

EGY ZSOLNAY PIROGRÁNIT KÜLTÉRI VÁZA RESTAURÁLÁSÁHOZ KAPCSOLÓDÓ ANYAGVIZSGÁLATOK

CONSERVATION-RELATED MATERIAL ANALYSES OF A ZSOLNAY OUTDOOR PYROGRANITE VASE •

BIRÓ Veronika^{1*}, HAJTÓ Kornélia², CZIFRÁK László², BAJNÓCZI Bernadett^{3,4*}

¹Resttrend Alkotóművészet Kft., Budapest

²Magyar Nemzeti Múzeum, Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központ,
H-1087 Budapest, Könyves Kálmán krt. 40.

³ELKH Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézet,
H-1112 Budapest, Budaörsi út 45.

⁴CSFK, MTA Kiváló Kutatóhely, 1121 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 15–17.

*levelező szerzők: veronika.biro007@gmail.com, bajnoczy.bernadett@csfk.org

Abstract

In the academic year of 2020/21, a pyrogranite outdoor vase made by the Zsolnay factory was conserved as a diploma project at the Applied Arts Conservator Specialization, in cooperation with the Hungarian National Museum and the Hungarian University of Fine Arts. The large object is owned by the Janus Pannonius Museum in Pécs. To plan the conservation, three types of analysis were performed on the pyrogranite material and the coatings, colorations and contaminations observed on the surface of the vase: i) chemical analysis using a handheld X-ray fluorescence (XRF) spectrometer, ii) phase (mineralogical) composition analysis using X-ray powder diffraction, and iii) microtextural and microchemical analysis using SEM-EDS. The importance of the analysis is greatly increased by the fact that the damage to the object was caused by an external, recent mechanical impact, which resulted in fresh fracture surfaces. The obtained results played a significant role in the cleaning process of the conservation work. Further analysis focused on the material composition and weather resistance of the pyrogranite product of the Zsolnay factory, and related changes in the material fabric. We had the opportunity to perform all these examinations on an architectural ceramic that, due to its placement in the museum's yard, did not come into contact with other building materials (e.g., lime or cement mortar, plaster, concrete). Therefore, any changes could be the results of the interaction between the outdoor environment and the pyrogranite material. The analyses proved that this vase made of special ceramic suffered only small-scale degradation on the surface solely due to the varying weather conditions.

Kivonat

A Magyar Nemzeti Múzeum és a Magyar Képzőművészeti Egyetem együttműködésében folyó, Iparművészeti Restaurátor Specializáción a 2020/21-es tanévben diplomamunkaként egy, a pécsi Janus Pannonius Múzeum tulajdonában lévő, nagyméretű Zsolnay pirogránit kültéri váza restaurálására került sor. A restaurálás megtervezéséhez a pirogránit váza anyagán, valamint a váza felületén megfigyelt bevonatokon, színeződéseken és szennyeződésekben háromféle vizsgálatot végeztünk: i) kémiai vizsgálatot kézi röntgenfluoreszcens (XRF) spektrométerrel, ii) fázis- (ásványos) összetételi vizsgálatot röntgen-pordiffrakcióval, valamint iii) mikroszöveti és mikrokémiai vizsgálatot pásztázó elektronmikroszkóppal. A vizsgálatok jelentőségét nagyban növelte, hogy a tárgy károsodását külső, a közelmúltban bekövetkezett mechanikai hatás okozta, emiatt friss törésfelületek álltak rendelkezésre. A kapott eredmények a restaurálási munka tisztítási folyamatában játszottak nagy szerepet. A további vizsgálatok a Zsolnay-gyár pirogránit nevű termékének anyagösszetételére, időjárás-állóságára, ehhez kapcsolódva az anyagszerkezetben bekövetkező esetleges változásokra összpontosultak. Mindezt egy olyan építészeti kerámián volt lehetőségünk véghez vinni, amely a múzeum udvarán való elhelyezésnek köszönhetően nem érintkezett más építőanyagokkal (pl. meszes vagy cementes habarcs, vakolat, beton), ezért a vizsgált Zsolnay vázán esetlegesen végbement változások a külső környezet és a pirogránit anyag kölcsönhatásának

• How to cite this paper: BIRÓ, V.; HAJTÓ, K.; CZIFRÁK, L.; BAJNÓCZI, B., (2022): Egy Zsolnay pirogránit kültéri váza restaurálásához kapcsolódó anyagvizsgálatok / Conservation-related material analyses of a Zsolnay outdoor pyrogranite vase (in Hungarian with English abstract), *Archeometriai Műhely* XIX/2 175–188.
doi: [10.55023/issn.1786-271X.2022-013](https://doi.org/10.55023/issn.1786-271X.2022-013)

eredményei. A vizsgálatok igazolták, hogy ez a speciális kerámiából készült váza kizárólag az időjárás változékonyságának hatására csak kismértékű és felületi degradációt szenvedett.

KEYWORDS: PYROGRANITE, ZSOLNAY, NEO-RENAISSANCE, COATING, DEGRADATION

KULCSSZAVAK: PIROGRÁNIT, ZSOLNAY, NEORENESZÁNSZ, BEVONAT, DEGRADÁCIÓ

Bevezetés

Zsolnay Vilmos munkássága az 1870-es években tökéletesített földpátos kőedény (porcelánfajansz), az 1890-es évekre kifejlesztett épületkerámia, a pirogránit és az 1896-ban bevezetett eozin máz kapcsán vált feledhetlenné (Merényi 2015). Zsolnay Vilmos mind az építészekkel, mind kereskedőkkel és a tudományos élet képviselőivel jó kapcsolatot ápolt. A máz- és anyagkísérleteiben nagy segítség volt számára dr. Wartha Vince vegyész professzor szakértelme, többek között a pirogránit kifejlesztésében is (Merényi 2015).

A cikk tárgyát képező pirogránit váza a pécsi Janus Pannonius Múzeum tulajdona. A váza alapanyaga a kifejezetten kültérre kifejlesztett, változatos időjárási körülményeknek ellenálló pirogránit fantázianevű kerámiaanyag. A neoreneszánsz váza a múzeum udvarán kapott helyet. A nagyméretű, 189 cm magas váza négy különálló elemből épül fel, melyet A, B, C és D jelzéssel láttak el már a Zsolnay formakönyvben is (1. ábra). Ezek: fedél, vázatest, hármastagolású gyűrűsor, talapzat. A váza egészét plasztikus, geometrikus, növényi és figurális motívumok díszítik. A tárgyat díszítő motívumok nagy része korábban az építészetben is használatos volt, főleg a neoreneszánsz homlokzatokon találkozhatunk velük.

A fedél

B vázatest

C hármastagolású gyűrűsor

D talapzat



1. ábra: A váza részeinek bemutatása a restaurált tárgyon

Fig. 1.: Presentation of parts of the vase on the conserved object

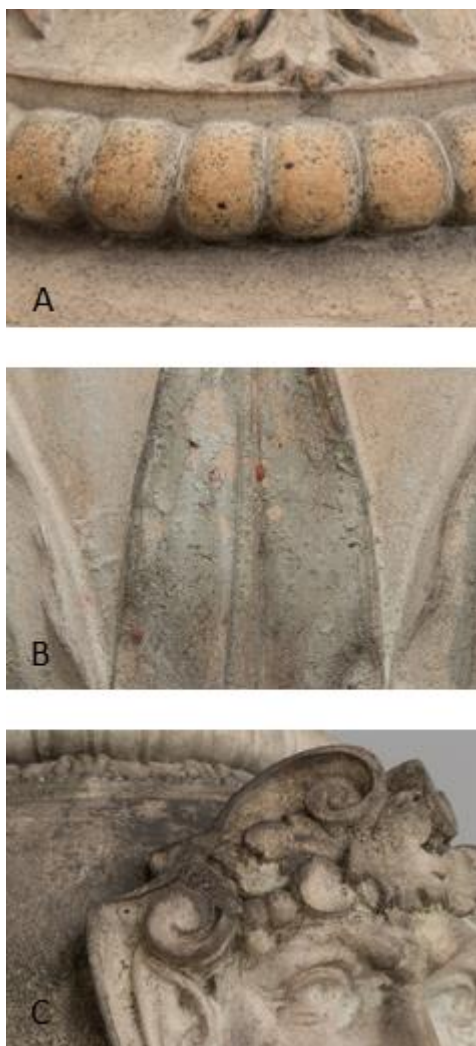


2. ábra: A váza egyik töredékének friss törésfelülete, a pirogránit szövete

Fig. 2.: The fresh fracture surface of one of the vase fragments showing the pyrogranite fabric

A vázatest fő motívumai az egymással szemben elhelyezkedő faunfejek. A váza a Janus Pannonius Múzeum udvarán 2012-ben felborult, ekkor tört darabokra. A károsodáskor a talapzat és a gyűrűsor egészben maradt, rajtuk letörések és lepattogzások keletkeztek. A vázatest azonban 16, a fedél 9 darabra tört. Ezen töredékek helye pontosan meghatározható volt. Ezekon kívül a tárgyhoz tartozott 79 kisebb töredék, amik többségében egészen apró darabok voltak, a törésfelületek további leválásai. A friss törés miatt a törésfelületek tiszták, szennyeződésmentesek voltak (2. ábra).

A váza egész felületén megfigyelhetők bevonatmaradványok, eltérő színű felületek és sötét szennyeződések: irányított sárga színeződés az éleken és a gyöngysormotívumok felületén, zöld bevonatmaradványok elszórtan a felületen, illetve különböző vastagságban a légköri szennyezőknek köszönhetően fekete lerakódások (3. ábra).



3. ábra: A) Sárga színeződés a fedél gyöngysor díszítményén, B) pergő, zöld bevonat a vázatest levél díszítményén, C) erősen kötődő, fekete lerakódás a vázatesten és a faun díszítményen

Fig. 3.: A) Yellow coloration on the string of the pearl decoration, B) green coating peeling from the leaf decoration of the vase body, C) strongly binding, black deposition on the body and the faun motifs

A sárgás színeződésű plasztikus elemek (gyöngysorok, élek) szemrevételezéssel úgy hatnak, mintha a kerámia anyaga mutatna bizonyos helyeken eltérő színt. A zöld bevonat maradványok nem kötődtek stabilan a felülethez, elváltak, peregtek. A tárgy egész felületén megfigyelhető lazán kötődő porszennyeződés. Erősen kötődő, sötét szennyeződés a fedélen, de főleg a vázatesten látszódott, a váza nyakán, az akantusz füleken és a faunfejekken. A vázatest belseje is szennyezett volt, ill. jól látszódott, hogy a csapadék végigfolyt a belső felületeken is (4. ábra).

A tárgy restaurálására 2021-ben került sor, a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központjának szilikárestaurátor



4. ábra: A befolyt csapadék által szállított szennyeződés nyomai a váza töredékének belső oldalán

Fig. 4.: Traces of contamination transported by the incoming rainfall on the inner side of a vase fragment

műhelyében. A restaurálási terv elkészítéséhez elengedhetetlen volt a felületeken megjelenő fekete lerakódások, zöld bevonatmaradványok és sárga színeződések vizsgálata. A zöld bevonatok vizsgálati eredménye segítette eldönteni, hogy a tisztítás folyamatában eltávolíthatók-e a bevonatok, amennyiben utólagosan kerültek a felületre, vagy megőrzendők az eredeti felület részeként. A sárga színeződés vizsgálatával arra kerestük a választ, hogy a Zsolnay gyárban milyen technikai módszerrel érhető el ezt a színváltozást. Emellett a friss törésfelületek lehetőséget nyújtottak arra, hogy a Zsolnay gyár pirogránit elvezetésű kerámiatermékének belső szövetét, szerkezetét tanulmányozzuk. A kerámia a múzeum udvarán való elhelyezésének köszönhetően nem érintkezett a beépítésnél alkalmazott építőanyagokkal (pl. meszes vagy cementes habarcs, vakolat, beton, stb.), ezért a vizsgált Zsolnay vázán esetlegesen végbement változások a külső környezet és a pirogránit anyag közötti kölcsönhatás eredményeinek tekinthetők. Kérdéses azonban, hogy az időjárási kitétségben eltöltött több mint száz év okozott-e szöveti vagy egyéb elváltozást a kerámia anyagában.

A pirogránit meghatározása

„Zsolnay Vilmos pécsi kőedény és terrakotta gyára újabban épületdíszítő elemeket is gyárt, minden tetszés szerint rajz alapján. Az egyes elemek kivitelezése pontos és szolid.” – olvashatjuk az 1874-ben írt rövid hírt egy budapesti építészeti újságban (Bauornamente. Budapester Bauzeitung, 1874. december 20.) (Mattyasovszky Zsolnay 2004). Az első termékskála 1871-1874 közötti és 153 db terrakotta modellt tartalmaz. Ezekben még fellelhetők Zsolnay Vilmos bátyja, a gyáralapító Zsolnay Ignác idejéből való termékek is. Zsolnay Vilmos ekkor már kísérletezett a Steindl-massza (1885) és a plutonit (1888) nevű anyaggal

(Mendöl 1993). A Steindl-massza elnevezést a Steindl Imre által tervezett Országház építéskor használták először. A fantázianév Zsolnay Vilmos nagyszerű üzleti érzékéről tanúskodik, de külön recept nem tartozott hozzá (Mattyasovszky Zsolnay et al. 2005). A plutonitról és a pirogránitról Grofcsik János 1973-ban így ír: „*A plutonit lényegében nagy hőmérsékleten, de nem teljesen tömörödésig égetett kőagyag, amelynek masszája tűzálló agyagból, aránylag durva samott és porcelán cserép örleményből állott. Kőszobrok és épület terrakotta pótlásra készült és nem volt mázzal bevonva. A plutonit szürke vagy barnás színárnyalatát az alkalmazott agyag vastartalma, és az égetéskor a szálló hamu és a lánggal való érintkezés befolyásolta. A pirogránit a plutonitnak tökéletesebb változata, anyagában hasonló volt a plutonitához, azzal a különbséggel, hogy abban porcelán cserép-örlemény nincs. Masszája tűzálló agyagból és kb. 30–40% 1-2 mm szemcsenagyságú samott örleményből áll.*” (Grofcsik & Reichard 1973). Az 1895-re kifejlesztett pirogránit fantázianév, ami fagyálló, porózus anyag típust jelöl. A pirogránit massa összetétele folyamatosan változott az anyagkísérletek és a lelőhelyek függvényében, többféle agyag és különböző adalékok (pl. változó összetételű samott) alkotják. Nikelszky Géza 1959-ben így ír: „*Ez a gránitkeménységű kőgyurma erősen chamotte-os, kiégetve világosszürkés-sárga színű. Acéllal csíholva szikrázik, kötőanyagának tömörsége folytán fagyálló, s a zománcozás által tartósabb épületburkoló anyag a nyers és eres kőnél. Mindemellett könnyen megmunkálható és zománcozható.*” (Merényi 2015). A fentebb olvasott leírások mellett a Magyar Építőművészet 1956-ban megjelent száma 30-32 SK tűzállóságú, kis kvarctartalmú petényi agyagot nevez meg alapanyagként. Ezek az adatok az 1948-ban államosított gyár termelésére vonatkoznak, illetve számításba kell venni azt is, hogy a gyár az 1920-as trianoni békeszerződéssel nyersanyag lelőhelyeinek nagy részét elvesztette.

A Zsolnay-gyárban az alább felsorolt termékek készülhettek pirogránitból: lapburkolatok (csempék és padlóburkoló lapok, homlokzati burkoló elemek), sarokelem, lábazati elemek, tetőfedő elemek (kúpcserép), domborműves rozetták, párkány elemek (egyszerűtől a díszítettig). Ezeken kívül konzolok, nyílászkeretek, lépcsőkorlátok (balluszterek, kézfogók, lépcsőkísérő lábazat), mellvéd rácsok, áttört díszrácsok, lizénafők, oszlopok, oszlopfők, emblémák, címerek, díszkutak, kupolák, domborművek, szobrok, kerti bútorok, vázák, belső fali díszek, utcafeliratok, díszcserepek, téglák, díszóra számlapok, kandallók, belső párkányok, kandallórácsok és betűk (Borsányi 1956).

A hosszú évek bizonyították, hogy a kerámia porózussága, kiégetésének mértéke nincs összefüggésben azzal, hogy az anyag mennyire időjárásálló, hiszen pl. számos Zsolnay épületkerámia és tetőcserép jó állapotban maradt meg. Speciális tűzálló agyagok használatával viszonylag porózus szerkezet esetén is a megfelelő mechanikai szilárdság volt elérhető. Az így gyártott termékek porózussága lehetővé tette, hogy a beépítés során a habarcs jobban tapadjon a kerámia szerkezetéhez. A fentiek értelmében elmondható, hogy „*A pirogránit olyan, épületdíszítésre kifejlesztett kerámia gyártmány, amelynek alapanyaga a közönséges agyagnál magasabb tűzállósági fokú, samottos agyagkeverék. Gondosan kivitelezett égetése olyan mechanikai szilárdságot biztosít, amely az időjárás káros hatásainak fokozottabban ellenálló kerámiaterméket eredményez. A késztermék porózus szövetű, változékony megjelenésű.*” (Hajtó 2016).

Mintavétel és vizsgálati módszerek








A külső, erősen kötött, fekete lerakódáson, az alaptest külső, köztes és belső részén, illetve a vázán található zöld bevonaton és sárga színeződésen roncsolásmentes kémiai elemzés készült kézi röntgenfluoreszcens (XRF) spektrométerrel. Emellett a fázis- (ásványos) összetétel meghatározásra röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálathoz mintát vettünk a külső, erősen kötődő fekete lerakódásokból, a belső oldal szennyeződéséből és a zöld bevonatokból. A pirogránit alaptest fázisösszetételei és mikroszöveti elemzéséhez pedig a köztes rész anyagából választottunk le mintát (**2. ábra**). A mintavételi helyek képeit és a vizsgálatok típusát az **1. táblázat** tartalmazza.

Az XRF elemzés SPECTRO xSORT Combi kézi készülékkel történt. Műszerparaméterek: 15–50 kV, 30–120 μ A, Rh forrás, Peltier hűtésű SDD detektor, 3 mm átmérőjű mérési terület, 60 másodperc mérési idő, „környezeti” („Environmental”) kalibráció.

Röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálat a zöld bevonatokról, a fekete lerakódásról és a pirogránitról készült. Műszerparaméterek: RIGAKU MiniFlex 600 röntgendiffraktométer, 40 kV feszültség, 15 mA áramerősség, grafit monokromátor, 0,01 °2 θ léptetés, 1 másodperc időállandó, 1° detektorrés, 1° divergenciárés, Cu K α sugárzás. Adatfeldolgozás és kiértékelés Philips APD, és X’-pert, RIGAKU vezérlő és értékelő szoftverek és PDF-2 (Powder Diffraction File) adatbázis felhasználásával.

A pirogránit szövetének és elegyrészeinek vizsgálata polírozott és szénnel legőzölt

1. táblázat: A mintavételi helyek, az XRF mérési pontok és a vizsgálatok összefoglalása**Table 1.: Summary of sampling sites, XRF measurement points and analysis types**

Minta-szám	Mintavétel helye fotón	Mintavétel helye	Jellemzők, leírás	XRF	SEM-EDS	XRD
v.b.1.1.		vázatest	fekete, erősen kötött lerakódás	X		
v.b.1.a.		vázatest	külső oldal, lazán kötődő, vastag, fekete szennyeződés, lerakódás			X
v.b.1.b.		vázatest	külső oldal, erősen kötött, fekete szennyeződés, lerakódás			X
v.b.1.c.		vázatest	belső oldal, szennyeződés			X
v.b.2.		vázatest	sötétzöld bevonat			X
v.b.2.1.		vázatest	sötétzöld bevonat	X		
v.b.2.2.		vázatest	sötétzöld bevonat	X		
v.b.3.		vázatest	halvány, zöldes bevonat			X

1. táblázat, folyt.

Table 1., cont.

Minta-szám	Mintavétel helye fotón	Mintavétel helye	Jellemzők, leírás	XRF	SEM-EDS	XRD
v.b.3.1.		vázatest	halvány, zöldes bevonat	X		
v.b.4.		gyöngysor, fedél	keresztmetszet, sárga elszíneződés– alaptest		X	
v.b.4.1.		gyöngysor, fedél	sárga elszíneződés a felületen	X		
v.a.1.1.		vázatest	alaptest külső oldal	X		
v.a.2.		vázatest	alaptest köztes rész			X
v.a.2.1.		fedél	alaptest köztes rész, sárga színeződés alatt	X		
v.a.3.1.		fedél	alaptest belső oldal	X		
v.a.4.		vázatest, akantuszfül	zöld bevonat		X	
v.a.5.		fedél, díszítetlen ív	teljes keresztmetszet		X	

2. táblázat: Az XRF készülékkel mért kémiai összetétel elemi formában, tömeg%-ban megadva (<kh: kimutatási határ alatt, *: Al csúcsa jelen van, de a műszer nem számolt koncentrációt, piros számok: dúsulás az egyes elemek koncentrációjában az alaptesthez [köztes részhez] képest)

Table 2.: Chemical composition measured by handheld XRF. Results are given in elemental form and in wt% (<kh: below detection limit, *: Al peak is present, but concentration was not calculated, red numbers: enrichment relative to the ceramic body [middle area of the fracture surface])

Mérés száma	Mintaszám, leírás	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Ba	Pb
11468	v.b.1.1 fekete, erősen kötött lerakódás a vázatesten	8,5	29,6	0,6	1,1	3,3	0,9	1,1	0,05	0,03
11469	v.b.2.1 sötétzöld bevonat a vázatesten	<kh*	2,0	8,2	0,2	8,8	4,2	0,5	0,14	0,04
11470	v.b.2.2 sötétzöld bevonat a vázatesten	0,6	2,9	8,6	0,1	9,6	4,2	0,4	0,15	0,09
11471	v.b.4.1 sárga elszíneződés a fedél gyöngysor részén	10,8	31,2	0,1	0,5	7,9	0,5	0,7	0,04	0,03
11472	v.a.2.1 alaptest (köztes rész) a sárga színeződés alatt	19,1	45,1	<kh	1,8	0,5	0,8	0,9	0,04	0,03
11473	v.a.1.1 alaptest (külső oldal) a vázatesten	13,4	29,3	2,4	1,7	3,1	0,7	1,0	0,02	0,03
11474	v.a.3.1 alaptest (belső oldal) a fedélen	20,0	38,5	<kh	2,2	0,7	0,7	0,9	0,03	0,04
11475	v.b.3.1 halvány, zöldes bevonat a vázatesten	0,8	12,6	1,6	0,2	0,3	12,2	0,7	0,40	0,14

3. táblázat: A pirogránit váza alapteste, a zöld bevonatok és a fekete lerakódások röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálattal meghatározott fázisösszetétele

Table 3.: Phase composition of the ceramic body of the pyrogranite vase, the green coatings and the black depositions determined by X-ray diffraction (XRD) analysis.

Mintanév	Fázisösszetétel
v.a.2 vázatest, pirogránit alaptest, köztes rész	kvarc > mullit > cristobalit
v.b.2 vázatest; sötétzöld bevonat	gipsz > rutil
v.b.3 vázatest; halvány, zöldes bevonat	rutil > talk, barit
v.b.1.a vázatest; külső oldal, lazán kötődő, vastag, fekete szennyeződés, lerakódás	kvarc > rutil > cristobalit
v.b.1.b vázatest; külső oldal, erősen kötődő, vastag, fekete szennyeződés, lerakódás	kvarc > cristobalit > plagioklász > káliföldpát > 10Å rétegszilikát > klorit
v.b.1.c vázatest; belső oldal, szennyeződés	kvarc > gipsz > mullit > cristobalit

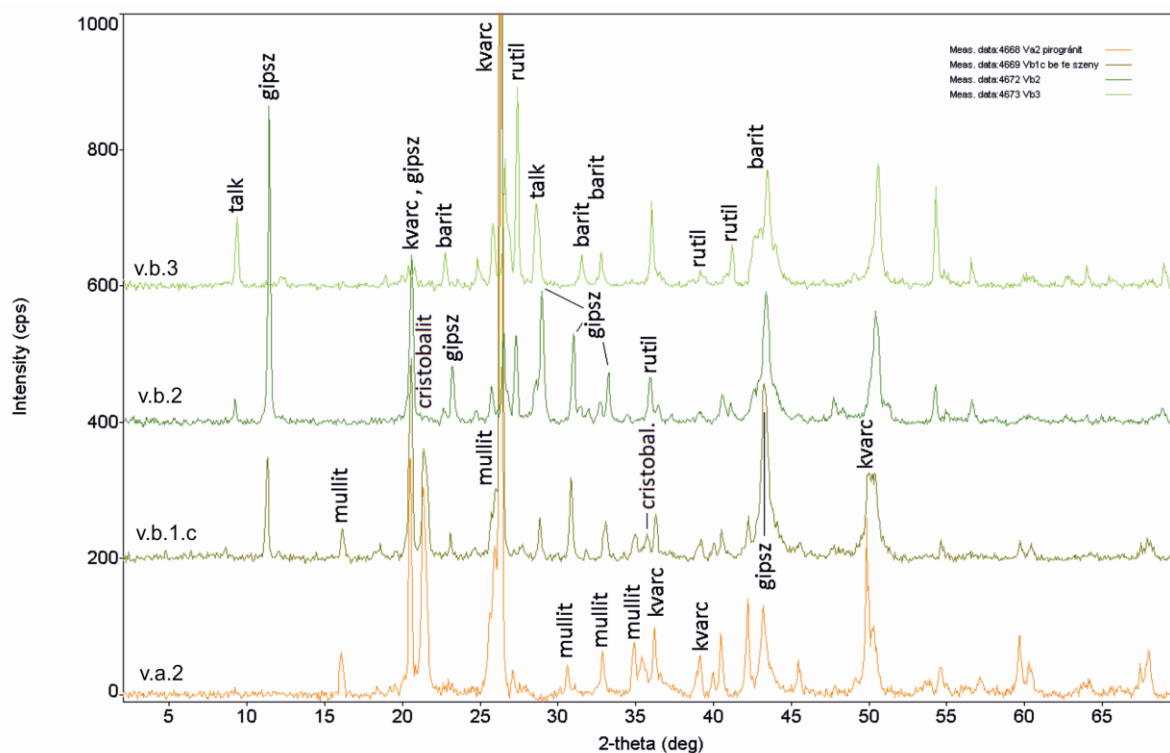
vékonycsiszolatokon Oxford Instruments AZtec X-ACT Premium SDD típusú energiadiszipatív röntgenspektrométerrel (EDS) felszerelt, JEOL Superprobe-733 elektron-mikroszondával történt. Mérési körülmények: 20 kV gyorsító feszültség, 5–6 nA mintááram, a pontmérések 40 másodperc számlálási idővel, az elemterképezések 15 perc számlálási idővel készültek. Emellett néhány kisebb töredéket mintaelőkészítés (polírozás és gőzölés) nélkül alacsony vákuum üzemmódban is vizsgáltunk JEOL JSM-IT700HR pásztázó elektronmikroszkóppal (50 Pa nyomás, 20 keV gyorsító feszültség, 3 nA mintááram).

Eredmények és értelmezés

Pirogránit

A pirogránit vázáról készült XRF mérések eredménye (**2. táblázat**) alapján az alaptest fő komponensei a Si és az Al, tehát a vizsgált kerámia a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kétkomponensű rendszerbe tartozik. Emellett kis mennyiségben még K, Ca, Ti és Fe alkotja.

Az XRD vizsgálat kvarc > mullit > cristobalit fázisösszetételt mutatott (v.a.2. minta, **3. táblázat**, **5. ábra**), vagyis a pirogránithoz jól mullitosodó



5. ábra: A pirogránit alaptest (v.a.2 minta), a vázatest belső oldali szennyeződése (v.b.1.c minta), a sötétzöld (v.b.2 minta) és a halvány, zöldes bevonat (v.b.3 minta) röntgen-diffraktogramja

Fig. 5.: X-ray diffraction patterns of the pyrogranite body (sample v.a.2), the internal contamination of the vase (sample v.b.1.c), and the dark green (sample v.b.2) and light green coatings (sample v.b.3)

kaolinitet használtak (Schilling 1988). A mullit és cristobalit 1000°C közelében kialakuló fázisok. A földpát hiánya arra utal, hogy az égetési hőfok elérte ill. meghaladta az 1200°C-ot (Heimann 2010, Gliozzo 2020).

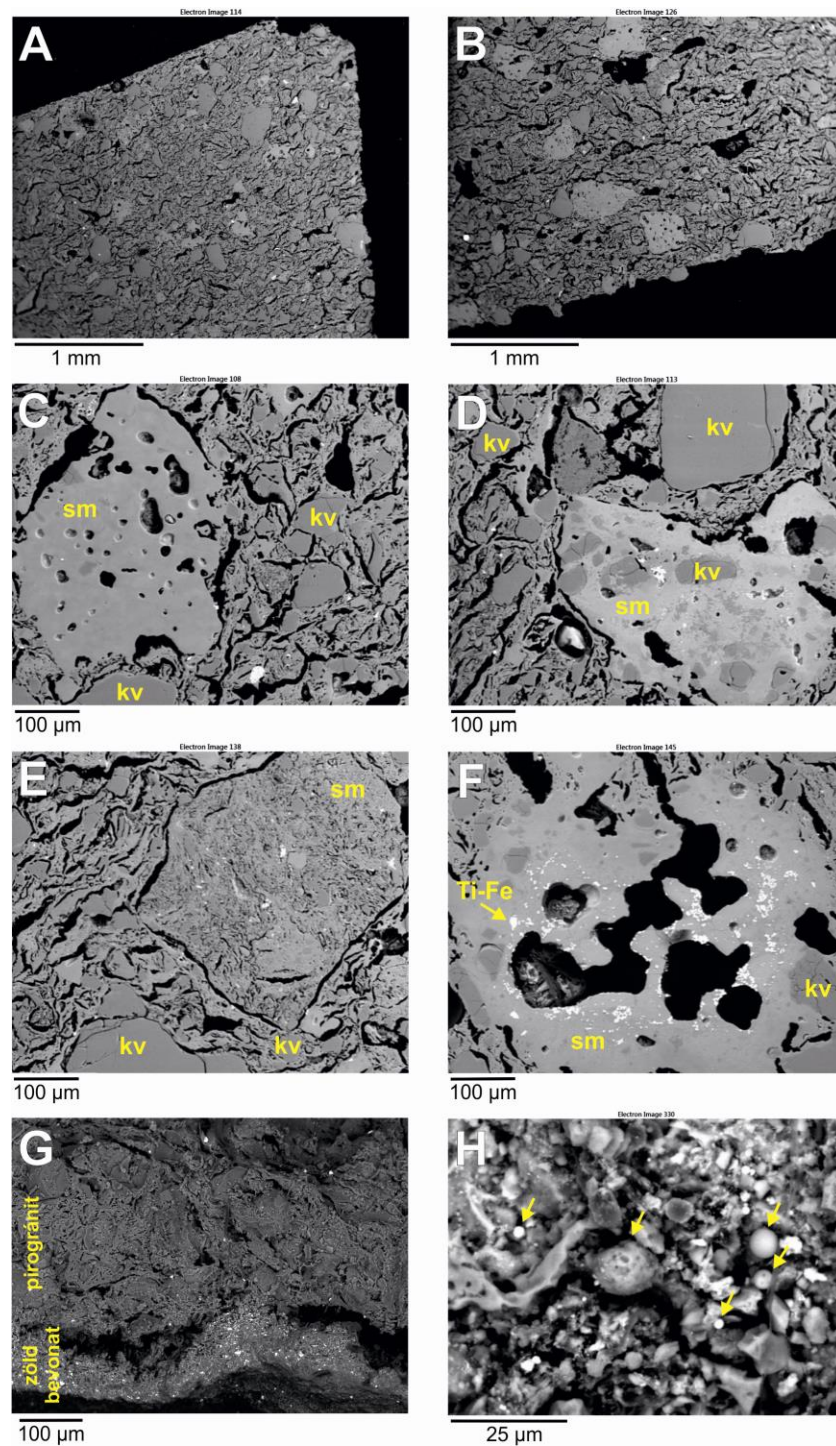
A fedél díszítetlen ívéből vett minta szöveti képe jól látható, hogy a pirogránit anyaga porózus, a pórusok szabálytalanok, többnyire megnyúltak (6/a-b ábra). A pirogránit 500 µm-t elérő méretű nem plasztikus elegyrészeket (természetes eredetű zárványokat és soványító anyagot) tartalmaz finomszemcsés mátrixba ágyazva. A szögletes-nyhén lekerekített nem plasztikus elegyrészek főként kvarcsejtszemcsék és különböző mértékben üvegesedett kerámiatöredékek (samott) találhatóak (6/c-f ábra), az utóbbiban több-kevesebb kvarcsejtszemcse, ritkán apró Ti-Fe-tartalmú zárványok vannak.

A Zsolnay pirogránit fázis- (ásványos) és kémiai összetételéről, valamint mikroszövetéről kevés publikált adat áll rendelkezésre (kacsás kút: Czifrák (2008), mázas tetőcserepek: Baricza et al. (2015, 2016a), kerámiaképek: Bajnóczi et al. (2021)). Ezek az adatok összhangban vannak a jelenlegi eredményekkel: hasonló fázisösszetételt (kvarc,

cristobalit és mullit fő összetevők, változó mennyiségben káliföldpát és plagioklász), valamint (mikro)szövetet (samott töredékek és kvarcsejtszemcsék finomszemcsés alapanyagban) mutatnak.

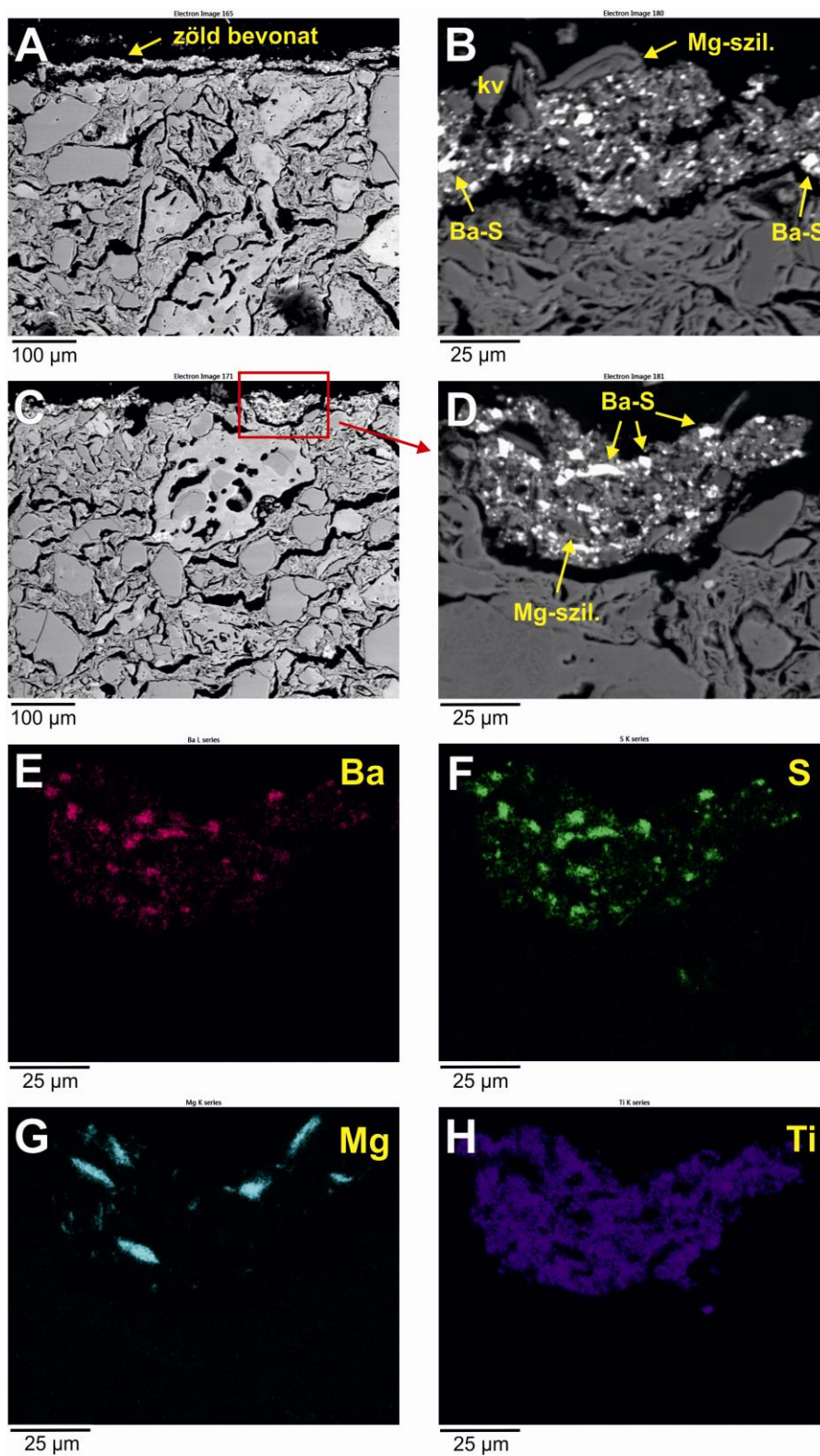
Zöld bevonat

A vázatest akantuszfülén lévő zöld bevonat nem kötődik szorosan a pirogránit alaphoz, hanem attól elválk (7/a-d ábra). A max. 50 µm vastagságú bevonat többféle (a visszaszórtelektron-képen különböző árnyalatú) szemcsék keveréke. A világos, fényes szemcsék összetevőik, a bárium és a kén alapján baritok. Mellettük Al-szilikát, Mg-szilikát és esetenként kvarcsejtszemcsék vannak, valamint a bevonatban változó mennyiségben titán is mérhető. Az elemterképezés igazolta a Ti jelenlétét az egész bevonatban (7/h ábra). A kimutatott kémiai elemek (7/e-h ábra) alátámasztották a vázatestről vett zöldes bevonat (v.b.3) minta röntgen-pordiffrakciós vizsgálati eredményét (rutil > talk, barit, 3. táblázat, 5. ábra), mivel a barit mellett a bevonatban kimutatott titántartalom a rutilhoz köthető, a Mg-szilikát szemcsék pedig a talkkal azonosíthatók.



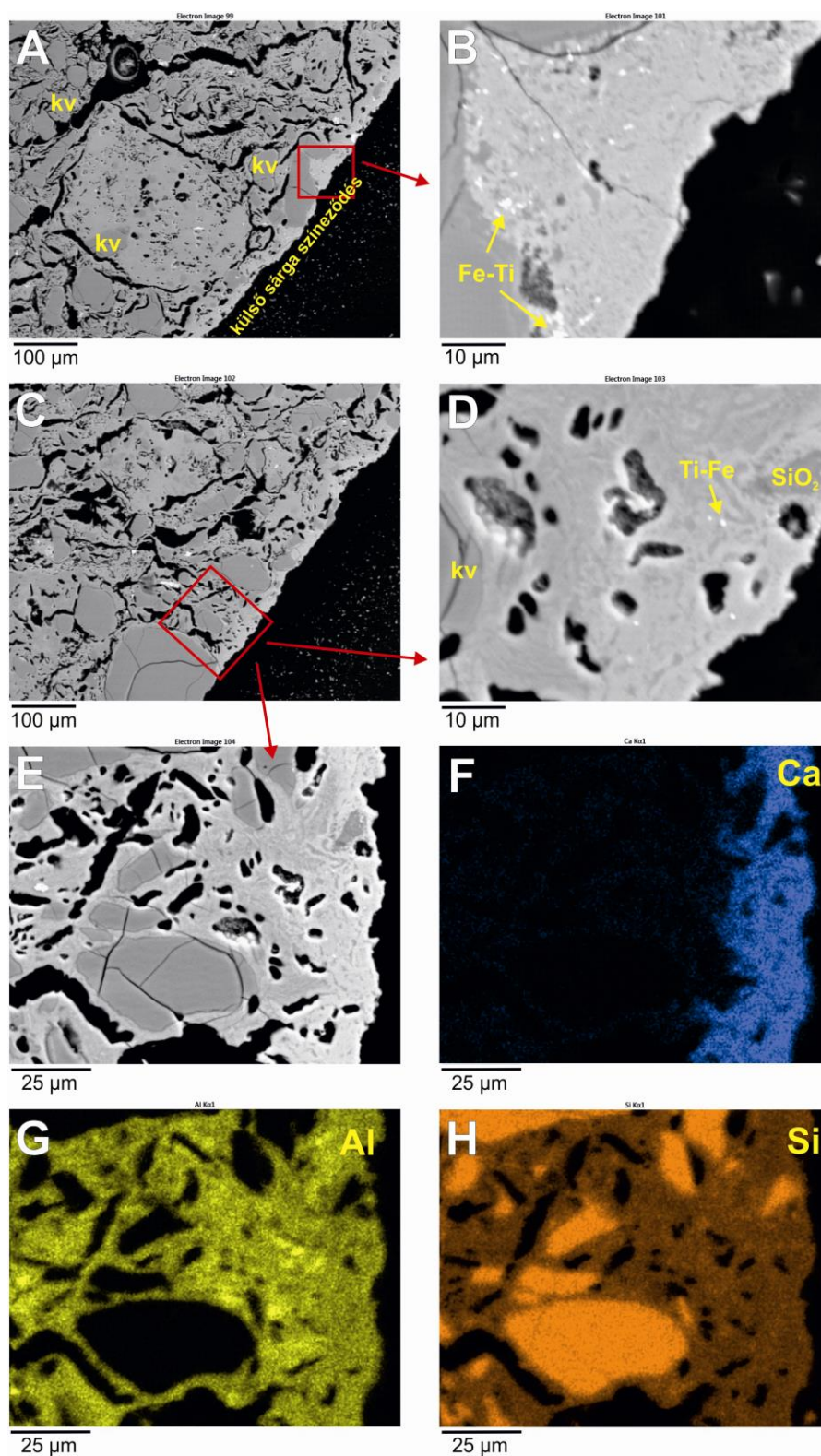
6. ábra: A) a pirogránit mikroszövege, a v.a.5 minta külső oldala, B) a pirogránit mikroszövege, a v.a.5 minta belső oldala, C-F) kvarc­szemcsék és különböző mértékben üvegesedett samott töredékek a pirogránitban (v.a.5 és v.b.4 minták), G) zöld bevonat a pirogránit tetején (gipsztartalmú réteg világos barit- és rutilszemcsékkel), H) kerekded szferulák (nyilak) a pirogránitot borító fekete lerakódás rétegben (visszaszórtelektron-képek; kv: kvarc, sm: samott töredék, Ti-Fe: Ti-Fe-tartalmú zárvány)

Fig. 6.: A) Microtexture of the pyrogranite body, outer side of the sample v.a.5, B) microtexture of the pyrogranite body, inner side of the v.a.5 sample, C-F) quartz grains and chamotte fragments, vitrified to varying degrees, in the pyrogranite (samples v.a.5 and v.b.4), G) green coating on top of the pyrogranite (gypsum-bearing layer with bright barite and rutile grains), H) rounded spherules (arrows) in the black deposition layer covering the pyrogranite (BSE images, kv: quartz, sm: chamotte fragment, Ti-Fe: Ti-Fe-bearing inclusion)



7. ábra: Zöld bevonat (v.a.4. minta): A-D) a zöld bevonat visszaszórtelektron-képe, E-H) a Ba, S, Mg és Ti elemek eloszlási térképe a zöld bevonatban (Ba-S: barit , kv: kvarc , Mg-szil.: Mg-szilikát (talk))

Fig. 7.: Green coating (sample v.a.4.): A-D) BSE images of the green coating, E-H) distribution maps of Ba, S, Mg and Ti elements in the green coating (Ba-S: barite, kv: quartz, Mg-szil.: Mg-silicate (talc))



8. ábra: Sárga elszíneződés (v.b.4. minta): A-E) a sárga elszíneződés visszashórtelektron-képe, F-H) a Ca, Al és Si elemek eloszlási térképe a sárga elszíneződésben jelentős Ca dúsulással (kv: kvarc szemcse, SiO₂: SiO₂ fázis (kvarc vagy cristobalit?), Ti-Fe és Fe-Ti: Ti-Fe- és Fe-Ti-tartalmú szemcsék)

Fig. 8.: Yellow coloration (sample v.b.4.): A-E) BSE image of the yellow coloration, F-H) distribution maps of Ca, Al and Si elements in the yellow coloration showing Ca enrichment (kv: quartz grain, SiO₂: SiO₂ phase (quartz or cristobalit?), Ti-Fe and Fe-Ti: Ti-Fe- and Fe-Ti-bearing particles)

Az XRF vizsgálat emellett a vázatesten lévő sötétzöld bevonatban – a halvány, zöldecs bevonathoz (v.b.3.1) képest – kalcium és kén erőteljes dúsulását is mutatta (v.b.2.1 és v.b.2.2, **2. táblázat**). Gipsz jelenlétét – rutil mellett – megerősítette a sötétzöld bevonat röntgen-pordiffrakciós vizsgálata (v.b.2 minta, **3. táblázat, 5. ábra**), továbbá egy kis pirogránit töredék mikroszöveti vizsgálata, amely szerint a zöld bevonat 100 µm-nél vékonyabb, lemezes gipszből álló réteg világos barit- és rutilszemcsékkel (**6/g ábra**).

Mindhárom vizsgálat alapján a zöld bevonat titán-dioxid (TiO₂) alapú, azaz titánfehér tartalmazó festékréteg. A titánfehér kormeghatározó pigment, használata szélesebb körben csak az 1920-as évek után terjedt el (www.pigmentum.hu), így utólag, a 20. század folyamán került a kerámiára. Az eredmények alapján arra jutottunk, hogy a felszínen található zöld bevonat a restaurálás folyamán eltávolítható. Emellett szólt az is, hogy a bevonat csak bizonyos helyeken maradt meg a váza felületén, néhány helyről lemosódott, lepergett, néhány helyre a csapadék áthalmozta és a bevonat másodlagos lerakodásként jelent meg.

Sárga színeződés a plasztikus elemek felületén

Az XRF vizsgálat alapján külső sárga színeződésben a varakozásokkal szemben nem vasban, hanem kalciumban dús (**2. táblázat**). A visszaszórtelektron-képeken max. 50 µm vastagságú, a pirogránitnál világosabb sávként jelenik meg (**8/a-e ábra**). Az elemterképezés alátámasztotta az XRF mérési eredményt (**8/f-g ábra**): a sávfő tömegét kalciumban dús szilikátos anyag alkotja, amelyben apró, pár µm méretű, világos Fe-Ti-, Ti-Fe- vagy Ti-tartalmú szemcsék, valamint SiO₂ és Al-szilikátos fázisok vannak (**8/b, d, e ábra**). Megjelenése alapján a kalciumban dús sáv a pirogránit váza felszínének szerves része. A sárga színt előidéző fázisok meghatározása még további vizsgálatokat igényel. Feltételezésünk szerint a sárga színeződés megjelenésének oka kétféle lehet. Egyrészt rákerülhetett a készítőkor irányítottan (pl. gyöngysor díszítmény), vagy a pirogránit masszában található vízoldható sók a száradás során a felszínen, a kiemelkedő, plasztikus díszítményeken, éleken dúsulhattak. A jelenséghez hozzáadódhatott még a fátüzes égetés hamujának mázázó hatása (Halmos Ferenc keramikus szóbeli közlése alapján).

Fekete lerakódás – a külső környezet hatása a pirogránitra

A pirogránit váza felületét erősen kötődő sötét réteg borítja, ami hasonló a más Zsolnay kerámiákon is megfigyelt, a légszennyező anyagok és a környezeti tényezők hatására kialakuló fekete kéreghez (Baricza et al. 2016a,b, Baricza 2017). Az XRF

vizsgálat alapján a pirogránit váza külső oldalán (v.a.1.1.) és a fekete, erősen kötött rétegben (v.b.1.1) kis mennyiségben kén és kalcium mutatható ki a váza belső oldalához és alaptestéhez (köztes részhez) képest, ami feltételezhetően kalcium-szulfát (gipsz) jelenlétére utal (**2. táblázat**). A röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal gipsz viszont csak a belső oldal szennyeződésében és a zöld bevonatban azonosítható kimutatási határ feletti mennyiségben (**3. táblázat, 5. ábra**). A külső oldali lazán, ill. erősen kötődő, fekete szennyeződések, lerakódások XRD felvételében csak a pirogránit összetevői (kvarc, cristobalit) jelennek meg kevés földpáttal, 10Å rétegszilikáttal és klorittal (**3. táblázat**). A részben egymásnak ellentmondó eredmények alapján először a kerámia belső szerkezetében feltételeztük a gipsz jelenlétét, ezt azonban a mikroszöveti vizsgálat nem támasztotta alá. A pirogránit anyaga nem mállott, nem repedezett, a belső pórusokban utólagos (másodlagos) kiválás, pl. gipsz- vagy egyéb sókristályok nem láthatók sem a külső, sem a belső oldalon (**6/a-b és 8/a-e ábra**). A pirogránit töredékek ugyanezt a jól megőrződött szövetet mutatják (**6/g ábra**). Kismennyiségű gipszet csak a pirogránit töredék tetején, a fekete rétegben azonosítottunk a SEM-EDS módszerrel. Ugyanitt <5-15 µm-es, kerekded szferulák is megjelennek (**6/h ábra**), amelyek jellemzően Si-ot és Al-ot, kis mennyiségben Fe, Ti, Na, K, Ca és Mg, esetenként S és P elemeket tartalmaznak.

A kerámiák felszíni roncsolódását, mállását leginkább a vizes fázisú oldatokban lejátszódó savbázis reakciók határozzák meg (White 1992). Amennyiben az nedvesség (oldott komponenseket tartalmazó csapadékvíz) bejut a pórustérbe, nagyobb felületről oldja ki az ionokat, gyengítve ezzel a kerámiaszerkezetet. Mivel a csapadék már a légkörben megköti a benne található gázokat (pl. kén- és nitrogén-oxidok, szén-dioxid, ózon), ezáltal nagymértékben megnöveli a mállási folyamatok hatását a kerámia felületén és anyagában. A mállás eredményeként kristályos fázis, pl. szulfát is megjelenhet a kerámia felületén. A szulfátosodás kialakulásában nagy jelentősége van a kénnek és légszennyező vegyületeinek (kén-dioxid, kén-trioxid, kénessav, kénsav). Ezek a vegyületek leggyakrabban fosszilis tüzelőanyagok égetéséből, kőolaj feldolgozásból, a bányák, kohók, cementipar tevékenységéből és a gépjárműforgalom által kibocsátott üzemanyagokból kerülnek a légkörbe. Európában a 20. század folyamán bevezetett szigorú szabályozás következtében a légszennyező kénvegyületek kibocsátása mára jelentősen csökkent. A kénvegyületek a légköri aeroszolokkal (por, korom, pernye) együtt hozzájárulnak a fekete kéreg – esetünkben a fekete lerakódás, réteg – kialakulásához a felületen lejátszódó gipszesedés révén (Sabbioni 2003, Bonazza & Sabbioni 2016). Összefüggést mutattak ki a gipszesedés és a

felszínen megkötött, szállóporban megjelenő, mesterséges (antropogén eredetű) szferulák jelenléte között. Ezen részecskék összetételük, katalizáló fémtartalmuk és szivacsos felületük révén elősegítik a szulfátosodás folyamatát (Hutchinson et al. 1992, Baricza et al. 2016b).

Figyelembe véve, hogy a pirogránit anyaga nem tartalmaz gipszesedést lehetővé tévő, savas oldatok hatására könnyen kioldható fázist (pl. karbonátot), továbbá nem mutatta mállás jelét, a felületen megjelenő gipsz és/vagy a komponensei külső forrásból származnak. Gipsz a szállóporral kerülhetett a tárgyra, esetleg a szállópor karbonátszemcséi – a légköri kén-vegyületek, valamint a szferulák katalizáló hatására – a tárgy felületén gipszesedtek, valamint a váza sötétzöld bevonata is tartalmazott gipszet (kötőanyag vagy töltőanyag formában). A gipsz a csapadékkal feltételezhetően részben oldatba kerülve, bemosódott a váza belső felületére, ahol aztán kiülepedett, ill. újrakristályosodott. A feltételezést alátámasztja a váza belső oldalán a csapadék által bemosott szennyeződés is (4. ábra).

Restaurálás

A tárgy restaurálására az anyagvizsgálati eredmények tükrében került sor (9. ábra). A felület mechanikus tisztítása során a leggyengébben kötődő zöld, illetve fekete lerakódások szikés sorvasztással és kefék átdörzsöléssel eltávolíthatók voltak. Ezután lokálisan alkalmazott, enyhén savas kémhatású (pH = 5), vízbázisú, erősen kötődő, légköri szennyeződések eltávolítására kifejlesztett géllal, valamint gőz segítségével a kerámia felülete megtisztult a szennyeződésektől. A nagyméretű tárgy összeragasztása nagy viszkozitású epoxigyantával történt. A megragasztott tárgy plasztikus díszítvényein számtalan kisebb-nagyobb hiány maradt, hiszen a törésénél bizonyos felületek olyan apró szilánkokra törtek, melyek visszaépítése lehetetlen lett volna. A restaurálás során ezeknek a hiányzó részeknek a pótlása is megtörtént. A kiegészítések a változó környezeti hatásoknak jól ellenálló, páraáteresztő restaurátor habarcsokból készültek (durva szemcsés alaprétegre felvitt, finomszemcsés, simára csiszolható, felületi réteg rendszerben). A tulajdonos szándéka szerint a váza továbbra is kültéren kap majd elhelyezést. A kiálló, sérülékeny díszítmépótlásokat Paraloid B72 4%-os acetonos oldatával levédett, horganyzott drótcsapolások erősítik. A kiegészítések analógiák és a tárgy eredeti elemei alapján jöttek létre. A retusálás ásványi alapú festékekkel és porpigmenttel történt kálium-szilikát oldat (vízüveg) kötőanyagban.



9. ábra: A pirogránit váza restaurálás előtt és után
Fig. 9.: The pyrogranite vase before and after conservation

Összefoglalás

A Janus Pannonius Múzeum Zsolnay vázájának restaurálása kapcsán nem pusztán a lerakódott szennyeződések, bevonatok határoztuk meg, de kihasználva a szerencsétlen károsodási eseményt, amely friss törésfelületeket eredményezett, lehetőség nyílt a pirogránit anyagának részletes vizsgálatára is. Napjainkban egyre több, Zsolnay pirogránittal díszített műemléki épület újul meg. Ezeknél a műemléki helyreállításoknál a különböző beépített pirogránit elemek nagyon eltérő károsodásával találkozhatunk. Ilyen kerámiaelem degradációja nagyban függ a beépítés módjától, a beépítés során alkalmazott anyagoktól és a kerámiát ért egyéb, külső hatásoktól (időjárási kitétség, hátulról ázás, stb.). Jelen tanulmányban ismertetett műtárgy anyaga nagy százalékban megegyezik az 1900 előtti és utáni tíz év épületein fellelhető Zsolnay pirogránit anyagával. A jelen tanulmányban bemutatott, kültéri díszelemként legyártott díszváza azonban nem került kapcsolatba építőanyagokkal, rögzítő habarccsal, vagy vasrögzítőekkel, így lehetőséget kínál arra, hogy kizárólag az időjárás hatását vizsgáljuk rajta. A vizsgálati eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a pirogránit vázán változás csak a felületen következett be, a kerámia belsejének szövete, szerkezete érintetlen maradt. Ez a speciális kerámiából készült tárgy kizárólag az időjárás változékonyságának hatására csak kismértékű és felületi degradációt szenvedett.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük Tóth Mária† segítségét, valamint Szabó Máténak (CSFK Földtani és Geokémiai Intézet) az XRD, az XRF és a SEM-EDS vizsgálatok elvégzését.

Irodalomjegyzék

BAJNÓCZI, B., SZABÓ, M., MAY, Z., ROSTÁS, P. & TÓTH, M. (2021): A first approach to reconstruct the production technology of Zsolnay ceramic panel paintings with oil painting effect. *Journal of Archaeological Science: Reports* **37** 102941. doi: 10.1016/j.jasrep.2021.102941

BARICZA, Á. (2017): Épített örökségünk környezeti hatásra történő károsodása Zsolnay épületkerámia példáján. *Közvetlen doktori (PhD) értekezés*, ELTE TTK Környezettudományi Doktori Iskola, Környezeti Földtudomány Doktori Program, Budapest, 134 pp.

BARICZA, Á., BAJNÓCZI, B., SZABÓ, M., SZABÓ, Cs. & TÓTH, M. (2015): Különböző korú Zsolnay épületkerámia összehasonlító anyagtani vizsgálata. *Archeometriai Műhely* **12/1** 33–49.

BARICZA, Á., BAJNÓCZI, B., SZABÓ, M., TÓTH, M., BENDŐ, ZS. & SZABÓ, Cs. (2016a): Deterioration of glazed architectural ceramics due to environmental factors: a comparative study of two buildings in Budapest. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Science* **11/2** 449–462.

BARICZA, Á., BAJNÓCZI, B., TÓTH, M., KÁLDOS, R. & SZABÓ, Cs. (2016b): Characterisation of particulate matter in attic and settled dusts collected from two buildings in Budapest, Hungary. In: PŘIKRYL, R., TÖRÖK, Á., GÓMEZ-HERAS, M., MISKOVSKY, K. & THEODORIDOU, M. (eds.): *Sustainable Use of Traditional Geomaterials on Construction Practice*. London, Geological Society, Special Publication **416** 239–252.

<https://doi.org/10.1144/SP416.14>

BONAZZA, A. & SABBIONI, C. (2016): Composition and chemistry of crusts on stone. In: In: BRIMBLECOMBE, P. (ed.): *Urban pollution and changes to materials and building surfaces*. Air Pollution Reviews, Vol. 5, Imperial College Press, London, 103–126.

BORSÁNYI, P. (1956): Új építőanyagaink és alkalmazásuk. *Magyar Építőművészet* **V/6** 182–184.

CZIFRÁK, L. (2008): A Zsolnay kacsás díszszökőkút restaurálása. *Műtárgyvédelem* **33** 183–203.

GLIOZZO, E. (2020): Ceramic technology. How to reconstruct the firing process. *Archaeological and Anthropological Sciences* **12** 260.

<https://doi.org/10.1007/s12520-020-01133-y>

GROFCSIK, J., REICHARD E. (1973): *A magyar finomkerámiaipar története*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 323 pp.

HAJTÓ, K. (2016): Zsolnay pyrogranite: tradition and fact. *Ars Decorativa* **30** 117–140.

HEIMANN, R.B. (2010): *Classic and advanced ceramics: From fundamentals to applications*. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co., Weinheim, 553 pp.

HUTCHINSON, A.J., JOHNSON, J.B., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., SAGE, P.W. & COOKE, M.J. (1992): The role of fly-ash particulate material and oxide catalysts in stone degradation. *Atmospheric Environment* **26A/15** 2795–2803.

[https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90017-F](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90017-F)

MATTYASOVSKY ZSOLNAY, T. (2004): A Zsolnay épületkerámia. *Magyar Iparművészet* **11/3** 2–5.

MATTYASOVSKY ZSOLNAY, T., VÉCSEY, E. & VÍZY, L. (2005): *Zsolnay épületkerámia Budapesten*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 208 pp.

MENDÖL, Zs. (1993): Az építészeti kerámia szerepe a historizmusban. A Zsolnay-gyár. In: ZÁDOR, A. (szerk.): *A historizmus művészete Magyarországon*. Magyar Tudományos Akadémia Művészettörténeti Kutatóintézet, Budapest, 255–266.

MERÉNYI, Gy. (2015): *Zsolnay építészeti kerámia az Osztrák-Magyar Monarchia korában*. Vince kiadó, Budapest, 231 pp.

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, Vol. 2, Imperial College Press, London, 63–106.

SCHILLING, B. (1988): *Szilikátipari alapismeretek*. Műszaki könyvkiadó, Budapest, 296 pp.

WHITE, W.B. (1992): Theory of corrosion of glass and ceramics. In: CLARK, D.E. & ZOITOS, B.K. (ed.): *Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors. Principles, testing, characterisation and applications*. Noyes Publications, Park Ridge, 2–28.