

GÉLEK ALKALMAZÁSA KÖFELÜLETEK TISZTÍTÁSÁHOZ

Orgován Dóra

Magyar Képzőművészeti Egyetem

Restaurátor, kőszobrász restaurátor, IV.évfolyam

Témavezető:

Káldi Richárd

Magyar Képzőművészeti Egyetem restaurátor tanszékének művésztanára

2024

Tartalom

I. BEVEZETÉS.....	4
II. KÖVEK FELÜLETÉN ELŐFORDULÓ SZENNYEZŐ ANYAGOK	5
II.1. Származás szerinti csoportosítás	5
II.1.1. Léggöri eredetű szennyeződések	5
II.1.2. Biológiai eredetű szennyeződések.....	7
II.1.3. Emberi tevékenységgel kapcsolatos szennyeződések	9
II.2. Szennyeződések polaritás szerinti osztályozása.....	9
II.2.1. Apoláris szennyeződések	9
II.2.2. Poláris szennyeződések	10
II.2.3. Vegyes apoláris és poláris szennyeződések	10
III. VIZES OLDATOK ÖSSZETÉTELE ÉS TULAJDONSÁGAI	12
III.1. A víz tisztasága	12
III.2. A vízkeménység	13
III.3. Víz tisztítás.....	13
III.4. A víz felületi feszültsége	15
IV. FELÜLETAKTÍV ANYAGOK	16
V. A KOMPLEXKÉPZŐK MŰKÖDÉSE	18
V.1. Komplexképzők alkalmazása felületaktív anyagokkal	19
VI. ELVI MEGFONTOLÁSOK.....	21
VII. KÖTISZTÍTÓ PASZTÁK ÉS GÉLEK.....	23
VII.1. Kötisztító paszták és gélek vivőanyagai	23
VII.2. Kötisztító paszták és gélek hatóanyagai.....	24

VIII. A KÖVEK FELÜLETÉRE ÉS ANYAGÁRA HATÁST GYAKORLÓ SZENNYEZŐ ANYAGOK KIALAKULÁSA ÉS ELTÁVOLÍTÁSA GÉLEKKEL.....	25
VIII.1. Zsíros szennyeződés	27
VIII.2. Gipszesedés.....	28
VIII.3. Mészfátyol	33
VIII.4. Réz- és vassók.....	33
IX. ÖSSZEGZÉS	37
X. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	38
XI. IRODALOMJEGYZÉK.....	39
XII. KÉPEK FORRÁSA.....	40

I. BEVEZETÉS

A restaurátoroknak számos kérdésre kell megoldást találniuk a tisztítási folyamatok megtervezése előtt. Meg kell győződniük arról, hogy a műtárgy milyen megtartással rendelkezik, milyen a szennyeződés vagy az elváltozás jellege és mértéke. Információkat kell gyűjtenünk arról, hogy a kezelendő felület milyen típusú beavatkozásoknak tud ellenállni-, a vivő-, és a hatóanyagok tekintetében, valamint vegyszeres tisztítási eljárások esetében meg kell határozniuk azt is, hogy az eltávolítandó réteg vagy szennyeződés milyen kémiai tulajdonságokkal rendelkezik. A folyamatok pontos megtervezésére a tisztítással járó visszafordíthatatlan változások miatt van szükség, és azért, mert kontrollálni is tudnunk kell ezt a folyamatot. A tisztítási folyamat szabályozhatóságának természetesen együtt kell járnia azzal is, hogy menet közben, folyamatosan, közvetlenül és megbízható módon ellenőrizni lehessen az éppen tisztítás alatt álló felületet.

A rendkívül sokoldalú tisztítási eljárások közül dolgozatomban a különféle kőfelületeken alkalmazható géles tisztítás módszereit kívántam összegyűjteni eltérő szennyeződéstípusok és elváltozások vonatkozásában. Választásom azért esett erre a témakörre, hogy egy összefoglaló dokumentációt hozzak létre az efféle eljárást alkalmazni kívánó érdeklődők számára, a kőrestaurálás területén. Emellett fontosnak tartom a műtárgyak lehető legjobb állapotának megőrzését, a kíméletesen kifejlesztett tisztítási eljárások alkalmazásával.

II. KÖVEK FELÜLETÉN ELŐFORDULÓ SZENNYEZŐ ANYAGOK

II.1. Származás szerinti csoportosítás

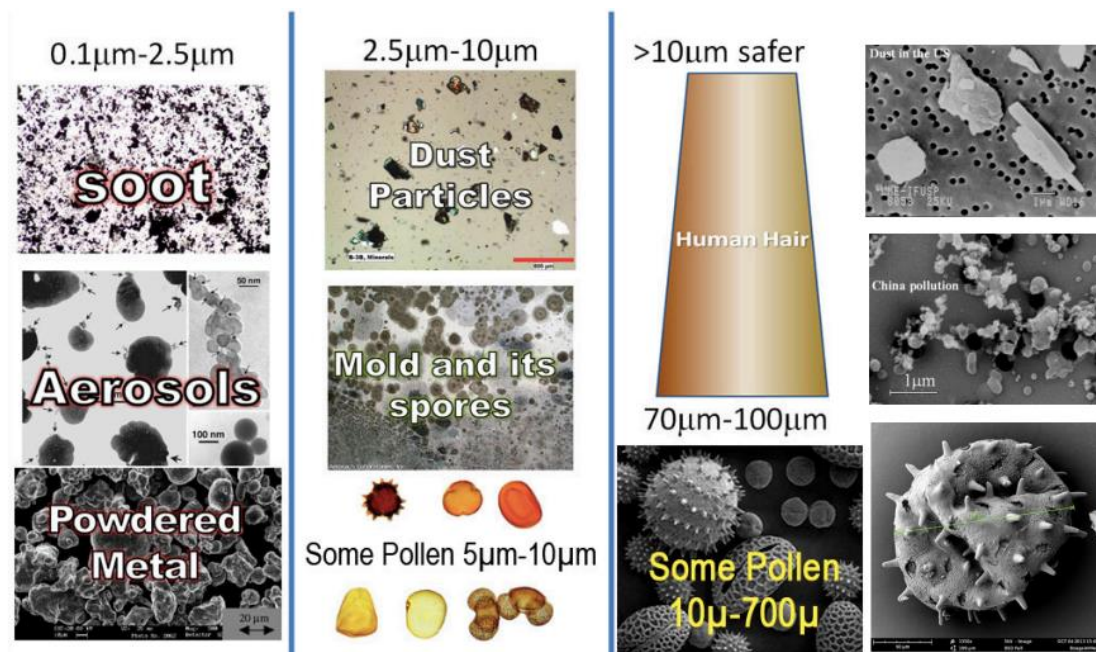
II.1.1. Légtörri eredetű szennyezések

A légkörből származó hatóanyagok és a nedvesség, a kövel reakcióba lépve jelentős szerepet játszanak a kültéri kőszobrok kémiai károsításának előidézésében. „A légkör egy finom diszperz rendszer, amely levegőből és a benne szétoszott szilárd és cseppfolyós részecskékből áll. A levegőt alkotó gázok közül a romlás szempontjából legjelentősebb a szén-dioxid, kén-dioxid, nitrogén-oxidok és az ammónia. Mivel részarányuk kicsi a légkörben, nyomalkotóknak nevezzük őket. Részben természetes folyamatok (vulkáni tevékenység, szerves anyagok lebomlása, villámlás, mikroorganizmusok tevékenysége), részben az emberi tevékenység által (közlekedés, fűtés, ipari tevékenység) jutnak a légkörbe.” (Kriston:61) A légkörben található káros anyagok viselkedését és a légkörben maradásuk idejét méretük határozza meg elsősorban. A levegőben számos apró szennyező részecske található, a 0,1-2,5 μm közötti tartományban a korom, az aeroszolok és a fémporok, a 2,5-10 μm tartományban a porszemcsék, a penész, valamint annak spórái és a pollenek, a 10 μm -nél nagyobb tartományban az emberi haj, szőrszálak-, és különböző nagyobb méretű pollenek helyezkednek el. A részecskék részben száraz, részben nedves ülepedéssel távoznak a légkörből. Száraz ülepedésnél a 0,1 μm -nél kisebb részecskék ülepedését a molekuláris diffúzió és a hőmérsékletkülönbség határozza meg. A részecskék az alacsonyabb hőmérsékletű hely irányába mozognak a termoforézis¹ miatt. A 0,1 μm - 10 μm közötti részecskék ülepedését döntően a turbulens diffúzió² határozza meg. A szennyeződés mintázatok kialakulásában jelentős szerepet játszik a légáramlat, a turbulencia és a helyi hőforrások. Az ebben a tartományban elhelyezkedő részecskék ülepedési sebessége a legkisebb, ezek maradnak meg legtovább a légkörben. A 10 μm -nél nagyobb szennyezők ülepedéséért a gravitáció felel, de jelentős szerepet játszik a részecskék alakja és felszíni szerkezetük is. A száraz ülepedést befolyásolhatja még a párolgás és a páralecsapódás. Ha egy felületre a környezeténél alacsonyabb hőmérséklete miatt pára csapódik ki, következményeként irányába egy pára és részecske áramlás indul meg. Ezt követően megnő az ülepedési sebesség

¹ Olyan mozgékony részecskék keverékeiben megfigyelhető jelenség, ahol a különböző részecsketípusok eltérően reagálnak a hőmérséklet erejére. Ez a jelenség hajlamos arra, hogy a könnyű molekulákat a forró területekre, a nehezeket pedig a hideg területekre mozgassa.

² Az örvénylő mozgás oka az, hogy az áramló levegő mozgása a felszíni súrlódás miatt egyenetlenné, örvénylővé válik, ezáltal a szennyezők ülepedése döntően módosulhat.

(Stefan hatás). Ellenkező esetben, ha a felületről párolog a víz, akkor az megakadályozhatja az ülepedést.³



1. kép: A levegőben lévő szennyezők osztályozása méretük alapján

soot – korom; aerosols – aeroszolok; powdered metal – fémporok; dust particles – porszemcsék; mold and its spores – penész és annak spórái; some pollen – pollenek; human hair – emberi haj;



2. kép: Fekete kéreg

³ KRISTON, 62.

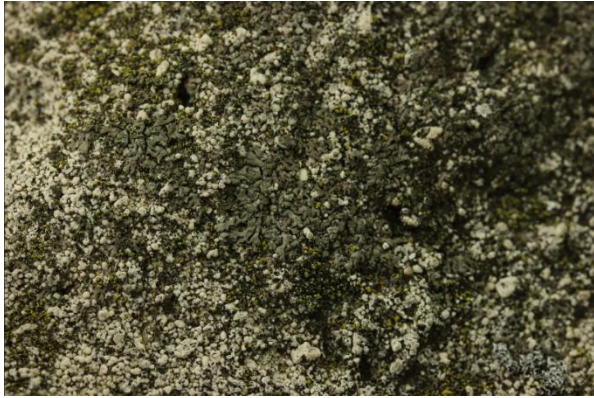
II.1.2. Biológiai eredetű szennyeződések

Biológiai folyamatok közé soroljuk a növényi és állati tevékenységgel összefüggő hatások következményeit. Hatásuk elsősorban a látványban nyilvánul meg, elszíneződést okoznak és bevonatot képeznek. A főszerepet az algák, a gombák, a zuzmók, a mohák és a baktériumok játsszák. Tevékenységük alapfeltétele az, hogy a köveken a megfelelő tápanyag, energiaforrás és víz álljon rendelkezésre. A tápanyagot kinyerhetik a levegőből származó részecskékből, és a pórusokban, kapillárisokban szállított folyadékból is. Főként a tartósan nedves helyeken vannak jelen, árnyékos oldalakon, esőcsatorna környékén, épületek lábazatán, belső terek sarkaiban, hideg felületeken. Köveken elsősorban kemolitotróf és organotrof szervezetek, valamint algák jelenhetnek meg. A kemolitotróf szervezetek energiaforrásként csak szervetlen vegyületeket használnak fel, közéjük tartoznak a nitrifikáló baktériumok. Az organotrof szervezetek csak szerves vegyületekből fedezik energia és tápanyag szükségletüket, ide sorolhatók a különféle gombák. Az algák élettevékenységéhez szükséges energiát a fény adja. Közvetlen roncsoló hatást azok a szervezetek tudnak kifejteni, amelyek olyan szerves savakat állítanak elő, mint a citromsav és az oxálsav. Ezek kölcsönhatásba léphetnek a kövek anyagával. A kőzet kalcium-karbonát kötőanyaga egy ilyen folyamat során oxaláttá alakulhat, majd légköri szennyeződés hatására szürke réteget képez, amely vízzoldhatatlan, eltávolítása erősen roncsoló hatású, hiszen csak mechanikusan vagy savas eljárásokkal hajtható végre. Ilyen a fekete kannapenész (*aspergillus niger*), amely oxálsavat is termel.⁴

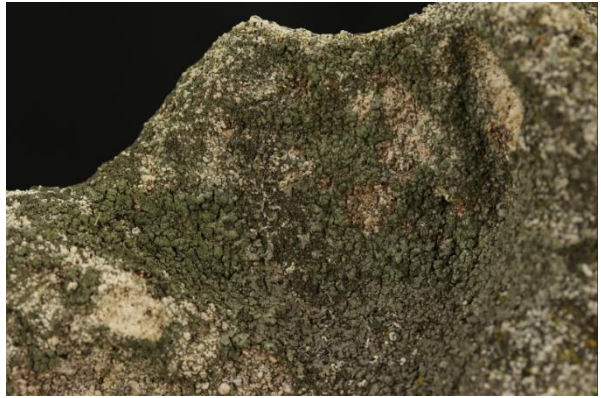
A biológiai szennyeződések kialakulásában fontos szerepet töltenek be az állatok, köztük a galambok, verebek, egyes helyeken a denevérek és a kutyák. Az állati ürülék egyrészt a látványt közvetlenül befolyásolja, mert elszínezi a kőzet felületi rétegét, másrészt hozzájárulnak a sóterheléshez a keletkező és a belőlük kiváló $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, illetve $C_5H_3(NH_2)N_4O$ (guanin), $(NH_4,K)H_2PO_4$ (guanó), CH_4N_2O (karbamid) vegyületek révén. A foszfor oxidjai vízben oldódva különböző foszfor savakat alkotnak, salétromos-, vagy salétromsav jelenlétében ortofoszforsavvá alakulnak (H_3PO_4).⁵

⁴ KRISTON, 66.

⁵ KRISTON, 68.



3.kép: Növényi károsítók



4. kép: Vastagon lerakódott növényi károsítók



5. kép: Alga



6. kép: Állati ürülék

II.1.3. Emberi tevékenységgel kapcsolatos szennyeződések

Az emberi tevékenységgel okozott szennyeződések kialakulhatnak egy helytelenül elvégzett restaurálás vagy szándékos rongálás (graffiti), vagy gondatlanság során (porral járó tevékenység a műtárgy közelében).



7. kép: Vandalizmus

II.2. Szennyeződések polaritás szerinti osztályozása

II.2.1. Apoláris szennyeződések

Azok a szennyeződések sorolhatók ide, melyek molekuláin nincsenek másodlagos kémiai kötések kialakító funkciós csoportok. a szennyeződés molekulái van der Waals kötésekkel kötődnek egymáshoz és a tárgyhoz. Igaz, hogy a kötőerők gyengék, de nagy kiterjedésű szennyeződés esetében, ha molekulái mélyen behatolnak a pórusokba, csak nehezen távolíthatók el. Míg az apoláris környezeti por portalanítással eltávolítható a felszínről, addig a szintén apoláris bitumenes anyagok, ásványi viaszok, paraffin, természetes gyanták csak

részen távolíthatók el mechanikusan, teljes mértékben csak apoláris oldószerekkel választhatók el.⁶ Az oldószerek alkalmazása azonban rendkívül kockázatos a kőtisztításban, mivel a folyékony oldószerek a pórusokban gyorsan mozognak, ezáltal könnyen szétterítik a feloldott szennyeződést (pl. tintafolt).

II.2.2. Poláris szennyeződések

A poláris szennyeződések csoportjába az ionos vegyületek tartoznak, így a legtöbb só, és fém-korróziótermék, melynek kristályai pozitív és negatív töltésű ionokból állnak. Vízoldhatóságukat a vízmolekulák dipólus tulajdonságának köszönhetik. A vízmolekulák parciálisan pozitív töltésű részükkel csatlakoznak az ionkristály negatív ionjaihoz és parciálisan pozitív töltésű részükkel a pozitív ionjaihoz. Így lépésről lépésre szedik szét a kristályt ionjaira, majd erős hidrátburokkal veszik körbe azokat, így tartják őket oldatban. A különböző elektronegativitású atomokból felépülő, kovalens kötésekkel kötött vegyületek polárisak, ezért a molekulának van egy részlegesen negatív és egy részlegesen pozitív töltésű része, tehát dipólusmolekula. A szennyeződések között léteznek polárisabb és kevésbé poláris típusok. A kevésbé polárisak molekulái a van der Waals kötések mellett dipólus kötésekkel kötődnek. A polárisabbaké hidrogénkötéssel kötődnek egymáshoz. A szerves poláris szennyeződések nagytömegű szennyeződés esetén is vízoldhatók maradnak.⁷

II.2.3. Vegyes apoláris és poláris szennyeződések

A vegyes apoláris és poláris szennyeződéseknek két különböző típusa fordul elő. Az egyik típusnál egy molekulán belül az apoláris és a poláris részek is megtalálhatók. Ilyen felépítésű a legtöbb nagymolekulájú szerves szennyeződés (zsírok, olajok, növényi enyvek, gyanták, fehérjék, színezékek). A szénlánc adja az apoláris részt, amely van der Waals erővel kötődik, és a molekulában jelenlévő heteroatomok biztosítják a hidrogén vagy dipóluskötést létrehozni képes poláris csoportokat. A vízoldhatóság a poláris és az apoláris részek egymáshoz viszonyított arányától függ. Ezeknél különböző vegyszeres kezelésekre van szükség (savas, lúgos hidrolízis, enzimes lebontás, oxidáció vagy redukció), ahhoz, hogy a keresztkötéseket tartalmazó nagy szerves molekula vagy a fémvegyület vízoldhatóvá váljon. Ezeknek a kezeléseknak a műtárgy anyagának érzékenysége szab határt. Az apoláris (víztaszító) szennyeződést (por, korom, pigment) poláris anyagok (cukor, zsír, fehérje, ragasztók) tartják a

⁶ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 157.

⁷ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 158.

felületen. Az apoláris szennyeződés nem távolítható el a poláris kötőanyag eltávolítása nélkül.

8

SZENNYEZŐDÉSTÍPUS	PÉLDÁK
Vízoldható szennyeződések	sók
	cukrok
	savas, vagy bázikus lebomlási termékek
	színezőanyagok
	fehérjék
Vízoldhatatlan, de vízzel duzzasztható szennyeződések	keményítő
	enyv, tojásfehérje
Vízoldhatatlan, de vizesen emulgeálható szennyeződések	zsírok
	olajok
	viaszok
	gyanták
Vízoldhatatlan, nem emulgeálható szennyeződések	megkeményedett természetes vagy szintetikus makromolekulák
	penészgomba
Teljes mértékben vízoldhatatlan szennyeződések	por
	korom

Táblázat I: A szennyeződések csoportosítása a vízoldhatóság szempontjából⁹

⁸ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 159.

⁹ SOMODI, 2019

III. VIZES OLDATOK ÖSSZETÉTELE ÉS TULAJDONSÁGAI

III.1. A víz tisztasága

A víz egy hosszú körfolyamat után kerül a vízvezetékbe. A napenergia hatására a tengerek, tavak és folyók vize elpárolog, a hőmérséklet csökkenésével a gáz halmazállapotú víz kis cseppek formájában kondenzál, majd ezek a cseppek aggregátumai lesznek a felhők alkotórészei. Egy bizonyos cseppméret elérése után, a víz eső vagy hó formájában visszatér a Földre és áthalad a talajon. A légkörön áthaladó esővíz sok légköri szennyeződést, savas és egyéb korrozív gázokat (kén-dioxid, nitrogén-dioxid, szén-dioxid, hidrogén-szulfid) oldhat be, és magával ragadhat szilárd szemcséket, baktériumokat is, ezért állítható az a tény, hogy a víz igen agresszív oldószer. A vezetékes víz, amelyet csak részben tisztítanak meg központilag, sok olyan anyagot tartalmaz, amelyet korábban a talajból beoldott, illetve magával sodort. A talaj vízóldható sói, a növényvédőszeres, a folyókba, tavakba került mosószerek, háztartási és ipari vegyszerek, valamint baktériumok, gombaspórák mind jelen vannak abban a vízben, amelyet tisztításra kívánunk használni.¹⁰

A kationok jelenléte sok szempontból nem kívánatos a mosóoldatban. Minél nagyobb koncentrációban vannak jelen, annál kevesebb további fémvegyületet képes a víz feloldani. A víz anionjai részben a talaj vízóldható sóiból, szulfátokból (SO_4^{2-}), karbonátokból (CO_3^{2-}), hidrogénkarbonátokból (HCO_3^-), nitrátokból (NO_3^-), kloridokból (Cl^-), részben a légkörből beoldott savas gázokból (SO_2 , CO_2 , NO_2), illetve némelyikük (kén-dioxid) oxidációja után kialakult savakból adódnak, de bekerülhetnek építési hulladékként is, mint pl. a meszes víz, amely (OH^-) forrás. Az anionok a víz pH-jáért felelősek, különböző kémhatást okozva. Minél tisztább a víz (desztillált víz) annál több savvá alakuló gázt képes beoldani a légkörből. Ezért vizes oldatok készítése előtt mindig ellenőrizni kell a használt víz pH-ját és semlegesíteni kell azt.¹¹

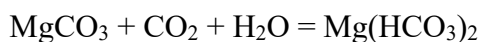
¹⁰ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 160.

¹¹ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 160.

III.2. A vízkeménység

A vízben oldott kalcium- és magnéziumsók okozzák a víz keménységét. A víz keménységét német keménységi fokban (nk fok vagy nk°) szokták kifejezni. Egy német keménységi fok az 1 liter vízben 10 mg kalcium-oxiddal (CaO) egyenértékű kalcium- vagy magnézium vegyületet jelent. Meszes vagy hordalékos talajokban fúrt kutak vize lehet akár 120 nk fokos is. Kétféle vízkeménység létezik, a változó és az állandó vízkeménység.

A változó vízkeménység esetében a víz mindig tartalmaz szén-dioxidot (CO₂). Mészköves talaj oldhatatlan kalcium- és magnézium-karbonátjai a víz és a szén-dioxid segítségével vízoldható hidrogén-karbonátokká alakulnak:



Forraláskor a hidrogén-karbonátokból felszabadul a szén-dioxid, és újból kiválnak az oldhatatlan kalcium- és magnézium-karbonátok. A kalcium- és magnézium-karbonátok rendszerint iszap alakjában csapódnak ki, ezáltal a keménység csökken. Az átmenetileg jelenlévő hidrogénkarbonátok a vízben lúgos kémhatást okoznak. Lúgra érzékeny tárgyak esetén a hidrogénkarbonátok forralással eltávolíthatóak, vagy lúgossága semlegesítéssel megszüntethető. Célszerű a forralást a vízlágyítás előtt végrehajtani és a visszamaradt iszapot leszűrni.

A vízben oldott kalcium- és magnézium-hidroxidok, kloridok és szulfátok akkor is megmaradnak a vízben, ha azt kiforralják. Ezért az említett sók által okozott vízkeménységet állandó keménységnek nevezik.¹²

III.3. Vízisztítás

A desztillált víz készítésekor a vízből az összes szennyező vegyületet eltávolíthatjuk, úgy, hogy a vízgőzt elvezetjük és kondenzáljuk. A desztillált víz igen agresszív oldószer.

A nem kívánatos kationok ioncserével és kémiai eljárásokkal is eltávolíthatóak. Vízlágyítással a kationok közül csak a víz keménységét okozó kalcium- és magnézium ionokat távolítják el. Az ioncserélő berendezés fő része egy oszlop, melyet vízátteresztő, de vízben nem oldódó műgyantával töltenek meg, amelyhez szulfonsavcsoportokat, illetve annak nátriumsóit (-

¹² TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 161.

OSO_3Na) kötöttek. Amikor a víz áthalad az oszlopon, a kalcium- és magnéziumionok nátriumra cserélődnek. az egyvegyértékű nátriumionok nem rögzítik a szennyeződések a tárgyhoz, és nem okoznak változást a szappanok hatásában. Az ioncserélőből a vízbe került nátriumionok nem változtatják meg a víz kémhatását sem, semleges sóként képeznek a kalcium- vagy magnéziumionok által hátrahagyott szulfát- vagy kloridionokkal, amelyek semleges oldatot adnak.

A kémiai vízlágyításra sokféle vegyszer alkalmas, olyanok, amelyek vízzoldhatatlan sókat vagy vízzoldható komplex vegyületeket képesek képezni a kalcium- és magnéziumionokkal. Az utóbbiakat komplexképzőknek nevezzük. Régen a vízlágyítást szóda (nátrium-karbonát, Na_2CO_3) hozzáadásával végezték. A nátrium-karbonát mind a vízben oldott kalcium- és magnéziumsókkal, mind a vassókkal kémiai reakcióba lép és vízzoldhatatlan karbonátokat képez. A visszamaradt finom csapadék rendkívül lúgos kémhatású. Szintén igen lúgos oldatot ad a trisó (trinátrium-foszfát, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), amely a kémiai reakció során vízzoldhatatlan foszfátokat képez a kalcium- és magnéziumionokkal. Ha a keletkező foszfátokat nem szűrik le, azok újra visszaalakulnak a kiindulási vegyületekké, amiktől az oldat kémhatása újból lúgossá válik.

Enyhébben vagy erősebben lúgos oldatot képeznek a polifoszfátok. A nátrium-tripolifoszfát ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), a nátrium-hexametafoszfát ($\text{Na}_2(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6$), a nátrium-pirofoszfátok ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) vagy a nátrium-polifoszfát (NaPO_3)_n a vízben oldott kalcium- és magnéziumionokkal vízzoldható komplex vegyületet alkotnak. Az ilyen és hasonló komplex kalciumvegyületekben a kalcium igen erősen kötött, ezért nem történhet meg az, hogy a vízlágyító mészs-zappant alkosszon a oldatban lévő szappannal. A nátrium-tripolifoszfát 1% koncentrációjú oldata pH=9,5 kémhatású, míg a nátrium-hexametafoszfát 1%-os oldatának kémhatása közel semleges.

Kiváló vízlágyító az EDTA (etilén-diamin-tetra-ecetsav) di-, vagy tetra-nátriumsója. A nitrilotriecetsavas nátrium és a trinátrium-citrát az EDTA-hoz hasonlóan alkalmas alacsony hőmérsékleten történő vízlágyításra, anélkül, hogy jelentősen megváltoztatnák a víz semleges pH-ját.

A desztilláláson kívül ionmentes vizet a vízlágyításhoz hasonló módon vegyes anion és kationcserélő műgyantával töltött berendezésben lehet előállítani. Ezekben kétféle gyantátöltet van, az egyikhez szulfonsavcsoportok kötődnek, amelyek hidrogénjét cserélik le a vízben lévő kationokra. A másik gyantán a quaterner ammóniumcsoportokhoz kapcsolódó hidroxidcsoportok cserélődnek a vízben lévő anionokra. Az így a vízbe került hidrogén és hidroxidionokból további vízmolekulák képződnek. Az ionmentes víz kémhatása semleges, egészen addig, amíg a levegőből nem köt meg szennyező gázokat.

A desztillált víz és az ionmentes víz között a különbség az, hogy az ionmentes vízben benne maradnak a vizet szennyező baktériumok vagy más mikroorganizmusok.¹³

III.4. A víz felületi feszültsége

A víz molekulái dipólus molekulák, amelyeket hidrogén másodlagos kötőerők tartanak össze. A szilárd jégben minden vízmolekulát hidrogénkötések kötnek össze, 0°C fölött a folyékony vízben, a hőmozgás következtében a hidrogénkötések egy része megszakad, ezért a vízmolekulák el tudnak gördülni egymáson, amikor kiöntik egy edényből. Nyugvó állapotban azok a vízmolekulák vannak kiegyensúlyozott állapotban, amelyeket minden irányból vízmolekulák vesznek körül, mert ekkor az elektronok a kialakult hidrogénkötések miatt a vizet alkotó atomokban a legalacsonyabb energiaszinten vannak. A víz felszínén azonban a levegő irányából nincsenek partner vízmolekulák, ezért a felszíni molekulák energiagazdagabbak az alsóbb molekuláknál. A felszíni vízmolekulákban felgyülemlett többletenergia okozza a felületi feszültséget. A belülről a felszíni vízmolekulákra ható, a levegő oldaláról kiegyensúlyozatlan húzóerő kényszeríti a szűk keresztmetszetű csőben lévő víz felszínét homorú formába, a vízcseppet pedig gömb formába. Emiatt a felületi feszültség miatt nem képes a víz behatolni a tisztítandó anyagba, azaz nem képes azt nedvesíteni.

¹³ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1992, 163.

IV. FELÜLETAKTÍV ANYAGOK

Azokat az anyagokat, amelyek valamely oldószerben feloldva csökkentik annak felületi feszültségét, kapilláráktív anyagoknak nevezik. Azokat a kapilláráktív anyagokat pedig, amelyek az adott oldószerben 1% alatti töménységeknél nagymértékű felületi feszültség csökkenést okoznak felületaktív anyagoknak, illetve tenzideknek nevezik.

A felületaktív anyagok molekulái aszimmetrikus felépítésűek: a molekula egy apoláris (hidrofób, azaz víztaszító) és egy vagy több, egymástól térbelileg elkülönülő, a vízzoldhatóságot biztosító poláris (hidrofil, azaz vízkedvelő) csoportból áll.¹⁴ Ezek a molekulák vékony film formájában a vizes fázis felületén helyezkednek el. A felületaktív molekulák behatolnak a szennyezés és a szennyezett anyag közé és a szabaddá vált szennyrészecskéket emulzió formájában oldatba viszik. A felületről a detergens nedvesítő hatása választja le, és az emulgeáló hatása tartja a vizes oldatban a szennyrészecskéket. Ez a kettős hatás együttesen a detergens hatás. A diszpergált szennyrészecskék nem képesek újból összeállni, azonos töltésük miatt.

A detergens latin eredetű szó, jelentése „letörlő”. A szónak kétféle értelmezése is létezik: használják olyan amfipatikus molekulákra, melyek egy nagy szénatom számú alifás farkat és egy poláris fejet tartalmaznak, illetve átfogóan is alkalmazzák a háztartási és ipari tisztítószerekre. Beszélhetünk természetes és szintetikus detergensről is. A természetesek közé tartoznak az epesavak és a szaponinok, a szintetikusak közé az ionosak (anionaktív, kationaktív), nem-ionosak és amfoter detergensek tartoznak.¹⁵ A *II. táblázat* részletesen összefoglalja az anionos és a nem ionos felületaktív anyagok tulajdonságait.

¹⁴ TÍMÁRNÉ BALÁZSY, 1994

¹⁵ MÜLLER – HODOSSI – FARKAS

TULAJDONSÁG	ANIONOS	NEM-IONOS
pH	anionná kell disszociálnia, lúgos közeg a kedvező	nem disszociál
	lúgos pH-t adhat	savas közegben is alkalmazható
	savas műtárgyaknál nem alkalmazható	nincs pH- változás
	olajos szennyeződések elszappanosítására	nem érzékeny a pH-ra
cmc	0,5 – 30 g/l	0,05 – 0,5 g/l
felhősödési pont	40 – 60°C vagy magasabb hőmérséklet	30°C vagy ez alatt
	nő a hőmérséklet – nő az oldhatóság	nő a hőmérséklet – csökken az oldhatóság
vízkeménység	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ -al vízzoldhatatlan komplex	nem érzékeny a víz keménységre
mosóképesség	hosszabb indukciós idő	rövid indukciós idő
	hosszabb mosási idő	rövid mosási idő, alacsony hőmérsékleten
	hosszú áztatási idő	érzékeny műtárgyaknál ideális
stabilizálás	a negatív töltések miatt jól működik – taszítják egymást a szennyeződés-mosószer micellák	hidrogén kötést létesít a szennyeződés poláris részeivel
habzás	habzik – nő a szennymegkötő felület	nem habzik
öblíthetőség	többszöri öblítés	kevesebbet kell öblíteni

Táblázat II: Az anionos és nem ionos felületaktív anyagok tulajdonságai

V. A KOMPLEXKÉPZŐK MŰKÖDÉSE

A komplex vegyületek olyan összetett vegyületek, amelyekben a fő kötéseken kívül koordinatív kötések is vannak. A koordinációs komplex vegyületekben az egy vagy több fémionból álló központi magot ionokból vagy polarizálható molekulákból (ligandumokból) álló koordinációs öv veszi körül. A komplexképződés során a ligandumok egy bizonyos atomjuk, az ún. donoratomjuk szabad elektronpárjával kapcsolódnak a fémionokhoz oly módon, hogy a fémion betöltetlen elektrónhéja a donoratom elektronpárját befogadja. A fém és a ligandum donoratomja között koordinatív kötés létesül.

A restaurálásban legismertebb komplexképzők a az EDTA nátrium sói, a nitrilo-triacetát, a borostyánkősav és a különböző citrátok. Az EDTA kétféle formája használatos, az EDTA di-, illetve a tetra-nátriumsója formájában. Az etilén-diamin-tetraecetsav két, illetve négy nátriummal képzett sója az egyik legismertebb komplexképző. A két változat között a különbség az, hogy a dinátriumsó savas, a tetranátriumsó lúgos pH-jú oldatot ad. „Az EDTA nátriumsóit elterjedten használják fémiontartalmú szennyeződések eltávolítására és vízlágyításra (kalcium és magnézium ionok megkötésére).” (Tímárné Balázs, 1994:31)¹⁶ Az EDTA lúgos közegben alkalmas lehet az egyik leggyakoribb, légköri szennyezés hatására létrejött, kalcium-karbonát tartalmú kőzeteket érintő kalcium-szulfát, azaz gipszkéreg eltávolítására. Lúgosításra alkalmazható az ammónia-oldat. A kőrestaurátori gyakorlatban a nátriumvegyületek használata sóképző hatása miatt kerülendő. Helyette alkalmazhatunk ammónium-karbonátot, vagy ammónium-bikarbonátot.¹⁷

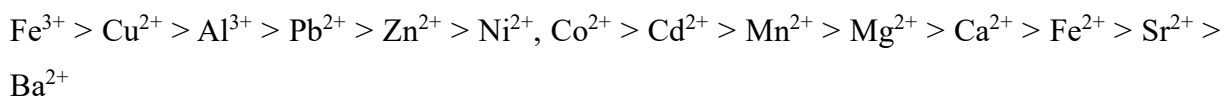
A citromsav, illetve a citromsav vízoldható sói (nátrium-, kálium-, ammóniumsók) többféle fémion megkötésére alkalmasak.

A savas közegben visszaszorul a karboxil csoportok disszociációja és semleges közegben sem disszociál mind a három karboxilcsoport. Savas, illetve semleges körülmények között a fémiont a citromsav két szélső karboxilmaradék és hidroxilcsoportja segítségével köti meg. Lúgos közegben mind a három karboxilcsoport disszociál, és a citromsav-maradék molekula háromnegatív töltésű ionná válik. Lúgos közegben a citromsav hidroxilcsoportja is jelentős részt vállal a komplexképzésben, miután hidrogénjét leadja. Ekkor egy dimer szerkezet alakul ki. Ez nem csak lúg hatására, hanem Fe^{3+} ionok jelenlétében semleges vagy savas közegben is kialakul, mert olyan erős polarizációt gyakorolnak a komplexképző hidroxilcsoportjára, hogy arról leszakad a hidrogén. A komplexképzők beburkolják az általuk megkötött fémiont. A keletkező

¹⁶ TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1994, 30.

¹⁷ KRISTON, 81.

fém-citrát komplex stabilitása jelentősen függ attól a fémiontól, amelyet a citromsav vagy sója megköt. A citrátok a Fe^{3+} és a Cu^{2+} ionokat kötik meg a legerősebben, de más fémionokkal is hajlamosak komplexképzésre. A citromsav és a citrátok pH-ja nagy tartományban terjed ki (magunknak tudjuk szabályozni nagy tartományon belül), és alacsony hőmérsékleten képesek komplexképzésre. Vizes oldatukban nem adnak extrém savas vagy lúgos pH-t. A stabilitási állandó alapján a citromsav komplexképzési rangsora a következő:



A komplexképzők teljesen disszociált formájukban képesek a fémionok megkötésére, azaz a magasabb pH-jú oldatokban fejtik ki maximális hatásukat. pH=12 fölé azért nem szabad menni, mert a komplexképzők erősen lúgos közegben vízoldhatatlan vegyületeket képeznek a fémionnal, amely kirakódik a műtárgy felületére.

A citrátok veszélyt jelentenek a festett rétegek fémtartalmú pigmentjeire, hiszen alkalmasak az agyagos szennyeződések széttördelésére és diszperzióban tartására, éppen ezért a természetes ásványi pigmentek diszpergálására is képesek.¹⁸ A kőrestaurátori gyakorlatban is figyelniünk kell erre a jelenségre agyagtartalmú kövek esetében.

V.1. Komplexképzők alkalmazása felületaktív anyagokkal

Ahhoz, hogy a szennyeződést eltávolítsák a felületről, a restaurátorok gyakran alkalmaznak felületaktív anyagokat. A felületaktív anyag csökkenti a víz és a szennyeződés, valamint a víz és a műtárgy anyaga közötti felületi feszültséget, amely gátja a tisztításnak. A felületaktív anyag segít a nedvesítésben, a szennyeződés szétDarabolásában és diszperzióban tartásában is. A restaurátorok körében a nemionos felületaktív anyagok egyre elterjedtebbek, hiszen semlegesek, savas közegben, kemény vízben, valamint alacsony hőmérsékleten is jól alkalmazhatók.

A felületaktív anyagot tartalmazó oldathoz adott komplexképző a tisztítás során komplexet képez a szennyeződés két, illetve háromértékű fémionjaival. Megkötí a víz keménységét okozó kalcium és magnézium ionokat, melyek jelenlétében nehezebb a negatív töltésű és a poláris szennyeződések eltávolítása. Amennyiben a komplexképző lúgos kémhatású, elszappanosítja a zsírokat, olajokat, ezzel nagymértékben hozzájárul a tisztításhoz. A komplexképző lecsökkenti a felületaktív anyag kritikus micella koncentrációját, ezért kevesebb felületaktív anyaggal érjük

¹⁸ TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1994, 31.

el ugyanazt a tisztító hatást.¹⁹ Ha csak valamilyen folyadék felületi feszültségének megszüntetése, azaz nedvesítőképességének a növelése a cél, elegendő annyi felületaktív anyagot adagolni, amennyi a folyadék felszínét többé-kevésbé beborítja. Ha a felületaktív anyagot nemcsak nedvesítésre, hanem mosásra kívánjuk alkalmazni, a nedvesítéshez szükséges mennyiségnél többet kell a vízhez adni. Adott felületaktív anyag koncentrációjának növelésével csak egy, a felületaktív anyagra és az oldószerre jellemző koncentrációig képes csökkenteni az oldat felületi feszültségét. A koncentrációt tovább növelve, a felületi feszültség közel állandó marad, vagyis a felületi feszültség-koncentráció görbén egy szűk koncentrációtartományban töréspont jelentkezik. Ezt a koncentrációt nevezik kritikus micella koncentrációnak vagy röviden cmc-nek. Mértékegysége: mol/liter. A micellákban a felületaktív anyag molekulái úgy tömörülnek, hogy a hidrofób részek (a vízből kiszorulva) fordulnak a micella belseje felé, a hidrofíl részek pedig kifelé, a vízmolekulák irányában helyezkednek el. A micellák jelenléte elengedhetetlen ahhoz, hogy egy felületaktív anyag mosószerként működjön. A cmc alatt ugyanis, a felületaktív anyag molekulái a víz felszínén gyülekeznek, a cmc körül kialakuló micellák tehát azok, amelyek már nem jutnak a felszínre és bennmaradnak a vízben. Ezek képesek majd a tárgyról felemelkedő szennyeződés befogadására.²⁰

A komplexképző a fémiont vonzza, tehát csak abban az esetben tördeli szét a zsíros-olajos szennyréteget, ha abban elegendő fémion tartalmú részecske szennyeződés van jelen.²¹

¹⁹ TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1994, 35.

²⁰ TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1992, 172.

²¹ TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1994.

VI. ELVI MEGFONTOLÁSOK

A tárgy és annak felszíne művészeti érték hordozója. A tisztítás céljául éppen ezért nem szabad kitűzni a keletkezéskori állapot visszaállítását mert az megvalósíthatatlan. A szennyeződés egy része ugyanis beépül a felületi rétegbe és tisztításkor nem lehet az eredetitől megkülönböztetni, attól elválasztani. Mindig a műtárgy korának és történetének megfelelően megváltozott felület visszaállítása lehet a cél, ennek érdekében inkább kisebb mértékű, visszafogottabb legyen a tisztítás, ha mindezt veszély fenyegetné. A tisztítás tehát bonyolult, egymással kapcsolatban álló kérdések, döntések és cselekvések együttese, s megtervezésekor figyelembe kell venni a már említetteken túlmenően, hogy a tisztítás általában olyan beavatkozás, amely visszafordíthatatlanul megváltoztathatja a tárgy addigi látványát. Nemcsak a színét, hanem a felületének a jellegét is, napfényre hozhatja a természetes torzulásokat, a korábbi rossz beavatkozásokat, nyitottá teheti a gyenge fugákat, láthatóvá teheti a kövön belüli szerkezeti hibákat. A "tiszt" felület kültérben általában csak viszonylag rövid ideig marad meg, ezért a felületi pórusok belsejére is kiterjedő mélytisztítás nem szolgálja a tárgy érdekét, hanem kárára van. A korábbi javítások színhatásban nagyon elűthetnek, s így foltossá tehetik a letisztított felületet. Bonyolult felületű építmények esetén a "koszmintázat" kialakulását nem lehet megakadályozni, teljes megszüntetése, letisztítása csak mélytisztítással, általában a felület jelentős károsításával lehetséges. A tisztításnak ilyen esetben éppen ezért sohasem szabad egységesnek lenni, hanem mindig alkalmazkodni kell a tényleges felülethez. Faragványok, gipszöntvények teljes tisztítása nagy mértékben csökkenti a térbeliség hatását, amelyen már csak utólagos patinázással segíthetünk.

Nagyon fontos arra a kérdésre is válaszolni, hogy kellőképpen indokolt-e a tisztítás. A már említett következményeken kívül számolni kell azzal is, hogy a tisztítási folyamat során nemcsak a szennyeződést távolítjuk el, hanem a felület anyagából is elvehetünk, ha nem alkalmazunk tisztítópróbákat, amelyek elvégzésekor kideríthetjük, hogy melyik eljárás a legkíméletesebb a műtárgy számára. Kizárólag az a tisztítás tartozik a restaurálási tevékenység közé, amelynek a célja egyrészt a kő romlási folyamatainak lassítása, illetve festett felületek esetén az egyáltalán megvalósítható jól láthatóság és tanulmányozhatóság megteremtése és ennek érdekében eltávolítja a vízháztartást károsan befolyásoló külső kérget, a szerkezeti hibákat elleplező, a kövek anyagával reakcióba lépő, a festett felületet elfedő szennyeződést, a fizikai aprózódást okozó sókat, másrészt eltávolít minden a tárgyat eltorzító, meghamisító szándékosan felvitt szennyeződést, így a különböző szövegeket, ábrázolatokat (falfirkát) festék és kátrány foltokat stb. Nem tartozik viszont a tisztítás körébe a feltárás. A mondottaknak

megfelelően a tisztításnak két változatát különböztetjük meg. Az egyikre, a restaurálási szempontból jó állapotban lévő tárgyak esetén kerül sor az állagmegóvást szolgáló rendszeres karbantartás (megelőző= preventív konzerválás) keretében, míg a másokra a restaurálást szükségszerűen megelőző konzerválási eljárásban.²²

²² KRISTON, 75.

VII. KÖTISZTÍTÓ PASZTÁK ÉS GÉLEK

A pasztákra jellemző, hogy nagy mennyiségű finoman diszpergált anyagot tartalmaznak, amely megnöveli a keverékek tapadóképességét. A gélek kémiai szerkezetüket tekintve térhálós, félszilárd, kocsonyás jellegű homogén anyagok, amelyek folyékony vegyületek szilárd anyagban való eloszlásával jönnek létre. És ez azért jó nekünk, mert ilyen formában befolyásolni lehet a kezelőanyagok reakcióidejét, hatásfokát és anyagba szívódását.

VII.1. Kötisztítő paszták és gélek vivőanyagai

- CMC (karboxi-metil-cellulóz)

karboxi-metil-cellulóz, nátrium-klorid és nátrium-glikolát keveréke. Por állagú, pelyhes, fehér, szagtalan anyag. 1%-os vizes szuszpenzióban pH értéke 7-11 közötti.

- agyagásványok (attapulgit vagy szepiolit [bentonit]) – sómentesítés,
- szálás cellulózszármazékok (Arbocel) – sómentesítés,
- papírpép – sómentesítés,
- agar agar,

Az Agarophytes algae vörösalga fajok sejtfalának alkotóeleme. Erős gél képez.

- cellulóz-éterek (Klucel, Metylan)

A Klucel por állagú fehér, 5-8 pH-jú anyag. Nem ionos hidroxipropil-cellulóz, amely vízben és organikus oldószerekben oldható.

- poliakrilsav származékok (Carbopol, Pemulen)

Nagy molekulatömegű térhálósított poliakrilsav polimerek. A Pemulen hidrofil és hidrofób részeket is tartalmaz. Kiváló gélképző polimerként szolgál.

- poliszacharid xantángumi (Vanzan NF-C),
- poliszacharid agar,
- gellán rigid.

VII.2. Kötisztító paszták és gélek hatóanyagai

Komplexbépzők és egyéb kelátok

- ammónium-citrát,
- ammónium-karbonát,
- EDTA Na₂,
- EDTA Na₄,
- ammónium-bikarbonát,
- ammónium-hidroxid,
- nátrium-citrát,
- nátrium-hidroxid.

Felületaktív anyagok

- zsíralkohol-szulfonát (Evanat),
- Triton X 100,
- Teepol.

Késztermékek

- *Arte Mundit (Remmers)* - Oldószermentes, filmképző peel off paszta por, korom és egyéb szennyezések vízmentes eltávolításához. Felhasználásra kész termék, amely mélyhatású tisztítást eredményez. Filmréteget képez és megköti a szennyeződést.

Komplexbépző adalékanyaggal beállítható az alapfelülethez és a szennyeződés mértékéhez

- *Clean Galena (Remmers)* – „Ásványi felületek kibocsátásmentes tisztítására szolgáló tisztítószer.” Lúgos, pH= 10.

Ioncserélő paszták

- *Fassadenreiner (Remmers)*

Tisztító paszta városi szennyezések (korom, por, ipari szennyezések) eltávolítására. Savas, pH=5 paszta, amely „függőleges felületen is állékony”.

VIII. A KÖVEK FELÜLETÉRE ÉS ANYAGÁRA HATÁST GYAKORLÓ SZENNYEZŐ ANYAGOK KIALAKULÁSA ÉS ELTÁVOLÍTÁSA GÉLEKKEL

A géleket és pasztákat elsősorban a hatóidő növelése érdekében kezdték el alkalmazni, valamint a hagyományos módon végzett vegyszeres, nedves tisztítás egyik legjelentősebb hátránya, a gyors anyagba szívódás kiküszöbölése miatt. A használatával járó további előnyök közé tartozik az is, hogy egyenletes kapcsolatot teremtenek a hatóanyag és a tisztítandó felület között, befolyásolni lehet az oldószer elpárolgását és így megnövelhető a reakció idő, számottevően mérsékelhető a mechanikai terhelés. A paszta és a koszréteg érintkezési felületén indul meg a kémiai reakció, és a folyamat előrehaladásával is elvileg csak egészen csekély mértékben tud a vegyszer a hordozóba vándorolni. A géles tisztítás egyik legfőbb előnye az, hogy csak nagyon csekély vizet használ fel, és így a kezelt felületet számottevően nem nedvesíti.

A gélesítő anyagok alkalmazása a legáltalánosabb eljárás a vizes oldat penetrációjának korlátozására, a tisztító oldat felületen való tartása által. E célból a restaurátorok különböző polimereket használnak, mint pl. a cellulóz-étereket (Klucel, Metylan), magas viszkozitású poliakrilsav származékokat (Carbopol, Pemulen) és a poliszacharid xantángumit (Vanzan NF-C). közös vonásuk, hogy a gél alkalmazása után vizes vagy egyéb oldószeres áttörlésre, utókezelésre van szükség a visszamaradt anyagok eltávolításának érdekében. Az agar és gellán rigid gélek szilárd állapotuknak köszönhetően visszamaradó szermaradvány nélkül emelhetőek le a felületről.²³

Különösen vízérzékeny felületek esetében az agar az egyike a víz szállítására elérhető, legbiztonságosabb módoknak. Az agar vizsgálata során bizonyították, hogy sókkal (kloridok, nitrátok, szulfátok) telített freskó-mintadarabokból a sók kivonására is eredményesen alkalmazható. A kezelés hagyományosan vízzel telített pakolások (agyagásványokkal) formájában valósul meg, amely hatásos, de a vakolatba jutó víz elősegíti a sók vándorlását. A kezdeti sikeres sókivonás után gyakran a sók lassan visszavándorolnak a felszínhez.

Vannak esetek, amikor a gél duzzasztásra használják, majd mechanikai eljárással távolítjuk el a szennyeződést.²⁴

A kapilláraktivitást is felhasználó szívópakolások alkalmazásakor leggyakrabban valamilyen agyagot pl. attapulgitot, kaolinitet, montmorillonitot, bentonitot vagy cellulózt pl. papírpépet,

²³ SOMODI, 2019

²⁴ SOMODI, 2019

bükkfaport használnak. A legerőteljesebb hatású a montmorillonit és a vermikulit, de száradáskor ez a két típus zsugorodik a legjobban, ezért veszélyt jelentenek a gyengébb megtartású felületekre. A cellulóz alapú pakolások szívó, folyadékszállító és tároló képességét a rövid és hosszú rostú, valamint a rost nélküli változatok keverési arányának változtatásával lehet módosítani, és így az eltávolítani kívánt anyaghoz és a tárgy tulajdonságaihoz lehet alakítani. Kövek sótartalmának csökkentésekor gyakran kevernek cellulóz rostokat pasztává duzzadó agyagokkal.²⁵

Az erős szívóhatás csökkentése miatt a felületet célszerű előnedvesíteni.

A tisztítópasztás eljárást alaposabban megvizsgálva nyilvánvalóvá válik, hogy ez a nagyon jó módszer a tárgyra nézve veszélyeket is rejteget, ha nem kellő körültekintéssel alkalmazzák. A paszták nem akadályozzák meg a vegyszerek kőbe való bejutását, mindössze csak erőteljesen mérséklék. Hasonló érvényes a kémiai reakciók során keletkező anyagok azon részére is, amely nem vándorol a pasztába, hanem a pórusrendszerben marad. Ezek a paszta eltávolítását követő alapos lemosás során még beljebb juthatnak a kapilláris aktivitás miatt, s a száradás során a felszínre kijutva megváltoztathatják a felület optikai hatását, de sókivirágzást is okozhatnak. Csak egészséges kövek esetén tekinthetjük biztonságosnak, mállott felületeken súlyos károkat okozhat. Értékes felületekhez a lehúzható változat nem ajánlható, mert a felületből szemcséket téphet ki. Elsősorban tömött kövekre ajánlható, mert a porózus kövek pórusaiból a paszta maradványait rendkívül nehéz eltávolítani, ha ott maradnak, akkor elszürkítik a felületet. Porózus felszín esetén japán papír közbenső réteggel megakadályozható, hogy a pórusokba bejussanak a paszta maradványai, de ilyenkor a tisztítás sebessége a közvetlen kapcsolat hiánya miatt jelentős mértékben lecsökken.²⁶

²⁵ KRISTON, 92.

²⁶ KRISTON, 81.



8.kép: A tisztítandó kőfelület (Ják, Szent György bencés apátság, Nyugati kapu, déli béllet)



9. kép: A kőfelületre felhordott pakolás (Ják, Szent György bencés apátság, Nyugati kapu, déli béllet)



10. kép: A kőfelület a pakolás eltávolítása után (Ják, Szent György bencés apátság, Nyugati kapu, déli béllet)

VIII.1. Zsíros szennyeződés

A jelenleg leginkább elfogadható eljárás során a faragványok felületét vizes közegben tenzidekkel tisztítják. Az oldószerek gyakran szétterítik a szennyeződést, vagy a kő pórusain keresztül mélyebbre viszik azokat.

A zsíros szennyeződések elsősorban kültéren, a nagy gépkocsi forgalmú helyeken, templomok belső terében a viaszgyertyák, mécsesek égetése, az emberi érintések (szakrális tárgyak), fogdosás (kültéri szobrok) miatt jöhet létre.

Karbonáttartalmú felületek esetén általában alkalikus tisztítást alkalmaznak. A leggyakrabban használt lúgok a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid. A zsíros szennyeződéseket elszappanosítják, és így könnyen eltávolíthatóvá válnak. A szennyeződések eltávolítása után fontos a visszamaradt hatóanyag semlegesítése savas pH-jú anyagokkal, annak ellenére, hogy a karbonátokkal nem lép reakcióba. Ennek oka az, hogy a levegő szén-dioxidjának hatására víz jelenlétében karbonátokká alakulnak át.



A sók a semlegesítés során keletkező sókkal együtt később a sók károsító hatásának változatait előidézhetik.²⁷

²⁷ KRISTON, 80.

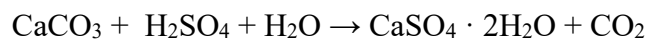


11. kép: Zsíros szennyeződés

(Ismeretlen XVIII. századi mester: Szent pápa szobor)

VIII.2. Gipszesedés

A kén-dioxid vagy a csapadékkal kerül ki a levegőből, vagy közvetlenül leülepedik. A mészkövek viszonylag könnyen adszorbeálják a felületükön a kén-dioxid molekulákat, és azok ott a nitrogén-oxidok, illetve fémnyomok hatására tovább oxidálódnak. A keletkező kénsav reagál a karbonátokkal, és a szerkezet roncsolódásával párhuzamosan gipsz keletkezik:



Részben hasonló a helyzet mész (meszelés) illetve mészkötésű festett rétegek esetén is. A rétegeket felépítő apró kalcitkristályok viszonylag lazán kapcsolódnak ezért elegendő hely van közöttük a gipszesedéssel együtt járó térfogat növekedéshez. Ha ezt a réteget közvetlenül nem éri nedvesség (pl. eső) akkor az eredeti szerkezet megmarad, csak az átalakulás mértékének megfelelően belülről a külső felszín felé haladva egyre tömöttebb lesz. Ha viszont mérsékelt

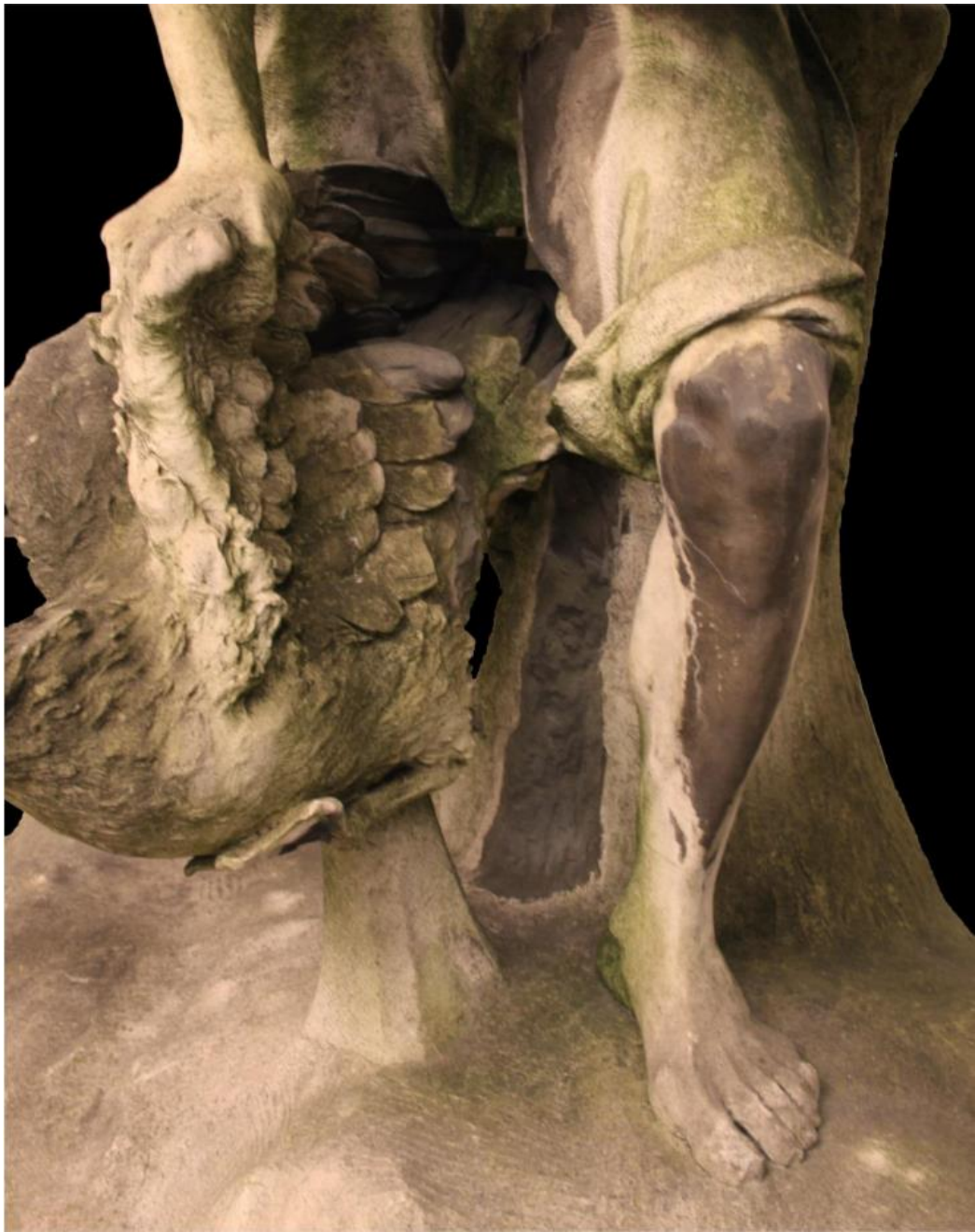
nedvesség hatásának van kitéve, akkor az átkristályosodások és részleges kioldódás (kilúgozódás) miatt durva gipszkristályok képződnek és az eredeti szerkezettel való hasonlóság megszűnik. Ezen túlmenően még két további következménye is van a gipszesedésnek. Egyrészt sötétedik a felület mert a gipsz törésmutatója kisebb, mint a kalcité, ezért kisebb mértékű a fény visszaverődése is. Ezt a folyamatot erősíti a gipszrétegbe beépülő por és korom. Másrészt a gipszes felület érzékenyebb a nedvességre, ezért kültérben, esőnek kitett felületekről könnyebben lemosódik.

Az aeroszol részecskék között a leggyakoribbak a H_2SO_4 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 . Ezen belül is az erősen szennyezett vidékeken, a kénsav a legelterjedtebb. Méretük általában 0.1-1 μm között van, ezért viszonylag sokáig képesek a légkörben megmaradni. A savas ülepedés (savas csapadék) túlnyomó, kb. háromnegyed részét képezik. Mennyiségük a légkörben szezonális hatást mutat: a hideg időszakokban (fűtési időnyben) erőteljesen megnövekszik. Részben erre vezethető vissza az a tapasztalat, amely szerint a romlás sebessége is szezonális változást mutat.²⁸

Az endogén kéreg jelentőségének, szerepének megítélésében azonban kellő óvatosságot kell tanúsítani. Tömött, csekély porozitású mészkövek és márványok esetén ugyanis a gipsztartalmú kéreg magának a tárgynak az anyagából alakul ki, az eredeti felületi réteg alakul át, ezért az hordozza a megmunkálás fizikai nyomait is. Porózus mészkövek esetén viszont csak a belső kéreg van szoros kapcsolatban az eredetinek tekinthető felülettel, míg a külső kéreg a mélyebben lévő rétegek karbonátos kötőanyagának az átalakulásával, és a keletkező gipsznek a külső felszínen való kristályosodásával áll kapcsolatban. Ennek megfelelően a kő típusától függően más és más hangsúlyt és megítélést kap a kéreg eltávolítása.²⁹

²⁸ KRISTON, 64.

²⁹ KRISTON, 75.



12. kép: Gipszesedett sötét kéreg márvány köfelületen (Jankovits Gyula: Libatolvaj 1891/1905)

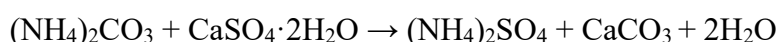


13. kép: Gipszesedett kéreg durva mészkő felületen

(Gazdagréti Szentháromság-oszlop 1761)

A gipszkéreg eltávolításának lehetséges módjai:

ammónium-karbonát » az ammónium-karbonátos pakolás esetén a lejátszódó reakció:



A felület nemcsak a gipsz oldódásával tisztul. A városi környezetben jelenlévő olajos, zsíros anyagok a kezelés során végbemenő elszappanosítással eltávolíthatóak. A gondot az jelenti, hogy az ammónium-szulfát vízben jól oldódik, s így, ha a későbbiekben nem vonják ki vagy nem alakítják át pl. bárium-szulfáttá, akkor sókivirágzást okozhat. A pórusrendszerben keletkező kalcium-karbonát szilárdítja a felszíni réteget és ez kedvező, de a felszínen kikristályosodó rész mészfátyolt képezve világosítja a felületet, és ez alkalmanként nagyon zavaróan hat. E két utóbbi hatást csak akkor lehetne elkerülni, ha a keletkező sóoldat teljes egészében a tisztító pakolásba tudna vándorolni. Ezt azonban egyelőre gyakorlatilag lehetetlen megoldani, éppen ezért a még nedves pakolás leszedése után rögtön el kell távolítani legalább a felületről a keletkezett reakcióterméket.³⁰

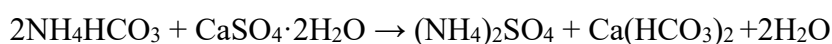
³⁰ KRISTON, 82.



14. kép: (bal oldalon) Tisztítópróba - ammónium-citrátos és ammónium-karbonátos pakolás gipszkéreg eltávolítására (Gazdagréti Szentháromság-oszlop 1761)

15. kép: (jobb oldalon) Az elért eredmény (Gazdagréti Szentháromság-oszlop 1761)

ammónium-bikarbonát » ammónium-hidrogén-karbonát pakolás esetén lejátszódó reakció:



számolnunk kell azzal, hogy nemcsak a gipsz, hanem a kalcit is oldódik, viszont a csekélyebb pH (kb.8,5) miatt kevésbé veszélyes a szerves anyagokra. (Az ammonium-karbonát hosszas tárolás alatt ammonium-hidrogénkarbonáttá alakul, s mert az másképpen viselkedik ezért ajánlatos mindig friss vegyszerekkel dolgozni.) Külön gondot jelent, ha a kőben, a vakolatban szerves anyagok is vannak, mert a belőlük kioldott alkotórészek elszíneződést, foltosodást okozhatnak. Éppen ezért ajánlatos ilyen esetben az agyag vagy papírpépes pakolást nem teljesen száraz állapotban levetni, s a levétel után rögtön desztillált vizes, sókivonó pakolást felvinni a felületre. Erősen gipszes felületek esetén a sókivonást többször is meg kell ismételni mert a gipsz nemcsak a felszíni, hanem a mélyebben lévő rétegek anyagából is keletkezett, és csak az utolsó pakolást kell teljesen kiszárítani.³¹

³¹ KRISTON, 82.

ammónium-citrát » a citrátok oldatához a pH beállítás és szintentartás céljából ammónium-hidroxidot vagy ammónium-karbonátot lehet hozzáadni. A hatóidőre vonatkozóan is érdemes próbákat végezni, hiszen azt befolyásolhatja a szoboralkotó közet, és a gipszkéreg vastagsága is.

VIII.3. Mészfátyol

A kalcium-karbonát fátyol eltávolítására is használják még a P. és L. Mora által kifejlesztett AB57³² pasztát, de elsősorban a zsíros szennyeződések és gipszesedés eltávolítására hozták létre a keveréket. Fő hatóanyaga az ammonium-hidrogénkarbonát és a nátrium-hidrogénkarbonát. Alkalmazása után sócsökkentő pakolást célszerű felvinni a kezelt felületre.³³

VIII.4. Réz- és vassók

A réz korróziós termékei által okozott elszíneződés megszüntetésére általában ammónium-klorid és alumínium-hidroxid vagy etiléndiamin-tetraecetsav kettős nátriumsójának pl. ammónium-hidroxiddal lúgosított oldatát használják pakolásban. A keletkező reakciótermékek felszívására nagy abszorpciójú töltőanyagot (agyagot, papírt, CMC-t) kevernek a pasztába. Önmagában az ammónium-hidroxidra is reagál a réz korrózió, de azt szívópakolással kell kivonni a pórustérből.

³² AB57 – 250 gramm EDTA + 300 gramm Ammónium-karbonát (bikarbonát) + 50 gramm Triton X 100 + 600 gramm CMC + 1 liter víz

³³ KRISTON, 84.



16. kép: Réztartalmú metál fólia ammónium-citrát pakolással ellátva

A vizsgálódások eredményei, tapasztalatai nagyon biztató képet mutatnak a vasszennyeződések eltávolításával kapcsolatban. Nemcsak olyan esetekben, amikor a szennyeződés külső forrásból származik, hanem olyankor is, amikor magában a kőben fordulnak elő olyan vasvegyületek, amelyek felelősek az elszíneződésért.

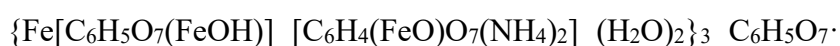


17. kép: A márvány anyagában jelenlévő pirit kioldódása

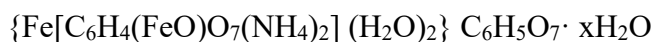


18. kép: Külső forrásból származó vasszennyeződés a kő felületén

Tisztítás szempontjából nyilvánvalóan ez utóbbi jelenti a nagyobb gondot, mert nemcsak a legkülső felszíni réteg az érintett ilyen esetekben, hanem az alatta lévő kisebb-nagyobb vastagságú réteg is. Az alkalmazható komplexképzők közül az ammónium-citrátot önmagában is használták már korábban is vasszennyeződések eltávolítására. Az oldat savas kémhatásban veszélyt jelent a karbonátos kőzetekre, ezért ammónium-hidroxiddal lúgosítható a kívánt mértékben. A tapasztalatok azt mutatják, hogy ammónium-hidroxiddal lúgosított pakolásban számottevően megnőtt a vasszennyezők eltávolításának hatásfoka, eredményessége. A pH-tól függően zöldes szín



illetve vöröses-barna



komplex képződik. Az ammónium-hidroxidos lúgosítással és 9-es körüli pH mellett lehetett a legjobb eredményt elérni. Az eljárás külön kiemelendő előnyei: a vas/citrát arány a komplexben sokkal nagyobb így mint pl. nátrium-citrát vagy citromsav esetén, az ammónium sóból semmiféle károsító anyag (só) nem marad vissza, a keletkező komplex vízben nagyon jól oldódik, s így könnyen a pakolásba tud vándorolni, a lúgos közeg miatt pedig a karbonátokra lényegében semmilyen veszélyt sem jelent.³⁴

³⁴ KRISTON, 84.

Egy esettanulmány során márvány mintatesteket készítettek, melyeket hidratált vas-II-szulfát oldatba áztattak, így az oldat narancsos barna színű vas-III-szulfiddá oxidálódott a mintatest felületén. A mesterségesen kialakított vassókat attapulgit, bentonit, ammónium-, valamint nátrium-citrát keverékével távolították el. A pasztát szobahőmérsékletű ionmentes vízzel állították elő.

Az első mintára nem helyeztek pakolást. A második mintára ammónium-citráttal és nátrium-hidroxiddal (pH=9), a harmadik mintára ammónium-citráttal és ammónium-hidroxiddal (pH=9), a negyedik mintára ammónium-citráttal és ammónium-hidroxiddal (pH=7), az ötödik mintára nátrium-citráttal (pH=9), a hatodik mintára ammónium-citráttal és ammónium-hidroxiddal (pH=8) kevert pakolást helyeztek fel. A pakolásokat 24 órára lefedték műanyag fóliával, majd a hatóidő letelte után kitakarva hagyták száradni a teljes eltávolítás előtt.

A vizsgált eredmények alapján a pH=9 értékű ammónium-citráttal kezelt mintákon volt a legeredményesebb a felteltávolítás. Az ötödik mintatest eredményezett némi foltcsökkenést, de a nátriumsók átkristályosodásának következtében a kő felületén fellevelesedés keletkezett.³⁵

Számos tanulmány szerint az agar géllal kezelt kövek esetében a vaskorróziós foltok észlelhetően halványodtak, néhány esetben pedig teljesen eltűntek. Ezek a gélek csupán tiszta vízzel készültek. Nem található szakirodalmi utalás az agar kelátképző tulajdonságáról két-, vagy három vegyértékű fémionokkal, habár elméletileg az agaróz számos hidroxilcsoportot tartalmazó szerkezete kompatibilis a kelátképzéssel. Az ionos szerkezetű agaropektin szulfát és piruvátsavas funkciós csoportjai által alkalmas lehet kation-cserélő reakcióra és Fe^{3+} ionokkal való kelátképzésre.³⁶

³⁵ FRANK – ALBERTO 1995

³⁶ SOMODI 2019

IX. ÖSSZEGZÉS

Sokszor hallhatunk arról, hogy egy rosszul elvégzett restaurátori tevékenység, tisztítás során alkalmazott kezelőszerek milyen visszafordíthatatlan károkat okozhatnak. Ilyen problémát jelenthet, például, amikor az alkalmazásra kerülő vegyszer az anyagba szívódva megváltoztatja a műtárgy megjelenését, belső szerkezeti felépítését, vagy rövid reakcióideje miatt gyorsan roncsolja a felületet.

A különböző gélekkel és pasztákkal kevert kezelőszerek alkalmazása nagyrészt hozzájárult a korábban problémát okozó jelenségek elkerüléséhez. A kémiai reakciók többnyire a felhordott gél és a szennyeződésréteg, vagy elváltozás érintkezési felületén indul meg, így a vegyszer csak csekély mértékben tud a hordozóba szívódni. A dolgozat készítése alatt igyekeztem arra törekedni, hogy részletesen összegyűjtssem a kőfelületeken előforduló szennyezőanyagok és elváltozások típusait, kialakulásukat, valamint az eltávolításukra és mérséklésükre alkalmas géles tisztítási eljárásokat, elméleti szinten.

A dolgozat célja elsősorban az, hogy az efféle eljárást alkalmazni kívánó egyetemi hallgatók egy kutatási anyagon belül ismerkedhessenek meg a kőrestaurálásban alkalmazott géles és pasztás anyagok használatával.

A kutatás további, gyakorlati vizsgálatát leendő szakdolgozatom készítésének keretein belül kívánom folytatni, valamint az eddig megismert eljárásokat a kőszobrász-restaurátor műtermi gyakorlat alatt restaurálandó szobor tisztításakor igyekszem hasznosítani.

X. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Káldi Richárdnak és tanárimnak, Agárdi Fanninak és Szemerey-Kiss Baláznak támogatásukért és szakmai tanácsaikért.

XI. IRODALOMJEGYZÉK

FRANK 1995

FRANK, G. Matero – ALBERTO, A. Tagle: *Cleaning, Iron Stain Removal, and Surface Repair of Architectural Marble and Crystalline Limestone* in: Journal of the American Institute for Conservation, Vol.34, No.1 (Spring,1995) 49-68.

KRISTON

KRISTON, László: *A kő és falkép restaurálás alapismeretei* (egyetemi jegyzet – MKE)

MÜLLER – HODOSSI – FARKAS

MÜLLER, Anna – HODOSSI, Márk – FARKAS, János: *Detergensek és előállításuk* in: [3-Müller Anna, Hodossi Márk, Farkas János_detergensek.pdf \(bme.hu\)](#) (2023.11.14.)

SOMODI 2019

SOMODI, Nóra: *Poliszacharid rigid gélek használata festmények tisztításában és feltárásában*, SZAKDOLGOZAT, MKE, 2019.

TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1992

TÍMÁRNÉ BALÁZSY, Ágnes: *Múzeumi textiliák mosása* in: Műtárgyvédelem 21. 1992, Magyar Nemzeti Múzeum, 153-191.

TÍMÁRNÉ BALÁZSY 1994

TÍMÁRNÉ BALÁZSY, Ágnes: *Komplexxképzők a festett műtárgyak tisztításában* in: Műtárgyvédelem 23., Magyar Nemzeti Múzeum, 1994, 29-38.

XII. KÉPEK FORRÁSA

1.	hQp://micro.magnet.fsu.edu/	2023.11.15.
2.	Black framboidal weathering crust on travertine Download Scientific Diagram (researchgate.net)	2023.11.15.
3.	Saját fotó	
4.	Saját fotó	
5.	Szemerey-Kiss Balázs felvétele	
6.	Bird droppings hi-res stock photography and images - Alamy	2023.11.15.
7.	Statue vandalism hi-res stock photography and images - Alamy	2023.11.15.
8.	Szemerey-Kiss Balázs felvétele	
9.	Szemerey-Kiss Balázs felvétele	
10.	Szemerey-Kiss Balázs felvétele	
11.	Lengyel Vivien felvétele	
12.	Agárdi Fanni felvétele	
13.	Saját fotó	
14.	Saját fotó	
15.	Saját fotó	
16.	Saját fotó	
17.	Káldi Richárd felvétele	
18.	Schettler János felvétele	