

ОПЫТ БОРЬБЫ С СУЛЬФАТНЫМ ВЫВЕТРИВАНИЕМ ИЗВЕСТНЯКОВ МЯЧКОВСКОГО ГОРИЗОНТА ПОДМОСКОВНОГО СРЕДНЕГО КАРБОНА В ПОСТРОЙКАХ ВЛАДИМИРО-СУЗДАЛЬСКОЙ РУСИ XII–XIII ВВ.

В.Я.Степанов, К.П.Флоренский, М.В.Рудько

АННОТАЦИЯ

к работе В.Я.СТЕПАНОВА, К.П.ФЛОРЕНСКОГО и И.В.РУДЬКО

«Опыт борьбы с сульфатным выветриванием известняков мячковского горизонта Подмосковного среднего карбона в постройках Владимиро-Суздальской Руси XII–XIII вв.»

Работа служит непосредственным продолжением предыдущих исследований тех же авторов по изучению явлений сульфатного разрушения (1953) и посвящена опыту борьбы с сульфатным разрушением известняков мячковского горизонта Подмосковного среднего карбона, в старинных белокаменных постройках XII–XIII вв. Владимирской области.

Рассмотренные авторами конкретные явления, методы и приемы борьбы с явлениями сульфатного разрушения в условиях Подмосковья по уточнению применительно к местным условиям могут быть распространены и на области аридного климата, способствующего быстрому засолонению различных каменных и в первую очередь гидротехнических сооружений.

Опыт борьбы с сульфатным разрушением известняков Подмосковья представляет интерес не только для архитекторов, реставраторов, но и для строителей при разработке мер предупреждения сульфатного разрушения камня в гидротехнических и прочих сооружениях пустынных областей, например, зоны Главного Туркменского канала. Интерес для геологов представляют процессы и формы проявленных засолений, рассматриваемые в настоящей работе.

Содержание

I. Вводные замечания

II. Меры борьбы с сульфатным выветриванием

А. Удаление запасов растворимых сульфатов натрия и магния, скопившихся в камне

1. Естественное промывание камня
2. Сухая очистка камня
3. Искусственное промывание камня

Б. Улучшение влажностного режима сооружения

В. Приведение растворимых сульфатов натрия и магния в нерастворимое, неактивное состояние посредством химической обработки

1. Систематическая побелка камня известковым раствором
2. Известковая побелка камня с добавлением углекислого бария
3. Обработка поверхности камня раствором хлористого бария
4. Химическая обработка фундаментов и грунтов

Г. Создание поверхностных покрытий камня

1. Уплотняющие покрытия
2. Пористые покрытия

III. Общие выводы

1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Наша предыдущая работа (Степанов и Флоренский 1952) была посвящена выяснению характера и причин, местами катастрофического разрушения известняков Мячковского горизонта Подмосковного среднего карбона в старинных белокаменных постройках Владимиро-Суздальской Руси XII–XIII вв., являющихся уникальными памятниками мировой архитектуры. Настоящая работа служит непосредственным продолжением предыдущих исследований и ориентирована на разработку мер борьбы с сульфатным выветриванием, имеющим решающее значение в разрушении изученных белокаменных построек. Опубликование этой работы оправдывается значительным интересом к ней со стороны не только организаций, занимающихся реставрацией памятников архитектуры, но и строителей, учитывающих необходимость мер предупреждения сульфатного разрушения в областях пустынного климата, например, зона Главного Туркменского канала, и с неизбежно быстрым засолением сооружений. Безусловный интерес для геологов в настоящей и предыдущей работах представляет рассмотрение процессов и форм проявления засоления горных пород, особенно интенсивного в области аридного климата. Применительно к возможности непосредственного использования реставраторами-практиками, полученный материал излагаем таким образом, чтобы он мог иметь значение как руководство для борьбы с сульфатным выветриванием различных сооружений.

Распространенность сульфатного выветривания далеко выходит за пределы описанных объектов и захватывает как более новые, построенные из белого камня и кирпича, так и новейшие строительные сооружения в местностях, способствующих более или менее быстрому их засолению.

Сущность разрушающего процесса заключается в том, что постоянное испарение воды с поверхности камня компенсируется постоянным притоком минерализованной влаги из внутренних частей стеновой кладки, вследствие капиллярного подсоса.

Вследствие непрерывного и направленного движения воды содержащиеся в ней соли обогащают поверхностные слои камня и часто выкристаллизовываются на его поверхности, если камень не подвергается естественному промыванию дождевой водой или систематической искусственной очистке. Таким образом, происходит вековое засоление внутренних стен сооружения и нишеобразных углублений на наружных сторонах, а также порталов исконных проемов, лишенных естественного промывания, фиг. 1 и 2.

Образующиеся при этом соляные выцветы — так называемая «ямчуга», представляют собой смесь солей переменного состава с резким преобладанием сульфатов натрия и магния. Их разрушающее действие, в основном, связано со способностью выкристаллизовываться с различным количеством кристаллизационной воды и резким изменением объема кристаллической фазы.

При изменении температуры и влажности окружающей среды условия равновесия кристаллогидратов меняются и сопровождаются взаимными переходами их в разные формы. При этом соли, выкристаллизовавшиеся в порах камня, резко меняют (увеличивают) свой объем и создают значительные напряжения в поверхностных слоях камня, быстро разрушающие его структуру. Так как точки перехода ряда кристаллогидратов находится в пределах обычных, иногда даже суточных, колебаний влажности и температуры воздуха — количество разрушающих циклов перехода может быть очень велико и разрушение камня может идти с катастрофической быстротой.

Таблица 1

Солевой состав водной вытяжки из раскрашивающихся поверхностных слоев старинных построек Владимирской области

(Аналитик Л.М.Бычкова)

Состав	%% в водной вытяжке				Примечание
	1	2	3	4	
РН	7,0	8,4	7,0	7,0	В водной вытяжке — « —
	0,33	1,24	9,55	0,14	

	0,02	нет	0,69	нет	— « —
	2,58	20,80	0,32	0,32	— « —
	4,30	14,00	19,79	0,10	— « —
	нет	0,43	нет	—	— « —
	0,10	0,55	0,02	0,02	— « —
	0,36	0,85	0,28	0,18	— « —
	0,50	0,16	0,17	0,15	В сухом остатке после выщелачива- ния, состоящем из каменной муки
Сух. остаток	87,92	42,9	43,40	87,92	
	не опр.	не опр.	не опр.	нет	
	— « —	— « —	— « —	следы	

1. Дмитриевский собор во Владимире. Внизу пилона. Каменная мука с гипсовой штукатуркой, выцветами сульфатов магния и двууглекислого натрия, двууглекислого и хлористого.
2. Рождественский собор в Суздале. Стены алтаря. Интенсивные выцветы сульфатов натрия и магния с каменной мукой. обр. 227.
3. Георгиевский собор в Юрьеве-Польском. Ив. зап. пилон. Угловые части камня. Интенсивные выцветы сульфатов магния и натрия с каменной мукой. обр. 210.
4. Там же. Сев.-вост. часть горнего места центрального алтаря. Слабое разрушение камня с выцветами сульфатов магния и натрия хлористого и двууглекислого. Выцветы собраны соскабливанием вместе с разрушенной в муку частью камня.

Таблица 2

**Состав солевых выцветов на белом камне — «ямчуга»
в процент-эквивалентах растворимой части**

Состав	1	2	3	4	5*	Примечание
H ₂ O						* по анализу Ломейко
	8,1	4,2	—	43,6	13,5	
	0,3	—	2,4	—	0,3	Для получения водной вытяжки навеска до 20 г помещалась в бу- тылочку емкостью 500 мл, заливалась 400 мл
	41,6	45,8	0,2	6,4	36,2	
	44,6	45,8	49,2	15,7	34,7	
	—	—	—	—	3,7	

1,1	1,1	0,03	2,2	7,4	дистиллированной воды и взбалтывалась на холоде в течение 1 часа вручную. На другой день нерастворимый остаток отфильтрован и раствор анализирован.
4,3	3,1	0,77	32,1	4,2	
Среднее			4,3		

1–4 Соответственные анализы из табл. 1.

5 По анализу Ломейко Е.

Фиг. 1.

Церковь Покрова на Нерли. Южный портал колонки разрушенного известняка с изъязвленными участками

Фиг. 2

Боголюбово. Церковь Рождества. Южная стена, наружная сторона.

Окно, оконный проем. Разрушенные камни известняка

с изъязвленными участками

Соли, не образующие неустойчивых кристаллогидратов, например, хлориды, практически почти безвредны, если они присутствуют без сульфатов. Если сульфаты присутствуют в растворе и не имеют возможности кристаллизоваться, они не оказывают разрушительного действия этого типа. Так, отдельные засоленные камни, находившиеся в течение сотен лет под уровнем почвы, не имели следов разрушений, но извлеченные на поверхность начинают разрушаться без видимых причин.

Характер воздействия кристаллизующихся сульфатов на камень зависит от степени засоленности образца и двух противоположно направленных процессов влажностного режима поверхности камня: испарения воды с поверхности и капиллярного увлажнения ее. При этом в разных местах можно наблюдать следующие явления, подтвержденные нами экспериментально в лабораторных условиях:

1) При энергичном подсосе воды и медленном испарении ее камень остается влажным. Кристаллизация солей происходит на самой поверхности камня большими хлопьями, которые легко отпадают или счищаются механическим путем. Так как кристаллизация в порах камня при этом почти не происходит и преобладает процесс капиллярного промывания камня — разрушающее действие таких солей невелико. Аналогичную картину мы видим при более быстром испарении, но малой концентрации растворов, пропитывающих камень.

2) При повышении концентрации раствора или большем преобладании процесса испарения основная часть солей кристаллизуется в самых поверхностных участках, вызывая интенсивное мучнистое разрушение камня. При этом не всегда можно видеть на поверхности кристаллические выцветы, но они неизменно подтверждаются химическим анализом.

3) При дальнейшем повышении концентрации раствора и скорости испарения соли не достигают поверхности и выкристаллизовываются полностью на глубине 1–2 мм, вызывая появление корочек отслаивания.

4) Если кристаллические сульфаты распространены на большую глубину, могут возникать явления раскалывания и крупного раскрашивания значительных участков камня или отдельных образцов.

Описанная закономерность сильно усложняется непостоянством влажностного и температурного режима камня, и разные формы разрушения могут преобладать в различное время.

Следует помнить, что уже засоленный камень, лишенный всякого капиллярного подсоса воды, может продолжать разрушаться вследствие гигроскопического увлажнения, так как соли, заключенные в нем, находятся в подвижном равновесии с окружающей воздушной средой. Это мы видим на примере разных камней, найденных при раскопках и хранящихся в Георгиевском соборе г. Юрьева-Польского, которые разрушаются при хранении на стеллажах.

О составе солей, накапливающихся в поверхностных слоях старинных белокаменных построек Владимирской области, может дать представление таблица 1.

Более наглядно состав растворимой части, т. е. собственно соленых растворов, виден после приведения ее в процентно-эквивалентную форму, таблица 2.

Как видно из таблиц, хлориды в составе «ямчуга», как правило, имеют резко подчиненную роль и лишь в одном случае их количество преобладает над сульфатами (обр. 1, анализ 4).

Источниками сульфатного засоления могут быть:

1) сам камень, в котором первоначально сульфаты или сернистые соединения их образующие, были распределены равномерно и не оказывали вредного воздействия;

2) воздух, содержащий примеси сернистых газов;

3) грунтовые воды, непрерывно увлажняющие сооружение.

Как было показано нами ранее (1952), именно этот источник обычно является преобладающим по своему значению.

Отношение «пропуск» = 4,3 в среднем для 5-ти проанализированных образцов весьма близко к отношению типичному для подземных вод этого района и подтверждает сделанный нами вывод.

II. МЕРЫ БОРЬБЫ С СУЛЬФАТНЫМ ВЫВЕТРИВАНИЕМ

Мероприятия по борьбе с сульфатным выветриванием могут идти по следующим направлениям:

1. Удаление запасов растворимых сульфатов, скопившихся в камне за время службы — промыванием камня, его систематической очисткой и т. д.

2. Улучшение влажностного режима здания, направленное к уменьшению общего запаса влаги и миграции воды в камне — посредством гидроизоляции фундаментов, осушительных работ и т. д.

3. Приведение растворимых сульфатов натрия и магния в нерастворимое, неактивное состояние посредством химической обработки.

4. Создание поверхностных покрытий камня, которые могут быть или аккумуляторами солей, или механически укреплять камень.

Ввиду неизученности вопроса о практических мероприятиях по борьбе с сульфатным выветриванием, нами был поставлен ряд предварительных опытов с целью изучения действенности отдельных методов.

Для этого на отдельных, наиболее разрушающихся камнях Дмитровского собора в г. Владимире, церкви Покрова на Нерли, палат Андрея Боголюбского, Рождественского собора в г. Суздале, церкви Бориса и Глеба в Кидекше и Георгиевского собора в г. Юрьеве-Польском в сентябре 1950 г. были начаты опыты по изучению различных способов удаления сульфатов, скопившихся в теле камня за его многовековую историю.

При постановке предварительных опытов мы исходили из методов, которые заведомо не могли отразиться отрицательно на прочности камня и поэтому избегали обычно энергичных воздействий, которые могут быть наиболее эффективны в случае успеха, но таят в себе опасность нарушения

структуры камня. По условиям работы мы не могли также провести опыты, требующие специального оборудования или трудоемких работ.

Опыты, поставленные в разное время, имели целью выяснить относительное значение простейших операций, которые могут быть выполнены в любой обстановке и решить ряд вопросов для постановки опытов «лечения» камня в широком масштабе.

Ввиду необходимости известного, довольно значительного времени, в течение которого могли быть замечены изменения в степени разрушенности камня, были установлены периодические осмотры подопытных камней с проведением химического опробования образующихся продуктов.

Наблюдения впервые систематически производились М.В.Рудько, архитектором Владимирской специальной научно-реставрационной производственной мастерской, и периодически К.П.Флоренским и В.Я.Степановым, научными сотрудниками Институты Геохимии и Геологии АН СССР.

После наблюдения в течение пяти лет, мы считаем возможным прийти к некоторым выводам по практическим мероприятиям борьбы с сульфатным разрушением камня.

В целях систематизации всего материала мы расположили его в порядке возможных мероприятий и постараемся оценить относительное значение их для различных случаев.

А. Удаление запасов растворимых сульфатов натрия и магния в камне

Удаление запасов растворимых сульфатов натрия и магния, скопившихся в камне, может быть достигнуто разными способами:

- 1) естественным промыванием;
- 2) сухой очисткой и
- 3) искусственным промыванием камня, последний способ является наиболее эффективным.

1) Естественное промывание

Считая установленным резко разрушающее воздействие на камень водорастворимых сульфатов, скопившихся в поверхностных слоях камня, можно утверждать, что удаление этих солей тем или иным способом должно прекратить процесс дальнейшего разрушения его.

На открытой, наружной поверхности стены, лишенной сульфатного выветривания, процесс удаления сульфатов возникает сам собою при естественном промывании ее дождевыми осадками (фиг. 3). Разрушения этого типа наблюдаются лишь в тех случаях, когда с наружной поверхности имеются углубления, куда не попадает дождевая вода или поверхность стены защищена от ее воздействия.

Неоднородная структура при неровной или изъязвленной поверхности камня способствует возникновению сульфатного разрушения даже на наружных поверхностях, как мы это можем видеть на западной стороне лестничной башни и перехода в палатах Андрея Боголюбского в г. Боголюбове.

В этих условиях промывание стены стекающей дождевой водою парализуется местным подсосыванием испаряющейся в углублениях и язвинах воды, что при повышенной общей влажности способствует концентрации солей в данных точках.

Наблюдения над целым рядом памятников показывают наличие отдельных изъязвленных участков наружных стен, где процесс разрушения в настоящее время прекратился. Часто такие участки со следами разрушения находятся на месте бывших пристроек, разрушенных в настоящее время. Это позволяет предполагать, что общее засоление стены, возникшее под кровлей, все же уменьшается со временем при уничтожении пристроек.

Нам кажется вероятным, что и на палатах Андрея Боголюбского следует ожидать уменьшения скорости разрушения западной стены со временем, по мере понимания засоления, вызванного неудачной пристройкой XIX в., уничтоженной в 1944 г. (фиг. 4).

Однако, на естественное промывание нельзя положиться вследствие неопределенности в направлении процесса и его возможной продолжительности.

В 1950 году нами была высказана мысль о том, что значительные количества растворимых сульфатов могут накапливаться в насыпных полах, создавая резерв подвижных солей. Если полы покрыты пористым материалом — например, белым камнем или кирпичем, то капиллярное поднятие воды к нему и испарение с поверхности пола могут способствовать его засолонению.

При анализе исторических данных по ремонту старинных сооружений создается впечатление (требующее дальнейшего уточнения и проверки), что одной из наиболее регулярно требующих ремонта частей сооружения является его пол.

Отчасти это может быть объяснено и простым истиранием пола ногами, но обращает на себя внимание то обстоятельство, что смена пористых полов происходила приблизительно через два века по одному, неизменному типу: старый пол удалялся, поверх удаленного перекрытия насыпался слой земли или песка в 30–50 см и затем уже настилалось новое перекрытие.

Мы не склонны считать однотипный характер ремонта полов случайным и высказываем следующее предположение: при наличии пористого (каменного или кирпичного) пола основная масса влаги испарялась через его поверхность, и поэтому сульфатному засолонению и разрушению подвергался в первую очередь пол. В этих условиях вполне целесообразно удалить засолоненную часть (половое перекрытие) и насыпать свежий грунт сверху, так как для нового засолонения верхней активной части пола должно пройти длительное время. При этом стены сооружения засолоняются слабее, чем при непроницаемом поле, а в погребенном состоянии разрушение их прекращается вследствие отсутствия условий для кристаллизации соли и значительного постоянства условий влажности и температуры.

При настилке чугунного, непроницаемого пола все испарение сосредотачивается по стенам, пилонам и порталам сооружения, которые и подвергаются усиленному и концентрированному засолонению, как это мы и наблюдаем в настоящее время.

Для оценки современного состояния грунта у западной стороны С-3 пилона Георгиевского собора, под чугунным полом и стоек строительного песка толщиной 25 см нами были взяты для анализа пробы грунта на различной глубине. Анализ проб дал следующие результаты, см. табл. 3.

Как видно из таблицы, содержание растворимых сульфатов в верхних слоях насыпного пола увеличено в 2 раза по сравнению с низшими. Однако, такая концентрация солей, указывая на направленный характер процесса, вряд ли может считаться опасной сама по себе и поэтому можно считать, что удаление солей заменой насыпного пола хотя и оправдано теоретически, но недостаточно подтверждено фактическими данными. В тех случаях, когда возникает вопрос о замене или расчистке полов, эти соображения должны учитываться, но желательно дальнейшее подкрепление их аналитическими данными. Снятие непроницаемой чугунной изоляции должно отразиться благоприятно на течении процесса сульфатного разрушения стен.

Таблица 3

Анализы на сульфаты образцов грунта в Георгиевском соборе

Пробы Окислы	2	3	5	6	
	0,01	0,01	0,01	0,01	Взводные вытяжки
	0,79	1,35	52,50	22,07	— « —
	0,02	0,05	0,02	0,02	Исходные вытяжки
	0,05	0,05	0,02	0,03	— « —
	0,19	0,17	41,82	18,96	— « —

Георгиевский собор в г. Юрьеве-Польском.

Раскол у западной стороны северо-западного пилона

№№	Материал	Толщина слоя,	Глубина от
----	----------	---------------	------------

п.п.		см	чугунного пола, см
2.	Кирпич-половняк	7	25–32
3.	Земля черная с известью	9	32–41
5.	Земля черная с известью	34	56–80
6.	Проливка известью	38	80–88

Верхний слой строительного песка толщ. 25 см и проливка известью толщ. 15 см между слоями черной земли толщ. 9 и 24 см химически не опробованы.

2) Сухая очистка

Сухая очистка стен от сульфатных выцветов является простейшим мероприятием, понижающим запас растворимых солей в камне. Даже простейшая очистка разрушающихся камней и штукатурки мягкой волосяной щеткой по нашим наблюдениям замедляет процесс разрушения, несмотря на то, что вскоре (от нескольких недель до нескольких месяцев) выцветы были вновь обнаружены на многих участках.

Следует признать обязательным систематическое регулярное сметание, обязательное тщательное собирание и удаление за предел здания появившихся выцветов и каменной муки, насыщенной солями.

Несмотря на малую эффективность, однократная очистка при условии систематического проведения должна оказать благоприятное влияние на сохранность камня. Учитывая простоту ее выполнения, неукоснительно требовать от обслуживающего персонала соблюдения этого требования, наблюдая лишь за тем, чтобы излишне усердной чисткой не повреждались фрески и особо ценные резные камни.

Следует настаивать на обязательном поддержании чистоты поверхности камней и штукатурок эксплуатируемых сооружений, как например, Успенский собор в г. Владимире (фиг. 5), где массовые выцветы наблюдаются за иконостасом и в других труднодоступных местах. Не исключено, что усиленное разрушение камня, наблюдаемое внутри Георгиевского собора в Суздале (фиг. 6), на ряде других памятников русского зодчества, церкви Бориса

и Глеба в Кидекше (фиг. 7), связано с отсутствием постоянного наблюдения за их чистотой и, в частности, с отсутствием систематической очистки разрушающихся участков.

Фиг. 5

Владимир. Успенский собор. Южная сторона.

Построен в 1158–1161 гг., расширен 1185–1189 гг. Гл. обр. на внутренних труднодоступных частях собора развивается заметное сульфатное разрушение известнякового камня.

Фиг. 6

Суздаль. Рождественский собор. 1221–1225 гг.

Интенсивным сульфатным разрушением захвачены колонны и угловые камни Южного и Западного порталов (см. ниже), внутренние стены алтаря, западная стена у Южного портала, ниши погребений.

Фиг. 7

Кидекша. Церковь Бориса и Глеба. 1152 г.

Отмечается характерное сульфатное разрушение левого оконного проема в алтаре и на западном пилоне внутри церкви.

3) Искусственное промывание камня

В большей степени, чем сухая очистка, промывание камня способствует его сохранению. По характеру промывания его можно разделить на три группы: а) поверхностное промывание, б) капиллярное промывание и в) промывание погружением.

а) Поверхностное промывание

По условиям опытов промывались лишь отдельные, наиболее разрушающиеся камни с поверхности стен, пилонов и порталов ряда памятников, посредством ручного шприца после очистки стены мягкой волосяной щеткой. При этом часть воды стекала по поверхности камня на пол и

затем вытиралась тряпкой, а часть всасывалась внутрь камня. Таким промыванием достигается не столько действительное удаление, сколько перераспределение растворимых солей внутри камня и обеднение ими наружной поверхности.

После окончания промывания оставшаяся часть растворимых солей начинает опять подтягиваться к поверхности по мере испарения воды.

Кроме того, даже полностью промытый камень, находясь в непосредственном соседстве с засоленным участком, имеет все возможности обогатиться растворимыми солями через некоторое время.

Такое слабое однократное промывание камня дает лишь незначительный, но все же явно заметный эффект, и не следует преувеличивать его значение.

Поверхностное промывание может иметь значение при его регулярном повторении в сочетании с сухой очисткой камня, когда оно тесно смыкается с капиллярным промыванием.

Мы представляем его применение таким образом. В теплое время года тщательно очищенный от выцветов камень (все соли и каменная мука должны быть собраны и выкинуты) хорошо промывается с поверхности струей воды с последующим ее собиранием тряпками. После высыхания, в течение нескольких дней, на поверхности выступят новые кристаллы солей, вынесенные из глубины камня, которые могут быть опять удалены сухой очисткой. Многократным повторением такого процесса увлажнения возможно большего участка стены за один прием можно удалить заметное количество разрушающих солей. Представляется рациональным также промывание струей воды из брандсбойта наружных стен в разрушающихся участках, стараясь вымыть соли из углублений и каверн на поверхности камня — как это может иметь место, например, для западной стены палат Андрея Боголюбского. Желательно повторение такого промывания в теплое дождливое время года для сочетания с естественным промыванием стены и почвы. Для промывания следует употреблять дождевую или речную мягкую воду, критически подходя к возможности использования жесткой колодезной воды.

Промывание наружных стен желательно производить большим количеством воды с таким расчетом, чтобы основная ее часть, стекающая со стен, не впитывалась в фундамент стены, а отводилась в сторону по специально предусмотренным водостокам.

б) *Капиллярное промывание* является наиболее радикальным способом удаления запасов растворимых сульфатов из камня, по сравнительно сложно по технике выполнения. Для его осуществления необходимо создать постоянное, возможно более сильное увлажнение одного из участков стены в сочетании с усиленным испарением воды на промываемом участке поверхности. О правильности соотношения между увлажнением и испарением будут говорить кристаллические игольчатые выцветы солей, вырастающих на самой поверхности камня, как бы над ним, и не захватывающие при кристаллизации самого материала камня. При таком процессе весь запас растворимых сульфатов, скопившихся в камне, может быть очень быстро выведен наружу и удален механическим путем или поглощен соответствующим пластырем.

Простейший способ такого промывания предусматривает применение деревянных и металлических желобков, проложенных вдоль стены сооружения несколько ниже уровня пола или вровень с ним. Они должны быть пришиты на резиновом уплотнении или примазаны какой-либо легко удаляемой замазкой к стене так, чтобы стена являлась одним из бортиков желобка и постоянно впитывала пущенную в него воду. Если это будет сделано в жаркое время года — создается интенсивный капиллярный ток воды, промывающий стену. После окончания промывания одного из участков желобок-корытце должен быть перенесен на более высокий уровень, лежащий несколько выше зоны накопления солевых выцветов.

Для ускорения промывания и просушивания камня могут быть применены вакуумные щиты на резиновом уплотнении, прижатые к стене выше пораженного сульфатами участка по технике вакуумной ускоренной сушки бетона. В этом случае необходимо также следить за тем, чтобы кристаллизация выносимых солей происходила на самой поверхности, а не в теле камня.

Для того, чтобы обеспечить полный вынос солей из камня, следует применять высасывающий пластырь из материала типа папье-маше, в котором и будут откладываться все выносимые соли. Употребление такого пластыря при естественном капиллярном подсосе полностью оправдало себя по нашим опытам, как об этом будет сказано ниже.

Контролем полного окончания промывки данного участка будет служить отрицательная проба на сульфаты во внутренней, примыкающей к камню и влажной части пластыря при сухой его поверхности.

При таком способе промывания, чем больше будет расстояние между увлажняющим корытом и вакуумным щитом, тем глубже будет проникать промывавшая зона, а чем ближе они будут расположены, тем быстрее пройдет процесс промывания.

Используя формулу водопроницаемости породы Дарси применительно к пористым известнякам, можно предполагать, что скорость промывания практически будет достаточно высока и, может быть, даже удастся отсасывать прямо промываемую воду. Тогда потребное время промывания каждого участка вероятнее всего не превысит несколько часов. Для окончательного суждения о режиме такого промывания следует получить экспериментальные данные о глубине засолонения камня на разных уровнях стены.

Метод капиллярного промывания безусловно следует разработать для широкого применения, как наиболее соответствующий современной технике и быстрый по своему выполнению. Наибольшие трудности может представить промывание фигурных контуров — порталов, проемов, резного камня и т. д.

в) Промывание погружением в проточную или сменяемую воду целесообразно применять по отношению к отдельным блокам камня, находящимся вне кладки (засолоненные камни Георгиевского собора в Юрьеве-Польском, церкви Рождества в Боголюбове). Видоизменением этого метода может служить периодическое обмывание камня большим количеством воды, чередующееся с его подсушкой. В первом случае вынос солей достигается

диффузией их в пресную, желательно дождевую воду, а во втором — сочетанием капиллярного и поверхностного промывания.

Б. Улучшение влажностного режима сооружения

Засолонение отдельных частей сооружения протекает в условиях средней полосы России в течение достаточно длительного времени и все мероприятия, направленные к уменьшению количества проходящей через здание влаги, замедляют или приостанавливают процесс дальнейшего засолонения. К таким мероприятиям должны относиться: создание гидроизоляционных покрытий фундаментов, понижение уровня грунтовых вод при осушительных работах, как это может иметь место для Георгиевского собора в г. Юрьеве-Польском, создание вентилируемых подпольных пространств, как это сделано в церкви Покрова на Нерли (фиг. 8), общая осушка помещения и т. д.

При безусловной важности этих мероприятий, как по отношению к новым постройкам, так и для охраны памятников старины следует помнить, что если засоление камня уже произошло, то такие мероприятия могут оказать вредное воздействие, так как сохраняют весь запас разрушающих солей в камне, не давая им выделяться на его поверхности в доступных для простой очистки местах. Разрушающее действие солей при этом сохраняется, если они уже сконцентрировались в достаточной степени у поверхности камня.

Фиг. 8

Владимир. Церковь Покрова на Нерли. 1158 г. Южный портал.

Внизу у портала кирпичные выходы вентиляционных пространств. Сульфатным разрушением затронуты порталы церкви (см. ниже) и внутренние нижние части стен.

Примерами вредно действующей осушки могут являться случаи, в которых сравнительно влажные и плохо вентилируемые участки покрываются обильными выцветами на поверхности и не обнаруживают в то же время интенсивного разрушения камня, тогда как соседние более сухие участки

быстро разрушаются при малом количестве выцветов на поверхности, так как соли кристаллизуются в самом теле камня.

Таким образом, все мероприятия по улучшению влажностного режима памятников архитектуры следует проводить одновременно с удалением солей из стен сооружения или приведением сульфатов в неактивное состояние.

После проведения этих мероприятий следует всячески поддерживать помещение в сухом состоянии, особенно стараясь уменьшить подсос грунтовой воды и полностью обеспечить непроницаемость кровли, на что, к сожалению, также не всегда обращается достаточно внимания. Разрушающиеся фрески Княгинина монастыря в г. Владимире показывают нам печальный пример такого пренебрежения.

Необходимо обратить особое внимание на создание правильного режима влажности этих зданий.

***В. Приведение растворимых сульфатов натрия и магния
в нерастворимое, неактивное состояние посредством
химической обработки***

К вопросам сохранения уникальных белокаменных памятников архитектуры Владимиро-Суздальской Руси приходится относиться особенно осторожно, так как вопрос состоит не только в том, чтобы прекратить разрушение, идущее в настоящее время, но и в том, чтобы обеспечить сохранность памятника в веках.

Если первый вопрос решается сравнительно просто проведением соответствующей химической обработки, то второй — необходимостью решать исходя из всей суммы возможных мероприятий и обращая особое внимание на профилактику разрушений, а не только на лечение уже запущенной болезни.

Однако, и среди химических способов обезвреживания солей имеется целый ряд вариантов, которые можно использовать в зависимости от поставленных перед собою задач.

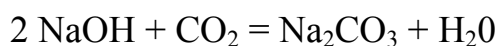
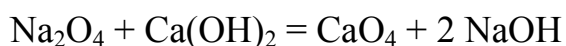
Начнем их описание от наиболее слабых и безопасных по своему воздействию.

1) Систематическая побелка камня известковым раствором

Побелка камня известковым раствором используется с глубокой древности и сохраняющее воздействие ее на камень несомненно.

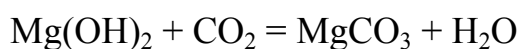
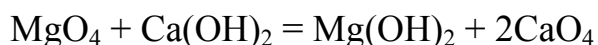
Благоприятное воздействие побелки на камни, разрушающиеся в присутствии сульфатов, отмечено и в наших многочисленных опытах, но активность ее воздействия на сильно засоленные камни сравнительно невелика. На многих побеленных известью камнях через полгода наблюдалось появление новых выцветов солей, а через год отмечено начало нового разрушения камня. Таким образом, побелку известью имеет смысл применять или как профилактическое мероприятие, или при самых ранних стадиях разрушения и засоления камня. При заметно идущем разрушении побелку известью следует применять лишь после возможно более тщательной очистки и промывания камня, при отсутствии или трудности применения других, более эффективных средств борьбы с разрушением.

Сохраняющее действие побелки при сульфатном выветривании основано на реакции между сульфатами натрия и магния и известью по реакции:



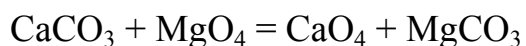
Образующаяся при реакции сода — Na_2CO_3 менее опасна для камня, чем сульфаты, и сконцентрируется в тонкой корочке побелки или выкристаллизуется на ней, а трудно растворимый гипс также почти безвреден.

При реакции с магнием образуется нерастворимая соль углекислого магния, вовсе безвредная сама по себе:



После полной карбонизации извести побелки углекислотой воздуха — $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, — взаимодействие между побелкой и

сернокислым натрием практически прекращается, но сульфат магния продолжает обезвреживаться



Сохраняющее действие побелки объясняется и тем, что она создает защитный слой, на котором происходит кристаллизация солей, которые удаляются при механической очистке или при отваливании самой побелки (фиг. 1, 2, 9).

Фиг. 9

Боголюбово. Палаты Андрея Боголюбского.

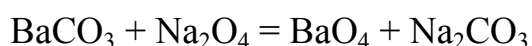
Западная стена, наружная сторона.

Разрушенные камни известняка с изъязвленными участками.

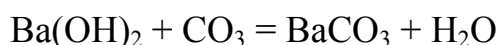
2) Известковая побелка камня с добавлением углекислого бария

Добавление нерастворимого углекислого бария несколько увеличивает активность, а главное продляет действие известковой побелки после карбонизации по отношению к сульфату натрия.

При этом образуется нерастворимый и безвредный сульфат бария, но реакция взаимодействия идет с очень незначительной скоростью



При отсутствии углекислого бария он может быть заменен одним барием, который очень быстро переходит в углекислую соль под действием углекислоты воздуха



В то время, как при побелке чистой известью появление кристаллических выцветов на побелке было отмечено через полгода, появление первых выцветов на участках, побеленных с углекислым барием было отмечено лишь через год после побелки и то на небольшом количестве участков.

Однако, как показывают химические анализы, скорость поступления сульфатов натрия к поверхности камня может быть больше, чем скорость их

превращения в сульфат бария, и поэтому в ряде случаев все три соли — BaCO_3 , Na_2O_4 и BaO_4 в опытных побелках присутствуют одновременно, т. е. сульфаты натрия частично продолжают свою разрушительную работу, не успевая полностью перейти в нерастворимую форму.

Количество добавляемого в побелку углекислого бария не должно являться постоянной для всех объектов величиной, так как связано с временем, в течение которого должна служить побелка, и скоростью подсоса солей к поверхности камня.

В наших опытах мы добавляли на 1 литр известкового молока 1 или 2 столовые ложки углекислого бария.

Для сохранности камня мы считаем более целесообразным употребление малых концентраций извести и углекислого бария с более частым возобновлением побелок, чем большую концентрацию материалов, установленных на длительный срок.

Побелки известью с добавлением углекислого бария целесообразны, главным образом, как профилактическое мероприятие от возможного сульфатного разрушения камня, в труднодоступных для систематического наблюдения местах, с пониженной скоростью поступления сульфатов. Такими местами, в основном, являются верхние зоны сооружений, как например, барабан купола Дмитровского собора и др.

3) Обработка поверхности камня раствором хлористого бария

Хлористый барий представляет собой растворимую в воде соль, очень энергично переходящую в нерастворимый сернокислый барий при реакции типа — $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}_4 = 2 \text{NaCl} + \text{BaO}_4$.

Ввиду некоторой ядовитости хлористого бария обращение с ним требует известной осторожности. Сернокислый барий является одной из наименее растворимых солей и полностью переходит в осадок, который образуется мгновенно и ведет себя совершенно нейтрально по отношению к строительным материалам.

Преимуществами употребления хлористого бария является его растворимость и бесцветность, что позволяет производить пропитку камня на любую глубину с переводением всех запасов сульфатов натрия и магния в неактивное состояние с полным сохранением поверхностной фактуры камня.

К его недостаткам следует отнести образование в порах сернокислого бария, несколько уплотняющего структуру камня. Как показали наши лабораторные испытания, камень, пропитанный однократно концентрированным раствором сернокислого натрия и затем обработанный концентрированным же раствором хлористого бария, практически не теряет своей устойчивости и не меняет внешнего вида. Таким образом, хлористый барий является хорошим способом «лечения» засолоненного камня, но может и не обеспечить устойчивости камня в дальнейшем, при наступлении нового засолонения.

Систематическая же многократная обработка камня хлористым барием может уже заметно нарушить структуру камня и отразиться на его общей устойчивости. Уплотнение структуры камня сравнительно безопасно, если оно проходит равномерно на значительную глубину от поверхности, и может серьезно понизить его морозоустойчивость при создании плотной и тонкой поверхностной корки.

Исходя из этого, выгоднее несколько раз подряд обработать камень сравнительно слабым раствором хлористого бария, обеспечивая его проникновение в наиболее глубокие зоны камня, чем сразу обработать засолоненную поверхность концентрированным раствором.

Наиболее слабым местом в предложенном методе остается пока что неизвестность общего запаса сульфатов в камне и разная неоднородность их концентрации в различных камнях. Определить опытным путем можно только среднюю засолоненность нескольких типовых объектов, для чего следует взять послойные пробы камня с разной глубины от поверхности стены и на разной ее высоте. Пока отсутствуют эти данные, нельзя говорить об истинно-необходимом количестве введения хлористого бария, и можно его находить

лишь систематически наблюдая над эффективностью первой порции. Следует отметить, что излишки хлористого бария, введенные в сооружение, вряд ли окажутся особенно вредными и отразятся главным образом на экономической стороне мероприятия.

Вторым недостаточно ясным фактором, о котором можно строить лишь предположения, является истинная скорость засолонения различных сооружений.

Судя по наблюдению над рядом более новых построек, можно предположить, что при нормальных условиях эксплуатации здания опасная степень засолонения образуется приблизительно за 100–200 лет, но это лишь первое впечатление, и для подтверждения его следует произвести обследование ряда новых кирпичных сооружений с известной датой постройки, начиная от XVIII века.

В поставленных нами опытах мы пользовались раствором хлористого бария двух концентраций: 1 или 2 столовые ложки хлористого бария на 1 литр воды, в зависимости от степени засолонения, оцениваемой на глаз.

Этот раствор распределялся приблизительно на 4 кв. метра поверхности камня.

При наблюдении за опытами в течение 1,0–1,5 лет, лишь в одном участке чрезвычайно засолоненного портала у гробницы Святослава в Георгиевском соборе г. Юрьева-Польского отмечено начавшееся вновь разрушение камня. Во всех остальных случаях однократная обработка камня таким раствором полностью прекратила на этот срок шедшее здесь весьма интенсивное сульфатное выветривание.

Пропитку поверхности стены хлористым барием на основании наших наблюдений следует производить приблизительно таким образом:

1. Поверхность стены на всем участке засолонения с захватом здоровых участков следует возможно более тщательно очистить от всех солей сухой щеткой и соли вынести за пределы здания.

2. Желательна возможно лучшая промывка стены, капиллярная или поверхностная, по возможности многократная, с интервалом в несколько дней и очищением вновь появившихся сульфатов сухой щеткой.

3. После той или иной промывки стена смачивается для более равномерного распределения сульфатов в теле камня.

4. Через 10–20 минут после смачивания и полного впитывания всей воды камнем, на стену наносится раствор хлористого бария, как указано было выше. При сильном засолонении пропитку участка стены можно повторить через 30–60 мин.

5. После проведенного «лечения» камня участок следует оставить под наблюдением для выяснения правильности выбранной концентрации и потребного количества хлористого бария.

На поверхности камня через некоторое время после его высыхания за период от нескольких дней до 1–2 лет могут появиться солевые выцветы, которые необходимо подвергнуть простейшему качественному анализу на месте взятия пробы.

а) Если выцветы состоят из хлористого натрия и магния, можно считать, что растворимых сульфатов не осталось в поверхностной, ранее обогащенной ими зоне, поскольку весь хлористый барий израсходован в процессе реакции, следует ожидать их дальнейшего появления при идущем вновь капиллярном подсосе воды. Выцветы хлористого натрия следует счищать сухой щеткой.

б) Если выцветы состоят из хлористого натрия и магния с небольшим количеством хлористого бария, который остался в резерве, выцветы следует пока оставить на стене до израсходования хлористого бария. Такой состав выцветов говорит о правильно подобранном количестве бария и наличии некоторого профилактически действующего его запаса.

в) Если выцветы состоят преимущественно из хлористого бария с примесью хлористого натрия и магния — значит введен избыток реагента. Следует медленно, не смывая выцветов, смочить стену возможно большим

количеством воды для того, чтобы избыток бария впитался в растворе как можно более глубоко и прореагировал с сульфатами, которые могут оставаться в глубоких слоях камня.

г) Если выцветы состоят из смеси хлоридов и сернокислого бария — значит пропитка была совершена недостаточно глубоко и сульфаты прореагировали с барием на поверхности камня, а скорости подсоса их «пропуск». Следует очистить выцветы и повторить пропитку еще раз.

д) Если выцветы содержат в себе растворимые сульфаты, значит сульфатов было очень много, а количество внесенного бария явно недостаточно. Выцветы следует счистить, камень тщательно промыть и повторить пропитку более концентрированным раствором хлористого бария. Следует подумать о возможности серьезной капиллярной промывки камней и проведении мероприятий по гидроизоляции фундаментов.

Проведение простейшего качественного анализа выцветов весьма просто, не требует специальной химической подготовки и должно выполняться на месте непосредственно лицом, производящим наблюдение за памятником. Лишь в сомнительных случаях следует обращаться за консультацией или анализом к специалистам-химикам.

Соли могут выступать на поверхности камня или штукатурки в виде кристаллических выцветов, напоминающих иней, или образовывать поверхностную корочку вроде накипи на посуде, а также пропитывать поверхностные слои стенового материала, не давая заметных на глаз скоплений.

Вещество, подлежащее исследованию, тщательно собирается в количестве нескольких десятков граммов кисточкой или ножом, по возможности без крошек камня, штукатурки и т. д.

Проба на растворимость производится в стеклянном сосуде, удобнее всего на часовом (вогнутом) стекле, в 5–10 каплях кипяченой, лучше дистиллированной или дождевой, воды.

Среди растворимых солей важно установить преобладание растворимых сульфатов или хлоридов с выделением хлористого бария, если он был внесен при опыте, и соды, если ставились опыты с углекислым барием.

Нерастворимый в воде осадок может содержать крошки камня и штукатурки, углекислые кальций и магний в виде новообразований, сернокислый барий, если соли бария внесены искусственно, и гипс.

Для производства определения растворимой части берут несколько капель водного раствора, свободного от мути, и приливают 1–2 капли насыщенного раствора хлористого бария. Если при этом выпадает явный осадок — вероятны растворимые сульфаты натрия и магния или углекислый натрий — сода.

а) Осадок после действия хлористым барием растворяется с шипением при внесении 1 капли 20% азотной кислоты — сода.

б) Осадок не растворяется в избытке кислоты — сульфаты натрия и магния.

в) При действии хлористого бария осадка нет — вероятны хлориды. Хлориды определяются из отдельной пробы водной вытяжки действием 1 капли 10% раствора азотнокислого серебра — выпадает объемистый творожистый осадок хлористого серебра, нерастворимый при добавлении 2–3 капель азотной кислоты.

Если установлено присутствие хлоридов при отсутствии сульфатов и требуется определить хлористый барий, то в водную вытяжку добавляют 1 каплю 10% серной кислоты или раствора сернокислого натрия. При наличии хлористого бария выпадает кристаллический осадок или появляется муть, образованная сернокислым барием.

Нерастворимый в воде остаток осматривается и, если он представляет интерес, исследуется на растворимость, добавляя по каплям азотную кислоту.

а) Осадок растворяется с кипением — карбонаты кальция и магния (или бария).

б) Осадок растворяется без кипения или со слабым кипением — свежая штукатурка (едкий кальций).

в) Если осадок не растворяется, состав его можно оценить на глаз по следующим признакам: наличие тонких, нерастворяющихся корочек обычно говорит о новообразованиях гипса. Топкий белый порошок в большом количестве — гипсовая штукатурка, порошок или выцветы не относящиеся к штукатурке — сернокислый барий.

Препараты, погребные для проведения такого простейшего анализа, уже дающего известное представление о характере идущих процессов, включают:

1. Капельницу с водой (дистиллированной или кипяченой).
2. Капельницу с крепким раствором хлористого бария.
3. Капельницу с 20% раствором азотной кислоты.
4. Капельницы темного стекла с 10% раствором азотнокислого серебра.
5. Часовые стекла или другие сосуды для производства реакций.
6. Воду для ополаскивания посуды.
7. Кисточку или ножик для взятия проб.

Капельницы с успехом заменяются пробирками, через пробку которых проткнута обычная глазная пипетка, набор таких пробирок удобно носить в матерчатом кошельке-футляре, сшитом по типу патронташа так, чтобы для каждой пробирки имелось свое постоянное гнездо.

4) Химическая обработка фундаментов и грунтов

Помимо химической обработки поверхности стен, при которой не затрагиваются резервы растворимых сульфатов внутри толщи стены, возможно провести обработку основания стены для фундаментов и примыкающего грунта. Это можно сделать обмазкой фундамента, например, штукатуркой с углекислым барием, которая будет препятствовать дальнейшему подсосыванию сульфатов из почвы, но не коснется уже имеющихся в стене солей.

Другим способом является пропитывание грунта (или фундамента) раствором хлористого бария, который вследствие капиллярного подсоса попадает в стену по тем же путям, по которым проникают сульфаты, и

нейтрализует их действие на всем пути своего движения до полного истощения раствора.

Это может быть весьма эффективным методом при одновременной обработке разрушающихся участков стены с поверхности.

Мы не пробовали этого метода, но представляем его применение таким образом: фундамент обильно смачивается слабым раствором (например, однопроцентным) хлористого бария в количестве, эквивалентном ожидаемому содержанию растворимых сульфатов в стене сооружения. Если фундамент не предполагается обнажить и производить его гидроизоляцию вследствие низкого уровня грунтовых вод и достаточной сухости грунта, следует смочить фундамент раствором непосредственно через грунт, в основном с внутренней стороны стен, во избежание бесполезного вымывания хлористого бария при естественном промывании почвы.

Этот метод будет менее эффективным при наличии вентилируемых подполиц или хорошего промывания грунтов снеговыми водами — как это имеет место в церкви Покрова на Нерли при весеннем половодьи р. Клязьмы и Нерли.

При употреблении этого метода надо стараться ввести раствор таким образом, чтобы его движение в стене совпало с естественным движением воды в стенах сооружения. За появляющимися выцветами необходимо вести наблюдение, производя простейший химический контроль, как это было указано выше.

Г. Создание поверхностных покрытий камня

Поверхностные покрытия камня, по своей природе, могут быть двух типов: пористые покрытия, не нарушающие свободного водо- и воздухообмена камня с окружающей средой (например, известковая штукатурка) и уплотняющие покрытия, которые имеют целью защиту камня от воздействия окружающей среды, увеличение его механической прочности или декоративное оформление (например, масляная покраска). Однако, уплотняющие покрытия

обычно не достигают цели увеличения долговечности и являются одной из причин быстрого разрушения камня.

1) Уплотняющие покрытия

В тех случаях, когда разрушение тела может быть сведено к случаю поверхностной коррозии его — несомненно положительное влияние поверхностного, изолирующего покрытия, которое широко применяется в практике, например, по отношению к металлам. По аналогии с этим неоднократно предлагались поверхностные покрытия камня в виде пропитки его парафином, олифой, кальциевыми мылами, силикатными составами, флюатами и т. д.

Однако, положительная оценка результатов в таких покрытиях, при многолетнем наблюдении, встречается редко и вызывает сомнение.

Процесс разрушения камня, приостановленный на несколько лет на поверхности каменного блока, продолжает усиленно развиваться на некоторой глубине и приводит к подкорковому разрушению, которое внезапно и резко проявляется через некоторое время, сопровождаясь отставанием и разрушением уплотненной корочки и разрыхлением камня на значительную глубину.

Такое же явление наблюдается при образовании естественных плотных корочек выветривания на различных камнях.

При этом, судя по литературным данным, кажущееся «благоприятным» состояние камня может длиться даже до 20–30 лет, после чего отмечается резкое разрушение его.

Изучение механизма выветривания камня в различных условиях заставляет считать это явление закономерным и неизбежным в случае недостаточной изоляции камня от окружающей среды со всех сторон.

Строительный камень представляет собою сложную пористую систему, содержащую некоторое количество влаги, а часто и солевых растворов, чем он резко отличается от однородных металлов.

Как показывают наши предыдущие работы (Залесский, Степанов и Флоренский, 1950 г.), распределение воды в процессе охлаждения камня не

остается равномерным, так как влага мигрирует к охлаждаемой поверхности и может создавать местное насыщение поверхностных слоев даже при небольшом резерве воды во всем теле камня. Таким образом, степень насыщения поверхностных зон камня водою при замораживании зависит от соотношения между скоростью подсосывания влаги к охлаждаемым частям камня и испарения ее с поверхности, т. е. всякое уплотнение поверхности способствует повышению водонасыщения камня и понижению его морозостойчивости при прочих равных условиях. Кроме того, в процессе замерзания воды возникающие внутренние напряжения в теле камня в значительной мере компенсируются частичными выдавливанием образующегося льда, пластичного по своим свойствам, на поверхность камня, а уплотнение поверхности по сравнению с подкорковым слоем тем самым повысит внутреннее давление льда в камне.

Наконец, уплотнение камня, как правило, приводит к повышению его теплопроводности, что повышает скорость замерзания воды в нем и увеличивает ее разрушающую силу.

Сульфаты, находящиеся в теле камня старинных построек, может быть и приобретут более постоянные условия в отношении влажности, но не будут изолированы от температурных воздействий среды и будут продолжать свою разрушительную работу.

Следовательно, положительных воздействиях от поверхностного уплотнения камня любым методом можно ожидать только при соблюдении целого ряда трудно выполнимых условий — как всесторонность уплотнения тщательно просушенного, не содержащего в себе растворимых слоев камня, лишенного подсосывания капиллярной воды извне.

Эти условия обычно с трудом соблюсти при постановке отдельного монумента на очень хорошем гидроизолирующем фундаменте или может быть при постройке сооружения заново,

Применением поверхностных уплотнений к сохранению древних сооружений, но нашему мнению, можно добиться лишь кратковременной

приостановки поверхностного разрушения, так как разрушающие растворы не удаляются из камня и, по народному выражению, «болезнь лишь загоняется внутрь».

Некоторое подтверждение этого можно видеть на отдельных постройках, покрытых слоем плотной цементной штукатурки.

В местах трещин и побитостей штукатурки, кроме описанных явлений, наблюдается резкое скопление сульфатов, поступающих сюда со всех сторон вследствие местного повышенного испарения и производящих усиленное местное разрушение камня.

Нам кажется, что разрушение колонн южного портала Рождественского собора в Суздале в значительной мере связано с этим явлением (фиг. 10).

Фиг. 10

Суздаль. Рождественский собор. Южный портал.

Колонна известняка, в местах обрушения цементной штукатурки, «переодевшая сульфатным выветриванием до побелки и после побелки известью».

Таким образом, для сохранения старинных сооружений применение уплотняющих пропиток и покрытий, как правило, нецелесообразно, и разработка их рецептуры для данного случая имеет весьма сомнительный практический интерес. Во всяком случае, надо избегать тонких и механически прочных покрытий, стремясь пропитать камень на значительную глубину.

Практиками давно отмечен вред нарушения естественного «дыхания» камня. Исключениями надо считать случаи необходимости сохранения именно поверхностных слоев, например, фресок, гидроизоляционные покрытия подземных частей сооружения и т. д.

Побелки, сохраняющее действие которых описано выше, не имеют такого вредного воздействия вследствие малой механической прочности их, т. к. разрушаются в первую очередь и сравнительно легко отстают от камня без нарушения его структуры.

2) Пористые покрытия

Согласно требований, пористые поверхностные покрытия должны не нарушать нормального «дыхания» камня, плотно прилегать в его поверхности, составляя с ним единое структурное целое, обладать теплоизолирующими свойствами и быть механически и химически менее стойкими, чем сам строительный камень. Последнее условие имеет значение потому, что при нем максимум разрушения принимает на себя легко сменяемое поверхностное покрытие, в то время как основные части сооружения сохраняют свою прочность.

Следует различать постоянные покрытия, применение которых в сохранении старинных музейных сооружений можно считать ограниченным, и временные покрытия, предназначенные для борьбы с идущим сульфатным разрушением камня.

Примером постоянного пористого покрытия может служить практически давно известная обычная известковая штукатурка, безусловно повышающая сохранность камня.

Основное назначение временных, легко удаляемых пористых покрытий заключается в том, чтобы в процессе испарения и капиллярного подсоса извлекать из камня растворимые сульфаты, которые высасываются и кристаллизуются в этом покрытии. Таким образом, на все время действия подобного покрытия прекращается сульфатное разрушение камня и идет усиленный процесс его капиллярного промывания.

Главным недостатком покрытия является и то обстоятельство, что при этом закрывается самый материал постройки, которая приобретает однотонный вид, теряя в своих эстетических качествах.

В наших опытах был использован пластырь из папье-маше, к которому иногда добавлялось известковое молоко или углекислый барий. Как показали наблюдения на камнях, покрытых таким пластырем, за 2 года не отмечено никаких разрушений, при явных разрушениях соседних участков (фиг. 11).

Фиг. 11

Боголюбово. Церковь Рождества.

Северо-восточный пилон. Разрушенные камни известняка.

Химические анализы пластыря, проведенные в разное время, показывают заметную концентрацию в нем сульфатов, высосанных из камня. Часть этих сульфатов переводится в нерастворимое состояние при реакции с углекислым барием, а часть не успевает пройти этого превращения вследствие быстрого засолонения пластыря. Обратное движение солей в камень может начаться или при условии равенства концентрации солей в пластыре и камне, или при условии резко повышенной влажности по сравнению с камнем, что маловероятно.

Время нахождения пластыря на камне должно определяться скоростью капиллярного промывания — естественного или искусственно-ускоренного, — и контролироваться химическим анализом, причем надо добиваться полного обессоления камня.

Постановка пластыря является очень рациональным методом сохранения камня, т. к. пластырь действует автоматически, высасывая соли из камня и предохраняя его от разрушения, что позволяет оставить его без наблюдения на значительный срок.

Примером рецептуры изготовления такого пластыря может служить рецептура, примененная в наших опытах.

В ведро, наполненное до $1/3$ горячей водой, добавлялись куски белой обойной бумаги, которые кипятились, при помешивании палкой с заостренным концом, до однородности массы, напоминающей творожную. После этого масса отжималась, обливалась известковым молоком до прежней густоты и к ней добавлялась одна столовая ложка углекислого бария, тщательно перемешанная со всей массой.

Подготовленная бумажная масса набрасывалась на предварительно очищенную и промытую поверхность разрушающегося камня руками слоем толщиной 1,0–1,5 см и прилепывалась ладонью для лучшего и быстрого прилегания ее к камню. По прошествии 18–20 часов масса высыхала, прилегая к камню настолько плотно, что удаление (отрывание) ее руками от камня становилось затруднительным без применения режущего инструмента (фиг. 12–13).

Фиг. 12

Церковь Покрова на Нерли. Западный портал. Косяк.

Разрушенные камни известняка.

Фиг. 13

Боголюбово. Церковь Рождества. Юго-восточный пилон.

Разрушенные камни известняка.

В таблице 4 даны анализы некоторых материалов проведенных опытов, поставленных в Георгиевском соборе г. Юрьева-Польского, разрушающегося наиболее быстро и подтверждающего наши выводы. Материалы для анализа взяты через год после постановки опытов, осенью 1951 г.

Как видно из этой таблицы, при анализе водных вытяжек из пластыря (пробы 1, 5, 8), в нем за год скапливается значительное количество сульфатов, которое частью не успевает перейти в нерастворимую форму, но уже не оказывает видного воздействия.

В побелках (пробы 3, 7, 9) присутствующие через год сульфаты уже могут оказывать вредное воздействие на камень в случае сильного засолонения.

Простого однократного промывания недостаточно для прекращения процесса на 1 год.

Пробы, поставленные в 1951 г., отличались применением хлористого бария и в большинстве случаев через год (в 1952 г.) не имеют никаких

изменений, но на камнях абсиды Георгиевского собора весь хлористый барий в отдельных участках оказался уже переведенным в сернокислую соль, и появились растворимые сульфаты и связанные с ними разрушения в виде корочек откалывания. В этом случае засоление настолько велико, что однократная обработка хлористым барием без основательной промывки камня недостаточна для длительного сохранения этого камня.

Таблица 4

Анализы на содержание сульфатов в некоторых материалах в 1951 г. через 1 год после постановки опытов в Георгиевском соборе г. Юрьева-Польского

№№ пробы	Характер образца	Состав нерастворимой части	В водной вытяжке
1.	Северо-западный пилон, пластырь	CaCO ₃ , BaCO ₃	Следы O ₄
2.	Юго-западный пилон, часть под упавшей побелкой. Выцветы накипью и порошок камня	CaCO ₃ , BaO ₄	O ₄
3.	Юго-западный пилон, угол 5, камень снизу, побелка с углекислым барием	CaCO ₃ , BaO ₄ , CaO ₄	Следы O ₄
4.	Абсида с южной стороны. Выцветы накипью с крошками желтого известняка. Не затронута опытами	CaCO ₃	O ₄
5.	Пластырь с другого участка	CaCO ₃ , BaCO ₃ , BaO ₄	Следы O ₄
6.	Абсиды, средняя часть, промытая в 1950 г. Отшелкивающиеся корочки известняка	CaCO ₃	O ₄
7.	Юго-западный пилон. Северная сторона, 5-й угловой камень. Порошок (нижняя часть побелки)	CaCO ₃	Следы O ₄
8.	Северо-западный пилон, западная сторона, пластырь	CaCO ₃ , BaO ₄	O ₄
9.	Г. Суздаль. Западный портал собора, выцветы с побелки	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	O ₄

III. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы и двухлетнего наблюдения над поставленными опытами по борьбе с сульфатным выветриванием видно, что нами выбран правильный и практически легко применимый путь, ведущий к сохранению камня в сооружениях.

Опробован целый ряд методов борьбы, которые могут быть применены в конкретных условиях каждого сооружения.

Методы, которые указаны без постановки предварительных опытов, также не вызывают сомнения в своей правильности, так как имеется достаточно предпосылок для их рекомендации.

Общая схема процесса борьбы с сульфатным выветриванием состоит из трех этапов;

1) Тщательная промывка камня от образовавшегося засолонения сульфатами;

2) Введение некоторого избытка солей бария для приведения всех оставшихся в камне сульфатов в неактивное состояние;

3) Мероприятия по уничтожению или уменьшению дальнейшего засолонения камня со временем.

В отношении применения тех или иных мероприятий памятники архитектуры должны быть разделены также на три группы:

1) Памятники, находящиеся в состоянии быстрого прогрессирующего разрушения — например, Георгиевский собор в г. Юрьеве-Польском, — должны немедленно быть подвергнуты работам по сохранению их по возможно более широкой программе.

2) Явно разрушающиеся памятники, по которым капитальные работы возможно отложить на некоторый срок — например, Рождественский собор в г. Суздале, церковь Бориса и Глеба в Кидекше, — должны быть тщательно очищены и промыты от засолонения, местами обработаны солями или

законсервированы в своих разрушающихся частях высасывающими пластырями, при постоянном наблюдении.

3) Памятники, имеющие разрушения в начальной стадии — например, Церковь Покрова на Нерли, Дмитровский и Успенский соборы во Владимире, Княгинин монастырь, — должны регулярно и систематически очищаться от всех засолонений и находиться под наблюдением.

Если для первой категории работ требуется затрата определенных капиталовложений при значительном числе исполнителей, то две последние категории работ могут быть легко проведены силами 1–2 человек средней квалификации по отношению ко всем белокаменным сооружениям XII–XIII вв. по Владимирской области. Следует вменить в обязанности лиц, наблюдающих за состоянием построек, поддержание памятников в действительной чистоте, по соответствующей инструкции путем регулярной систематической простейшей очистки каменных стен от солевых выцветов, выступающих на камне подобно плесени.

Мы подчеркиваем, что систематическое наблюдение и уход за памятником считаем не менее важным фактором в их сохранении, чем единовременное проведение капитальных работ.

Вытекающие из результатов настоящей работы меры борьбы с сульфатным разрушением известняков рекомендованы в виде инструкции для практического использования с учетом конкретных условий состояния отдельных рассмотренных памятников архитектуры, Владимирской Специальной научно-реставрационной производственной мастерской. Но уточнению применительно к местным условиям они могут быть распространены и на постройки областей аридного климата, где неизбежно быстрое засолонение различных памятных и, в 1-ую очередь, гидротехнических сооружений.