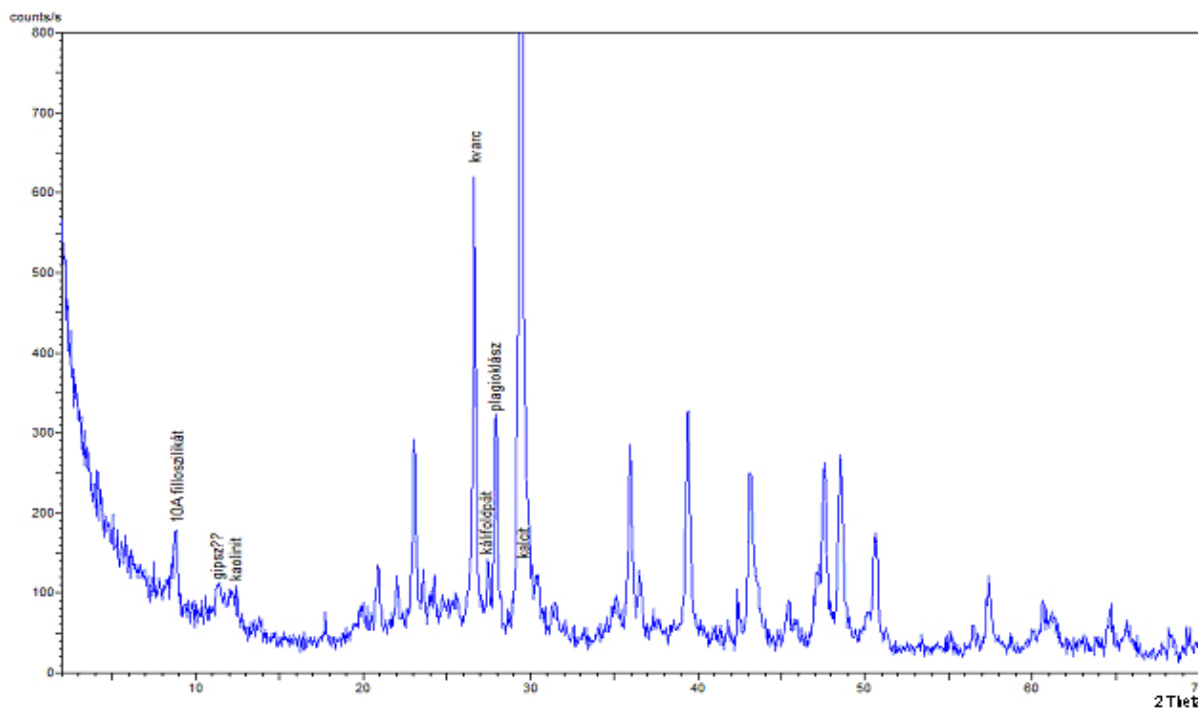
A minták tört felületén végzett mikroszerkezeti megfigyelésekkel és mikrokémiai analízissel a mikrites kötőanyagban esetlegesen előforduló lemezes-szálás vagy túszerű hidrát-fázisok nyomait kerestük. A mikrites kötőanyag idiomorf-hipidiomorf CaCO₃ szemcséinek átlagos mérete 0,5-4 µm. Minden mintában megfigyelhetők porózusabb és kevésbé porózus részek (**8. ábra**). Ezek a lokális porusméret-változások feltehetően a kötőanyag kioldódásához, majd újbóli kiválásához köthetők. Egyértelműen hidrát-fázisokhoz köthető szerkezeteket nem találtunk a mintákban, ezt a morfológiai megfigyeléseken túl a mikrokémiai analízis is alátámasztotta. Egyes 5-10 µm méretű, finomszemcsés, lemezes fázisok az adalékanyagot alkotó csillámhoz vagy agyagásványhoz köthetők.

Röntgen-pordiffrakciós vizsgálat

A habarcsok szitálással feldúsított kötőanyagán készült röntgenpordiffrakciós fázisanalízis alapján megállapítható, hogy a finomfrakció viszonylag nagy arányban tartalmaz a kötőanyagtól idegen, azaz az adalékanyaghoz tartozó szilikát-fázisokat (**9. ábra**). A vizsgált frakciókban a zömében kvarc és földpát fázisok mellett 10 Å filloszilikát és kevés kaolinit található. Az utóbbi fázis a földpátok mállástermékeként tekinthető. A PG-2 minta nyomokban gipszet tartalmaz, a PG-2 és -5 mintákban az alapvonal 18-34° 2θ szögterületben való megemelkedése kis mennyiségű röntgenamorf fázis jelenlétére utal.

Kémiai összetétel

A kötőanyagok kémiai kioldásával előállított és a feloldott anyagmennyiségre vonatkoztatott elemkoncentrációk, valamint a bevezetőben megadott képlet alapján az ezekből számolt cementációs index (CI) értékeit a **2. táblázat** tartalmazza.



9. ábra: A PG-2 minta röntgendiffraktogramja

Abb. 9.: Röntgendiffraktogramm der Probe PG-2

2. táblázat: A minták alapanyagának kémiai összetétele (tömeg%)

Tabelle 2.: Chemische Zusammensetzung der Bindemittel (Gew. %)

Minta	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CI
PG-1	37,4	8,5	1,2	2,8	0,8	0,14
PG-2	42,1	6,2	2,5	4,4	0,7	0,25
PG-3	43,9	8,7	2,6	2,8	0,8	0,15
PG-4	45,0	7,6	1,2	2,5	0,7	0,12
PG-5	38,4	10,1	2,4	5,8	1,4	0,27

Az irodalmi adatok (Boynton 1980) alapján a cementációs index értékei 0,3-0,5 között gyengén, 0,5-0,7 között közepesen és 0,7-1,1 között erősen hidraulikus kötőanyagra utalnak. A vizsgált minták kötőanyagai értékeik alapján nem tekinthetők hidraulikus jellegűnek. Két minta (PG-2 és -5) CI értéke némileg megközelíti a 0,3-at, ami viszont szintén inkább csak a karbonátos kötőanyag természetes szennyezettségére, esetleg az optikai módszerekkel kimutatott salakszerű és látens hidraulikus jellegeket hordozó törmelék szemcsék jelenlétének tudható be.

Következtetések

A felső-ausztriai prandeggi várrom gótikus falzatából származó habarcsok ásványos összetételét, szöveti-szerkezeti sajátosságait, esetleges hidraulikus jellegét vizsgáltuk és a

készítésüknél felhasznált nyersanyag eredetét kerestük.

A minták adalékanyagai egységesen a terület helyi geológiai adottságait tükrözik vissza. Az osztályozatlan, koptatatlan vagy gyengén koptatott szemcsék a gránit, mint uralkodó közettípus helyi mállási termékének tekinthetők. Figyelemreméltó a mind mikroszkóposan, mind a röntgendiffrakciós fázisanalízis során kimutatott nagy mennyiségű finomfrakció jelenléte a mintákban. A habarcsok kötő- és adalékanyagának aránya (b/a) és az adalékanyag szemcseméret-eloszlása döntően befolyásolta a habarcsnak a zsugorodási repedésre való hajlamát, és a kapillaris pórusok kialakulásának mértékét. Minél magasabb a b/a arány, annál hajlamosabb a (mész)habarcs a zsugorodási repedésekre, illetve minél magasabb a finomfrakció aránya, annál nagyobb a kapillaris pórusok kialakulására való hajlam. A mintáknál mindkét jelenség jól megfigyelhető: a habarcsok gyakorlatilag zsugorodási repedésektől mentesek, viszont magas porozitásúak, ami mészhabarcsoknál általános jelenség, mindazonáltal a legtöbb mintában a kapillaris pórusok átlagos mérete (<10 µm) némileg kisebb más meszes habarcsokhoz viszonyítva. A kapillaris pórusok jelentősége különösen a habarcs és a falazat nedvességtranszportjánál mutatkozik meg. A mikroszerkezet alapján kijelenthető, hogy a vizsgált habarcsok feltételezhetően nemcsak némileg magasabb vízfelvételi, az ún. w-értékkel rendelkeznek, hanem a nedvességnek a falazatból

való jobb elvezetésében, leadásában is kiemelt szerepet játszottak.

A készítési technológia vizsgálatának sarkalatos pontja volt a kötőanyag összetételének, jellegének vizsgálata. A történeti meszes kötőanyagokban szinte mindig előfordul (Hughes & Cuthbert 2000) jellegzetes mészcsomok a prandeggi habarcsokban is megjelennek. A mészcsomoknak a helyenként inhomogén, és a kalcit jellegzetesen magas törésmutatójától markánsan eltérő, alacsony törésmutatójú, néha optikailag közel izotróp karakterű zónái az égetésre használt nyersanyag(ok) inhomogonitására és/vagy kevert voltára engednek következtetni. Mindazonáltal az ezen megfigyelések alapján feltételezett hidraulikus jellegét nem támasztották alá sem a kémiai, sem a pásztázó elektronmikroszkópos mérések. A minták alapanyagában mért kis mennyiségű SiO_2 és Al_2O_3 tartalom összességében nem haladja meg a történeti és a modern mész kötőanyagokban (pl. CL 80, CL 70, Tesch & Middendorf 2006) is jelen lévő ún. természetes szennyezők mértékét. Két minta (PG-2, -5) CI értéke közelítette meg a definíció alapján (Boynton 1980) gyengén hidraulikus tulajdonságú kötőanyagok csoportját. Ezekben a mintákban találtuk a feltételezhetően látens hidraulikus tulajdonságokkal bíró mesterséges salaknak tekinthető adalékszemeseket. A szemcsék és a meszes kötőanyag határán kialakult (Mg)-Ca-szilikát-hidrát vagy dehidratálódott Ca-Mg-gélszerű (Diekamp & Konzett 2007) reakciószegélyek a látens hidraulikus tulajdonságú salakok és a mátrix közti reakciókra utalnak, így ezekben a zónákban a kötőanyag minden bizonnyal hidraulikus jellegekkel is rendelkezik. Hasonló adalékokat, ásványos összetételt és reakciózónákat írtak le Tirolból, szintén gótikus vakolatokból (Diekamp & Konzett 2007). A teljes kötőanyagban mért kémiai jellegét azonban ezek a helyi reakciószegélyek feltehetően nem befolyásolták jelentősen. A röntgendiffraktogramon észlelt kis mennyiségű amorf fázis jelenléte ezekben a mintákban a fenti reakciózónákra, esetleg a Si-gazdagabb mészcsomokban található amorf fázis jelenlétére is utalhat. Mivel a minták nem tartalmaztak olyan alulégetett karbonátos közettöredékeket, amelyek szöveti vizsgálatával egyértelműen bizonyítható lett volna a mészégetéshez használt karbonátos közetek típusa (Hughes & Cuthbert 2000), ezért a petrográfiai megfigyelések alapján nem tudunk konkrét bizonyítékkal szolgálni a nyersanyag eredetével kapcsolatban. Azonban a kötőanyagok vizsgálata során megfigyelt heterogén nyersanyag-

összetétel megerősítette a falazati habarcsokban megjelenő, részben alulégetett kavicsok és görgetegek jelenlétét is, amelyek anyaga többfajta, meszes-dolomitos, valamint enyhén kovás mészkő (Pintér 2009; Wacha 2010). Mindezek alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a kötőanyag készítésére a Dunától délre fekvő alpi területekről származó, majd az Enns-folyó torkolatában lerakott és az objektumhoz földrajzilag legközelebb található, hordalékanyagot használták fel.

A készítési technológia két sarkalatos pontja, nevezetesen a nagy mennyiségű, osztályozatlan adalékanyag és a különböző összetételű karbonátos kavicsokból égetett, oltott és bekevert mész együttesen hozhatta létre a habarcsok-vakolatok előnyös tulajdonságait és a „tisztá” mész kötőanyagokhoz képest az időjárás viszontagságainak jobban ellenálló kötőanyagot. A kötőanyagok mikroszerkezetének későbbi megtartásához mindenképp hozzájárulhatott továbbá a mátrix bizonyos részeinek az időjárási hatásoktól függő kioldódása és az oldatokból újonnan kivált CaCO_3 későbbi szilárdító hatása.

Összefoglalás

A kutatási eredményeket felhasználva és kiegészítve további, a jelen cikkben nem tárgyalt vizsgálattal, elkészült az eredeti habarcsreceptúrával mind megjelenésében, mind összetételében megegyezőnek tekinthető autentikus restaurátorhabarcs. 2010-ben ezzel a teszthabarccsal restaurálták a várom egyik kisebb őrtornyánának hiányzó fűgáit (Wacha 2010), amely restaurátori tesztfelületet azóta is folyamatos megfigyelés alatt áll. Az elmúlt közel két év alatt az autentikus habarccsal helyreállított zóna továbbra is jó állapotban van. A jövőben további helyszíni és laboratóriumi vizsgálatokat tervezünk annak megállapítására, hogy hosszútávon az anyag mikroszerkezete hasonlóan jól megőrződik-e, mint a történeti habarcsoké.

Az empirikus megfigyelések alapján megállapítottuk, hogy a hagyományos optikai vizsgálati módszerek mellett a katódlumineszcens mikroszkópia további támpontot nyújthat bizonyos „egzotikus”, a kötés jellegét meghatározó fázisok kimutatásában. A hidraulikus jelleg megállapítására, különösen történeti habarcsok vizsgálatánál, célszerű a hagyományos ásványtani-geokémiai módszereket a kötőanyagban elvégzett kémiai mérésekkel is kiegészíteni.

Irodalom

BAUMERT, H. E. & GRÜLL, G. (1988): *Burgen und Schlösser in Oberösterreich*. Band 1: Mühlviertel und Linz. Wien 1988, 134-136.

BOYNTON, R. S. (1980): *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, John Wiley & Sons Inc., NY, USA, 532 p.

DIEKAMP, A. & KONZETT, J. (2007): Bindemittelzusammensetzungen historischer Putze und Mörtel in Tirol/Südtirol. In: DIEKAMP, A. (szerk.): *Naturwissenschaft & Denkmalpflege*, Innsbruck, 143-156.

GÖTZE, J. (2009): Application of Nomarski DIC and cathodoluminescence (CL) microscopy to building materials. *Materials Characterization* **60** 594-602.

HUGHES, J. J. & CUTHBERT S. J. (2000): The petrography and microstructure of medieval lime mortars from the west of Scotland: Implications for the formulation of repair and replacement mortars. *Materials and Structures* **33** 594-600.

MERTENS, G. (2009): Characterisation of historical mortars and mineralogical study of the physico-chemical reactions on the pozzolan-lime binder interface. PhD thesis, Katholieke Universiteit, Leuven, 266 p.

PINTÉR, F. (2009): Untersuchungsbericht Nr. 111-124/09 „Burgruine Prandegg“. Laborbericht des naturwissenschaftlichen Labor des BDA, Wien (publikálatlan laborjelentés), 8 p.

TESCH, V. & MIDDENDORF, B. (2006): Occurrence of thaumasite in gypsum lime mortars for restoration. *Cement and Concrete Research* **36** 1516–1522.

WACHA, R. (2010): Gravel Lime? Research into Danube gravel as the main ingredient of the historic mortars at Castle Prandegg in Upper Austria. Proceedings of the 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, 22-24 September 2010, Prague, Czech Republic, 389-396.

