

ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ БЕЛОКАМЕННЫХ ПАМЯТНИКОВ АРХИТЕКТУРЫ ВЛАДИМИРО-СУЗДАЛЬСКОЙ РУСИ XII–XIII вв.

В.Я.Степанов, К.П.Флоренский

Введение

Георгиевский собор в Юрьеве-Польском

Собор Рождества в Суздале

Церковь Бориса и Глеба в Кидекше

Палаты и церковь в Боголюбове

Церковь Покрова на Нерли

Дмитриевский собор во Владимире

Троицкий собор в г. Александрове

Петрографическая характеристика известняков

Об источниках сульфатов в старинных зданиях

Выводы

О мерах борьбы с разрушением старинных белокаменных построек

ВВЕДЕНИЕ

Белокаменные постройки Владимиро-Суздальской Земли сложены тесаными известняками и известняковыми туфами, применявшимися обычно в виде бутового камня и лишь в отдельных случаях — штучного, стенового (Рождественский собор в Суздале).

Тесаный камень, размером порядка 0,3 x 0,4 x 0,5 м укладывался очень плотно на известковом растворе, в два ряда при возведении стен и по наружному контуру при сооружении пилонов; промежутки заполнялись бутовым (туфовым или известняковым) камнем и заливались известковым раствором.

Камень гладкой стены украшался резьбой или покрывался росписью.

Прямые указания на месторождения, из которых брался камень в это время, не найдены. Существует легенда о том, что он возился из Волжских Болгар, но Воронин (1934) считает ее не обоснованной. Он считает вероятным добычу камня в окрестностях г. Коврова, хотя литературные указания об этих месторождениях относятся только к XVII в., когда в вотчине Ефимьевского монастыря — сел. Коврове, готовили известь для Суздальского Покровского монастыря.

Фауна, собранная нами среди известняков белокаменных построек Кидекши (церковь Бориса и Глеба) и Юрьева-Польского (Георгиевский собор) по определению, произведенному в Палеонтологическом институте АН СССР, происходит из Мячковского горизонта среднего карбона, но не из Мячковой группы месторождений. Известняки этого возраста развиты в окрестностях г. Касимова, Старицы, Тучкова (верховья р. Москвы) и по нижнему течению р. Пахры (район Мячково-Домодедово).

При осмотре сооружений можно выделить три основных типа разрушения белого камня.

1. Разрушения механического характера здания в целом и отдельных элементов его, в основном связанные с распирающей нагрузкой свода и приводящие к отклонению поддерживающих элементов от вертикали наружу.

Особенно резко это явление наблюдается в Дмитровском соборе г. Владимира и Георгиевском соборе г. Юрьева-Польского.

При анализе этих сооружений необходимо напомнить весьма бурную историческую судьбу этих зданий, подвергавшихся многочисленным пожарам и разграблениям.

Остается совершенно неясным влияние явлений тектонического или оползневого характера. Так, например, о землетрясении 3 мая

1230 г. есть такое указание в Суздальской летописи (по Лаврентьевскому списку): «...в церкви соборной святыя Богородицы во Владимире потрясея земля и церкви и трапеза и икона подвижеса по стенам и паникадило с свещами и светины поколебашася и людие мнози изумишеса и мняхутся тако, яко голова обийшла коего их и яко друг к другу глаголаху, не все бо разумеваху дивного того чудесе. Бысть же се во многих церквах и вдомах господьских. Бысть же сы и во иных городах и в Киеве..., а в монастыри Печерском церкви святыя Богородицы камения на 4 части раступися... и трапезницею потрясе каменную, снесену бывшую хорчу и питию, все то потре каменье дробное, сверху падая и столы и скамья, но обаче вся трапезница не пади, ни верх ея. Также и в Переяславле Русском церка святого Михаила каменная расседеса на двое и пад перевод с кровлею трех комар и потроша иконы и паникадила со свечьми и светилна...».

Представляется вероятным, что явление расседания древних построек не было необычным и является причиной преждевременного разрушения многих церквей, не дошедших до нашего времени. Это особенно вероятно для церквей московского периода.

Возможно, что в значительной степени для борьбы с расседанием многие церкви в XVI–XVII веках были дополнены боковыми приделами, играющими роль контрфорсов.

Мы позволяем себе остановиться на этом указании для того, чтобы его можно было учесть при реставрации древнего вида здания, связанного с уничтожением позднейших пристроек, которое должно производиться достаточно осмотрительно.

Борьба с разрушениями этого типа требует чисто инженерных решений и не может рассматриваться в настоящем отчете.

2. Разрушения, связанные с морозным выветриванием и проявляющиеся в выкалывании и выкрашивании отдельных камней. Они проявляются обычно в местах максимального увлажнения камня,

обычно с наружной стороны здания, и приносят значительный вред, так как могут развиваться достаточно быстро при отсутствии надлежащего присмотра за ремонтом и сохранностью постройки.

Эти разрушения развиваются при неисправности крыш, водосточных труб, а также при неправильных конструктивных решениях при перестройках.

Это можно наблюдать на северо-восточной части алтаря собора Рождества Богородицы в г. Суздале, где явно разрушается цокольная часть здания от неисправности водосточной трубы, и в целом ряде других мест.

Интересные разрушения можно видеть на южной и особенно западной стене палат Андрея Боголюбского в селе Боголюбово, где зона максимального разрушения наружных стен повторяет контуры крыши позднейших, удаленных сейчас, пристроек и приурочена к чердачному помещению их. Очевидно, оно не было защищено от стекающей со стен основного здания воды, вследствие неплотного примыкания крыши пристройки, и в то же время не имело достаточной вентиляции, что способствовало повышенному водонасыщению камня.

Меры борьбы с разрушениями этого типа складываются из обычных мероприятий профилактического характера, предохраняющих здание от непосредственного действия воды на него, и не требуют специальных пояснений.

3. Разрушения, приуроченные к защищенным от непосредственного воздействия воды частям построек. Они проявляются в основном в виде так называемого «мучнистого» выветривания и приурочены к наружным порталам и внутренним частям здания. Частично им поражаются оконные проемы, но в меньшей степени.

Этот тип разрушения, непосредственная причина которого не явственна, может развиваться очень быстро и приводить к полной негодности отдельных блоков камня. Ему подвергаются как внутренняя

белокаменная облицовка и известь в пазах между блоками камня, так и штукатурка, плотно прилегающая к каменной облицовке. он широко распространен почти во всех наблюдавшихся нами старинных постройках и подвергался основному изучению в настоящей работе.

Аналізу причин этого разрушения посвящается отдельная глава, после описания фактического состояния построек, к которому мы и переходим.

Георгиевский собор в г. Юрьеве-Польском. Заложен на берегу р. Колокша Юрием Долгоруким в 1152 г., затем переложен Святославом в 1230–1234 годах. После того, как в XV в. у него разрушился верх, на 3/4 переложен из старых камней в 1471 г. мастером Ермолиным.

Известняки, первоначально гладкой тески (обр. 210, 220) с ритуальными крестами, наблюдаемыми в восточной абсиде, были украшены Святославом богатой резьбой прекрасной сохранности. Цоколь (обр. 113, 114) обнаруживает следы расслаивания (обр. 221) и морозного выветривания по трещинам механического характера.

Внутри собора обычны желтоватые, иногда выветренные до состояния муки разности известняков (обр. 112). Западные пилоны, сложенные монолитами известняков, внизу гладкой тески, а выше 2-х м над уровнем пола грубо штрихованы насечкой, для лучшего крепления штукатурки. Возможно, что это указывает на разное время установки камня.

Разрушение, приводящее к рассыпанию камня и штукатурки в муку, идет весьма интенсивно и, по словам старожилов, значительно прогрессирует в последние годы. Интенсивность разрушения такова, что порошок разрушившегося материала через месяц после его уборки заметен во многих местах.

Стены сильнее всего разрушаются на уровне 1,20–1,50 м от уровня пола с северной стороны и на высоте до 2-х м с южной стороны церкви.

Разрушение камня сильнее всего идет от углов и швов, распространяясь по всей поверхности блоков; связывающая известь выкрашивается в первую очередь. Штукатурка сильно разрыхляется и отваливается кусками или в виде мелкого порошка.

Наибольшее разрушение камня можно видеть на северо-западном пилоне, с северо-западной стороны его, находящейся против выбитого окна; очень сильно разрушается также северо-восточный около гробницы Святослава и северо-восточная часть горнего места алтаря. Несколько слабее разрушается юго-западный пилон, где зона максимального разрушения поднимается до 2,5 м.

Выветривание носит мучнистый характер и иногда почти равномерно распределено по всей поверхности блока, а иногда принимает вид отдельных «язв» — углублений округлой или удлиненной формы до 1–2 см глубиной и от 1–2 см до 10 см поперечником.

Несколько отличается характер выветривания, наблюдаемый в алтаре, где наряду с типичным мучнистым выветриванием можно видеть образование корочек отслаивания (обр. 217), при наличии которых камень отслаивается тонкими в 1–2 мм пластинками в несколько слоев, параллельно поверхности стены.

Наиболее разрушающиеся камни имеют слегка желтоватый цвет, возможно вторичного характера, связанный с насыщением окислами железа.

Поверхность разрушающихся камней во многих местах покрыта белыми соевыми выцветами, так называемой «ямчугой», то игольчатого строения, то образующих ряд тонких, отслаивающихся корочек, слегка напоминающих «накипь». Выцветы развиваются особенно интенсивно около швов камня и по штукатурке, т. е. в наиболее пористых участках стены (обр. 210, 211, 215).

Химический состав выцветов показывает, что они представляют сложную смесь, переменного состава, состоящую в основном из сульфатов натрия и магния в растворимой части и гипса и карбоната кальция в нерастворимой, причем легко растворимая часть резко преобладает. Чрезвычайно подчиненное значение, вплоть до полного отсутствия их, занимают различные хлориды.

При качественном анализе штукатурок установлено, что древнейшие штукатурки с фресками с северо-западной стены собора (обр. 214) являются известковыми, нацело карбонизировавшимися с песчаным наполнителем и отдельными растительными (льняные очески?) волокнами. Они дают лишь слабую реакцию на SO_4 .

Более новая штукатурка с поверхности юго-западного пилона (обр. 212, 216) имеет известняково-гипсовый или гипсовый состав.

Разрушившиеся в «муку» камни (обр. 213) имеют в основном кальцитовый характер и обнаруживают лишь незначительную примесь зерен доломита.

Интересно, что в кирпичном подвале электростанции, расположенной в помещении нового собора, находящегося в 50 м от Георгиевского, на кирпиче в некоторых местах наблюдаются очень похожие белые выцветы (обр. 219), но в них наряду с сульфатами обнаружена примесь карбоната натрия и некоторое количество «пропуск», отчего они имеют резко-щелочную реакцию по фенолфталеину.

Следует отметить, что для Георгиевского собора отмечено наиболее сильное развитие выветривания во внутренних частях храма, по сравнению со всеми памятниками XII–XIII веков, осмотренных нами.

Для сопоставления взят блок №115 из колокольни XVIII в. при церкви Николы Введенского (XVII в.), находящейся на площади в г. Юрьеве-Польском.

Собор Рождества Богородицы в г. Суздале. Построен в 1222–1225 гг. на месте старого храма, заложенного еще Владимиром Мономахом, остатки которого обнаруживаются лишь при раскопках. Интересны определенные летописные указания, что строили его русские епископские и княжеские мастера «не от немец...». «Разобрав старое здание, понеже уга бе рушиться старостию и верх ее впал бе». Затем новый храм был «подписан и измощен мрамором красным, разноличным», который Воронин почему-то переводит как «разноцветная майоликовая плитка».

В 1528 г. начал грозить падением, был разобран сверху почти на 2/3 и перестроен на старом белокаменном основании. Конструктивной особенностью собора является применение во внешней стеновой кладке известковых туфов, обычно шедших только для забутовки.

Собор неоднократно подвергался сильнейшим пожарам и реставрировался. В конце XIX в. был снаружи весь покрыт серой цементной штукатуркой, а изнутри расписан масляными красками. В настоящее время древнюю облицовку можно наблюдать лишь в некоторых местах.

На шероховатом фоне известкового туфа (обр. 97) четко выделяется известняковая белокаменная кладка в гладкотесаной фактуре (обр. 98) и резные детали храма. Размеры туфовых монолитов порядка 30 x 15 x 10 см при общей толщине стены до 1,7 м.

С внутренней стороны церкви наибольшему разрушению подвергаются стены алтаря. Там стены заставлены деревянными щитами с иконами, и за ними, на высоте 0,5–1,5 м от пола разрушение идет очень сильно. В северо-восточной части горнего места центрального алтаря около ниши погребения в стене образовалась целая пещерка 20–30 см глубиной, возможно, частично искусственного происхождения. Дно ее заполнено каменной «мукой», покрытой солевыми выцветами (обр. 223, 224, 225, 226).

Снаружи собора в соответствующем месте наблюдается значительное разрушение стены морозного характера, связанное с неисправностью водосточных труб, спускающихся с крыши.

Белокаменный пол в северном абсиде явно влажен по внешнему виду и на ощупь, несмотря на хорошую сухую погоду, установившуюся за 2–3 недели до осмотра (31 октября 1949 г.). Кирпичный фундамент под престол в этом приделе покрыт белыми, плотными солевыми выцветами (обр. 224).

В главном корабле церкви наибольшему разрушению подвергается западная стена южной части придела, ведущего к южному portalу. Солевые выцветы широко развиты в нишах над надгробиями в этом месте, около гробницы Святослава, младшего брата Андрея Боголюбского (XIII в.), изготовленной из белого мягкого известняка (обр. 95) с отдельными пустотами по фауне. В соборе находится также белокаменная гробница Иова из желтоватого известняка (XVI в.), перенесенная из Спасо-Ефимьевского монастыря, и многие другие.

С наружной стороны собора наиболее интенсивному разрушению подвергаются южный и западный порталы. У южного портала колонны диаметром в 15–20 см на высоте около 1,20 м почти нацело «переедены» мучнистым выветриванием сплошного типа, которое идет со стороны колонн, обращенных к стене здания. В этих местах цемент или отбит, или неплотно прилегал с самого начала, и разрушение идет с поразительной скоростью. В западном портале колонн нет, и наибольшему разрушению подвергаются угловые камни портала, примерно на той же высоте. Разрушение здесь идет неравномерно, а с образованием глубоких до 4–5 см каверн, причем создается впечатление, что раз возникшая пустота продолжает усиленно развиваться, разрушаясь со стороны внутренних стенок.

Солевых выцветов на наружных частях здания не было обнаружено, но после того как вынутый угловой блок западного портала

(обр. 227) с сильно выраженным ячеистым выветриванием полежал в помещении музея и подсох, он покрылся тончайшими солевыми выцветами в виде инея, что говорит о значительной насыщенности всего камня солями.

На интенсивное разрушение белокаменных порталов Рождественского собора было обращено внимание сравнительно недавно (1945 г.), что заставляет предполагать наличие резко прогрессирующего процесса разрушения.

Качественный анализ солевых выцветов дает тот же переменный состав сульфатов натрия и магния в легко растворимой части их и смесь гипса и кальцита в нерастворимой. Выцветы на штукатурке имеют слабощелочную реакцию за счет не карбонизировавшегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или гидролиза алюминатов натрия из цемента. В выцветах на кирпичном фундаменте престола (обр. 224) присутствует растворимый карбонат натрия.

Церковь Бориса и Глеба в Кидекше построена Юрием Долгоруким на высоком берегу р. Нерль в 1152 г.

Стены ее, имеющие толщину до 1,6 м, выложены изнутри (обр. 100) и снаружи блочными известняками 0,5 x 0,4 x (0,3–0,2) м и заполнены бутовой кладкой. Стены церкви покособлены и выпучиваются, но камень хорошей сохранности. Из обломков верхней, отремонтированной части церкви взят образец №101.

Подробно церковь не осматривалась.

Палаты и церковь в Боголюбове (1158–1165). Древние постройки Андрея Боголюбского, сильно разрушенные монгольским нашествием, подверглись значительным позднейшим переделкам. В 1722 г. упал Дворцовый собор, на остатках которого построена в середине XVIII в. современная часть собора.

От древнейших построек XII в. сохранились на поверхности земли часть стен Дворцового собора с прилегающим переходом на

полуциркульных арках и квадратная башня с каменной винтовой лестницей, которая вела через переход на хоры собора.

В западный фасад нового собора включены 3 резные каменные маски львов — остатки от древнего скульптурного убранства собора. На остатках древнего северного фасада, сохранившегося под аркой перехода, уцелели части первоначального аркатурного пояса. Раскопки Н.Воронина в 1935–1938 гг. открыли стены древнего храма, послужившие фундаментом существующего здания. Храм имел тесаные белокаменные порталы, западный из которых хорошо сохранился. Древние части построек сложены монолитами известняков 0,5 x 0,4 x (0,4–0,3) м хорошей сохранности (обр. 246 из северной части храма). Исключение составляет западная стена башни, известняки которой снаружи подверглись сильному ячеистому выветриванию с образованием иногда глубоких округлых язв до 2-х см в диаметре (обр. 239).

Зона максимального разрушения стены четко повторяет контуры чердачного помещения одной из пристроек XIX в., снесенной в 1944 г. и, вероятнее всего, связана с морозным выветриванием от действия затекавшей со стены основного здания воды, которая насыщала не успевающий высыхать камень. Однако, проверка этого предположения требует более тщательного изучения характера разрушения стены, которое следует произвести дополнительно.

Раскопки южной стены вскрыли внутреннюю облицовку (обр. 45) колонны (обр. 49) и базы пилонов (обр. 46 и 46а), древнего белого известняка хорошей сохранности (обр. 47). Разрушение известняков внутри храма начинается на уровне нового пола и поднимается на 1,5–2 м над ним. Наиболее разрушаются северо-западный и северо-восточный пилоны, покрытые в XIX в. цементной штукатуркой, в тех местах, где она отстала или отбита. Там, где в цементе имеются трещины, видно значительное развитие солевых выцветов «ямчуги»

(обр. 245, 248), которая выделяется в этих местах и всюду сопровождает разрушение. Для характеристики интенсивного разрушения можно указать, что у основания юго-восточного пилона скопилось несколько килограммов порошка разрушенного материала (обр. 243), пропитанного солями. Солевые выцветы наблюдаются двух уже отмеченных выше типов: плотные, напоминающие «накипь» (обр. 248) и нежно-игольчатые, типа инея. Последние появляются в первую очередь и хорошо заметны, например, на открытом раскопками западном портале, находящимся под крышей пристройки (обр. 244).

С наружной стороны храма мучнистое выветривание того же типа, но в меньшей степени, наблюдается на камнях, обрамляющих окна.

В лестничной башне заметно активное разрушение штукатурки в нижней части винтовой лестницы, в наиболее сырых ее местах.

Качественный анализ солевых выцветов устанавливает тот же типичный сульфатный характер их.

Капитель из органогенного известняка (обр. 241), найденная при раскопке пола внутри собора, хорошо сохранилась.

Следует отметить, что в выбитые стекла внутрь здания попадает вода и снег и, по словам местных жителей, временами вода накапливалась внутри церкви, в пониженной после раскопок части, достигая до 1 м глубины.

Церковь Покрова на Нерли (1165 г.) относится к наиболее сохранившимся памятникам архитектуры. По преданию, для его постройки сгружалась одна десятая белого камня, который везли по р. Клязьме для остальных белокаменных построек. С этой точки зрения интересно особенно детально исследовать образцы известняка, слагающего эту церковь.

Из конструктивных особенностей здания следует отметить, что оно имеет хорошую подпольную вентиляцию в виде кирпичных ходов,

наподобие калориферов, и имеет кирпичный пол до настоящего времени.

Кладка его выполнена, как и в предыдущих случаях, блоками известняка размером (0,6–0,5) x (0,45–0,40) x (0,25–0,20) м, уложенными в 2 или 4 ряда с бутовым заполнением из известкового туфа на известковом растворе.

Известняки наружной кладки южного портала и прилегающей части стены белые (обр. 50–52) и желтоватые (обр. 53), богатые раковинами, подвергаются неравномерному ячеистому выветриванию, особенно заметному у наружного левого столба в камне с раковиной (обр. 238) на высоте около 1,5 м от уровня земли.

Для производства испытаний желательно иметь блоки разрушенного камня из верхней части южного портала и из полуколонны восточной стены, внизу из притолоки западного хода и внутри церкви, против западного хода — из плиты пола.

На наружных стенах наибольшие разрушения камня наблюдаются под водосточными трубами, которые не достигают земли на 5–8 м.

Кое-где на стенах наблюдается незначительное слоистое выветривание, при котором отслаиваются вместе с побелкой корочки камня 2–3 мм толщиной (обр. 250).

Во внутренней кладке стен (обр. 230, 238), пилонов (обр. 229) входов (обр. 231) обычно достаточно сохранившиеся белые, иногда слегка желтоватые (обр. 234–236) известняки; в некоторых случаях обнаруживают признаки ячеистого, мучнистого выветривания (западная стена), желтоватых внизу (обр. 232, 233) и зеленовато-желтых вверху (обр. 228), на хорах, разностей.

У западного входа, около портала, отмечены плотные солевые выцветы и корочки отслаивания известняка (обр. 247).

При качественном анализе растворимой части выцветов в них обнаружен преобладающий состав из сульфата магния.

Дмитриевский собор во Владимире. Стены и пилоны собора, созданного при Всеволоде III в 1193–1197 гг., сложены на известковом растворе, рядами тесового известняка, промежутки между которыми заняты бутовой кладкой из известкового туфа. Тесовая и бутовая кладка, составляющие по 50% объема пилонов, несут нагрузку сводов.

Неравномерностью распределения нагрузки сводов вызываются значительные механические разрушения в известняках, наблюдаемые под пятами арок (раздробление камня), также в парусах и пилонах.

Тесовая кладка одного из пилонов (обр. 38) отклонилась на 5–8 см от бутового заполнения (обр. 39) и местами выгнулась, давая бочкообразное выпучивание. Каменные монолиты нарушены трещинами нагрузки: отвесными наклонными и иногда изгибающимися, которые то приурочены к угловым частям, то переходят через ряды монолитов. Местами наблюдается отслаивание камня. Для изучения собраны образцы известняков из облицовки четверика юго-восточного угла верхнего яруса (обр. 41а), из облицовки северо-западного пилон (обр. 110), юго-восточного угла под пятами арок, из старой облицовки, происходящей, возможно, из юго-западного пилон, а также из обломка камня со следами сохранившейся резьбы (обр. 227а).

Заметному морозному разрушению подверглись расположенные возле кровли собора верхние 3 ряда тесового камня, вероятно, находившиеся снаружи длительное время при первоначальном незакомарном (посводовом) покрытии, существовавшем, согласно устному сообщению архитекторов-реставраторов (Столетов А.В.) примерно с XII по XV век. Здесь были взяты образцы выветренных известняков: из верхнего ряда (обр. 41), откуда происходила проба, ранее испытанная Академией архитектуры СССР со стороны физико-механических свойств, также из подстилающего среднего ряда (обр. 42) и, кроме того, образцы свежего известкового туфа (обр. 40) из прилегающей части бутовой кладки, довольно хорошо сохранившейся.

В барабане под куполом наблюдается неравномерное ячеистое (мучнистое) выветривание желтых разностей известняков, более сильное сверху и более слабое внизу барабана, причины которого еще не вполне ясны.

Следы типичного разрушения, связанного с ямчугой, имеются на пилонах и стенах алтаря на высоте 0,5–1,5 м от пола. Известняки нижней части северо-западного пилон желтые, богатые раковинами, подвергаются характерному мучнистому разрушению, сопровождаемому минеральными новообразованиями (обр. 112). Минеральные новообразования развиваются как на поверхности известняков, так и в швах между камнями. Здесь собраны на поверхности известняков белый с желтым оттенком порошок (обр. 270), также порошок (обр. 271), снятый кистью из швов вокруг большого камня, и белые пушистые выделения, подобные плесени (обр. 272), наиболее легко отделимые и растворимые. С выкрашивающейся поверхности камня взяты пленки краски и материала (обр. 273).

Собор Княгинина монастыря во Владимире, построенный в 1200–1202 гг. и заново переложенный в конце XV – начале XVI вв., отмечается нами потому, что на стенах его с внутренней стороны, по штукатурке имеются начальные стадии типичного мучнистого разрушения.

На северной стене собора, оштукатуренного в 1947 г., на высоте около 1,5 м видны значительные выцветы «ямчуги», под которой выступают пятна разрушающейся штукатурки (обр. 227), диаметром 2–3 мм. Мучнистым выветриванием осенью 1949 г. был уже затронут слой штукатурки 2–3 мм глубиной.

Троицкий собор в г. Александрове. Троицкий собор, освященный в 1513 г., сложен из белых известняков довольно хорошей сохранности, в виде монолитов, размером (15–20) x (20–30) x (30–40) см. Цоколь собора уходил в землю на глубину до 1 и более метров.

Наибольшее разрушение, по-видимому, связанное с морозным выветриванием известняков, отмечается в цокольном камне, у границы с верхним слоем земли, и во внутренней кладке абсиды (второй от северной стены) примерно у современного уровня земли (обр. 116а). Из белокаменной наружной кладки абсиды взят для производства испытания блок известняка (обр. 116) с раковиной в углу и со следами ковки их поверхности.

В палатах Марфы, сестры Петра I, представляются интерес, для сравнительного изучения устойчивости камня разного качества, две гробницы начала XIX в.: белокаменная гробница (117а), и та и другая сложены из кирпича.

ВЫВОДЫ

Обобщая все виденное нами, можно считать установленным, что в древних постройках Владимиро-Суздальской Руси преобладает особый тип мучнистого выветривания, иногда также образующий тонкие, в 2–3 мм, корочки откалывания, и сильно прогрессирующий в последние годы.

Развивается он или пятнами, приводя к образованию глубоких каверн на поверхности камня, или захватывает значительную поверхность каменного блока и приводит к сплошному мучнистому выветриванию. Различие этих двух типов, вероятнее всего, связано с однородной или неоднородной внутренней структурой блока. Цемент и штукатурка также подвергаются интенсивному выветриванию этого типа, особенно опасному для штукатурок, имеющих фресковую роспись, так как чрезвычайно быстро фреска может быть уничтожена нацело.

Зона наибольшего развития этого типа выветривания внутри здания проходит на высоте 0,5–1,5 м от уровня пола и сопровождается сульфатными солевыми выцветами, так называемой «ямчугой»,

появление которой служит предвестником наступающего разрыхления материала.

В наружных частях здания поражаются, главным образом, порталы его в угловых камнях и местах, укрытых от непосредственного воздействия воды, достигая максимума также на высоте в 1–1,5 м от уровня земли (см. фиг. <пропуск>). Поражение развивается также в проемах окон, но обычно в меньшей степени, по-видимому, также в тех местах, которые не подвергаются обмывающему действию дождевой воды.

Здесь на процесс мучнистого распада, вероятно, накладывается процесс морозного выветривания, что усложняет картину их разрушения.

Солевые выцветы в наружных частях здания нами не были обнаружены при непосредственном осмотре, но появление их на разрушающихся блоках камня при подсыхании их в лаборатории говорит о значительном накоплении сульфатов в теле камня.

В различных местах можно последовательно наблюдать всю картину мучнистого выветривания от появления тончайших игольчатых кристаллов «ямчуги» на стенах собора Княгинина монастыря в Боголюбове по почти полного разрушения колонн и блоков порталов собора в Суздале и камней северо-западного пилона Георгиевского собора в г. Юрьеве-Польском.

В настоящее время именно этот процесс разрушения идет наиболее интенсивно и является наиболее опасным для сохранности здания.

Лабораторное изучение позволяет считать его с полной достоверностью разновидностью сульфатного выветривания, широко распространенного как в природе, так и в сооружениях различных стран и эпох.

Процессы морозного выветривания, наблюдавшиеся нами также на многих изученных зданиях, требуют прежде всего элементарного профилактического ремонта, для резкого понижения их интенсивности (ремонт крыш, водосточных труб и водоотводных систем, вставка окон и т. д.).

Способы борьбы с сульфатным выветриванием недостаточно ясны и могут быть намечены только после характеристики его сущности.

Наблюдая сравнительную устойчивость различных материалов, можно указать на такой их ряд по устойчивости: в строениях кирпичного типа кирпич обычно разрушается ранее известкового связующего раствора, который выступает на фоне разрушающегося кирпича, но разрушается в первую очередь, если на известковом связующем сложена белокаменная постройка. Таким образом, известняк обычно оказывается наиболее устойчивым из этих трех материалов.

Следует отметить, что В.Н.Юнг (1949), изучавший древнерусские строительные растворы целого ряда сооружений, в том числе и Дмитриевского собора во Владимире, отмечает высокое качество древних растворов и умение древних строителей подбирать надлежащие пропорции различных наполнителей, в зависимости от особенностей и степени пластичности вяжущего. Он указывает также на высокое качество растворов с карбонатным наполнителем из мелких и мельчайших зерен известняка.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СУЛЬФАТНОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ

Сильное разрушающее действие сульфата натрия на строительные материалы известно настолько хорошо, что пропитка им с последующим замораживанием применяется как один из ускоренных методов определения устойчивости породы.

Мы считаем, что явления, происходящие при замораживании породы, пропитанной сульфатом натрия, резко отличаются от явлений,

происходящих при обычном замораживании образцов, и поэтому возражаем против этого метода определения морозоустойчивости породы, так как он дает искаженные результаты. Здесь мы не можем детально останавливаться на сущности морозного выветривания, изучение которого производится нами.

Однако следует сказать, что методика испытания морозостойкости с сульфатом натрия основывается на неправильном представлении о том, что разрушение породы в обоих случаях производится так называемым кристаллизационным давлением растущих кристаллов сульфата натрия или чистого льда. Можно утверждать, что давление растущих из водного раствора кристаллов вообще настолько мало, что не в состоянии даже отодвинуть крупные песчинки, мешающие росту кристалла, и обычно выражается в граммах на квадратный сантиметр.

Истинное давление, которое может произвести нормально растущий кристалл на стенки сосуда, в котором он растет, определяется суммой поверхностных натяжений кристалл–жидкость и жидкость–сосуд. Это давление также обычно не достигает значительной величины. Характерно, что хлориды, нитраты и ряд других солей не оказывают значительного разрушающего действия, столь типичного для сульфатов. Это заставляет предположить, что действие сульфатов связано с другим явлением, чем обычное «кристаллизационное давление» солей. Разрушающее действие льда проявляется при замерзании воды в замкнутом сосуде и связано с увеличением объема приблизительно на 10% при переходе воды из жидкой фазы в твердую. Если заставить расти кристалл льда со дна открытого сосуда, то по достижении им противоположной стенки он будет оказывать на нее сравнительно невысокое давление, недостаточное для разрушения, если жидкая фаза (вода) имеет свободный выход.

Одним из характерных физико-химических свойств сульфатов натрия и магния является способность к образованию различных

кристаллогидратов с разным количеством кристаллизационной воды и различным молекулярным объемом в зависимости от условий образования. Переход одной модификации соли в другую происходит непосредственно в твердой фазе и сопровождается резким изменением общего объема соли.

Этот переход в основном зависит от температуры и упругости водных паров (влажности) воздуха и сопровождается весьма значительными давлениями на стенки сосуда, так как явления текучести здесь почти устраняются и нейтрализовать давление могут лишь явления скольжения в кристаллическом веществе, требующие значительных усилий.

Вследствие того, что переход целого ряда кристаллогидратов один в другой происходит при обычных для природных условий колебаниях температуры и влажности воздуха даже в течение одного дня — пористое тело, пропитанное сульфатами, может постоянно испытывать переменное внутреннее напряжение, ведущее к его разрушению.

Наиболее опасным солевым составом, вызывающим разрушение, является именно комбинация сульфатов натрия и магния, которую мы имеем в солевых выцветах старинных построек.

Фазовые диаграммы этих солей сравнительно хорошо изучены, но весьма сложны, и мы не будем их приводить полностью; однако, дадим несколько типичных примеров перехода, в зависимости от внешних условий.

Сульфат натрия в обычных условиях кристаллизуется из воды между $1,47^{\circ}$ и $32,4^{\circ}$ в виде глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит); выше $32,4^{\circ}$ происходит кристаллизация безводного тенардита Na_2SO_4 . Если наряду с сульфатом натрия присутствует сульфат магния, кристаллизация тенардита может начаться с 25° , а если одновременно присутствуют и хлориды, то уже с 15°C . Условия перехода одной соли в другую, сопровождаемого изменением объема в 4,13 раза, могут быть

выражены следующей таблицей условий равновесия глауберовой соли с водяным паром при разных температурах (см. таблицу ниже). Т. е. переход тенардита в глауберову соль путем поглощения водяных паров из воздуха или обратный процесс будет происходить в пределах 0–30°C при относительной влажности воздуха в 61–82%.

Аналогичные условия кристаллизации известны и для сульфата магния.

Так, из водного раствора между –3° и +1° кристаллизуется $MgSO_4 \cdot 12H_2O$, между +1° и 48° — эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, между 48° и 68° — гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, и выше этого — кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$. Известны и другие гидраты.

Таблица

Условия равновесия мирабилита с водяным паром

Температура °C	Равновесное давление паров в мм ртутного столба	Соответствующие относительные влажности воздуха
0	2,8	61
9	5,24	61
20	12,2	71,5
23	15,7	74,7
24,1	17,0	75,6
25	18,1	76,0
27,6	21,0	78,6
31	27,9	82,8

**Результаты качественного анализа солевых выцветов
на стенах старинных белокаменных построек (основной состав)**

№ образца	Памятник архитектуры	Место взятия	SO ₄ □	Cl □	Na	Mg □	Примечание
210	Георгиевский собор	Северо-восточный пилон	+	–	–	+	1)
211	— « —	— « —	+	–	+	+	1)
212	— « —	— « —	+	–	+	+	1)
213	— « —	— « —	+	–	+	+	1)
215	— « —	Портал гробницы Святослава	+	–	–	+	
219	Электростанция г. Юрьев-Польский	Подвал	+	–	+	–	1) 2)
223	Собор в Суздале	Северная стена	+	сле- ды	+	сле- ды	
224	— « —	Пол в алтаре	+	–	сле- ды	+	
225	— « —	У гробницы	+	–	+	+	1) 3)
226	— « —	Алтарь	+	–	+	–	1) 4)
227	Княгинин монастырь	Северная стена	+	–	+	+	1) 4)
247	Покров на Нерли	Западный портал	+	–	–	+	
247	Боголюбово	Западный портал	+	–	+	–	
249	— « —	Восточная стена	+	–	+	+	1)

Примечания:

- 1) В нерастворимой части CaCO₃ и CaSO₄·2H₂O.
- 2) Щелочная реакция Na₂CO₃ и Ca(OH)₂.
- 3) Щелочная реакция Ca(OH)₂.
- 4) В растворимой части CO₃□, HCO₃□.

Другие соли, находящиеся в растворе, понижают температуру образования этих кристаллогидратов. В присутствии хлоридов гексагидрит кристаллизуется с 31°С и кизерит с 35,5°С.

В каменной кладке в подавляющем большинстве случаев должен выделяться эпсомит (или рейхардит), но не исключена возможность его перехода в другие кристаллогидраты.

**Условия равновесия кристаллогидратов сульфата магния
с водяным паром**

Темпе- ратура °С	MgSO ₄ ·7H ₂ O		MgSO ₄ ·6H ₂ O		MgSO ₄ ·5H ₂ O		MgSO ₄ ·4H ₂ O	
	мм Hg	% влажности воздуха	мм Hg	% влажности воздуха	мм Hg	% влажности воздуха	мм Hg	% влажности воздуха
14,95	4,87	38						
20,05	7,58	43,2						
25	11,5- 12,7	49,3–53,4	9,8	41,9	8,8	37	4,9	20,6
32,40	20,0- 22,8	56,2–63,5	15,95	44,3	12,8	36	7,19	21,1

При совместном присутствии сульфатов натрия и магния может образоваться также целый ряд двойных солей, которые легко переходят одна в другую или распадаются на составные компоненты при изменении окружающих условий.

Так, астраханит MgSO₄·Na₂SO₄·4H₂O, выпадающий из чистых растворов выше 20,5°, в присутствии хлоридов может начать образовываться уже в 5°С.

При поступлении жидкой воды астраханит ниже 20,5° разлагается с образованием и глауберовой соли и эпсомита, что сопровождается увеличением объема в 2,5 раза.

Соединение	Удельный вес	Молекулярный вес	Молекулярный объем
Астраханит	2,232	334,46	150,0
Глауберова соль	1,462	322,23	220,5
Эпсомит	1,691	246,52	145,9
Сумма			366,4

Приведенных примеров достаточно, чтобы показать всю сложность возможного перехода сульфатов даже при условии чистых солей. Фактически эта картина резко усложняется от присутствия

неучтенных здесь примесей и ряда подобных процессов. Так, например, из насыщенного раствора сульфата магния может выделяться сульфат кальция в виде ангидрита CaSO_4 или полугидрата, который при поступлении воды будет превращаться с увеличением объема в гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д. Однако этот последний процесс будет иметь очень подчиненное значение и не требует специального рассмотрения.

Наряду с физическим действием сульфатов может происходить действие иона серной кислоты на карбонатные породы, также сопровождаемое увеличением объема.

Так, CaCO_3 при переходе в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ увеличивается в объеме на 100%, MgCO_3 при переходе в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — на 430%, Al_2O_3 при переходе в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ на 1400% и т. д.

Бетоны, при воздействии сульфатной воды, которая может быть уже опасна при содержании SO_4 более 250 мг/л, образуют так называемую «цементную бациллу», представляющую собой сульфалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{--}30\text{H}_2\text{O}$, которая на воздухе распадается в смесь гипса, CaCO_3 и Al_2O_3 и разрушает бетон чрезвычайно быстро.

Следует, однако, оговориться, что для течения ряда этих реакций необходимо присутствие свободной серной кислоты или постоянное удаление возникающих продуктов реакции. В отсутствии этих условий реакция, например, образования гипса из известняка под воздействием раствора Na_2SO_4 идет очень слабо, так как в реакции

CaCO_3 (тврд.) + Na_2SO_4 (жидк.) \leftrightarrow CaSO_4 (тврд.) + Na_2CO_3 (жидк.)
равновесие сильно смещено в сторону образования карбоната кальция $\text{CO}_3 / \text{SO}_4 = 1,56 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, наибольшее разрушающее воздействие при сульфатном выветривании при отсутствии значительных количеств свободной серной кислоты следует отнести за счет взаимного перехода различных кристаллогидратов сульфатов натрия и магния и их двойных

солей, способных давать неустойчивые формы при обычных условиях температуры и влажности воздуха.

При количественном анализе продуктов сульфатного выветривания (корочек, муки и выцветов), проведенных рядом исследователей, обращает на себя внимание присутствие в них в небольших количествах азот-содержащих соединений. Это явление, которое изучено еще совершенно неоднозначно, заставляет предполагать возможность участия в этом процессе биохимических факторов. К сожалению, вследствие недостаточной изученности биологического выветривания и противоречивых литературных данных по этому вопросу делать определенные выводы пока преждевременно и надо лишь высказать пожелание о практической необходимости изучения его.

Однако, нам представляется несомненным, что биологический процесс в той или иной степени накладывается на физико-химический и усложняет его течение. Несмотря на это, основные выводы о характере физико-химического процесса остаются в силе и, возможно, впоследствии потребуют лишь незначительных поправок к показываемому здесь пути их разрушающего воздействия.

По экспериментальному воспроизведению сульфатного выветривания известняков в лаборатории нами был поставлен ряд опытов, который показал весьма сильное разрушающее действие сульфатов натрия и магния и их смеси.

Опыты производились над призмами известняков сечением 1 x 1 x 10 см, которые одним концом погружались в крепкие растворы Na_2SO_4 и MgSO_4 смеси и Na_2SO_4 , MgSO_4 NaCl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 .

После капиллярного насыщения образцов соответствующим раствором, призмы высушивались в эксикаторе под крепкой серной кислотой (во избежание нагревания). Затем часть из них для увлажнения

помещалась в эксикатор под чистой водой, а другая часть вторично насыщалась раствором при капиллярном насыщении.

И в том, и в другом случае разрушение образцов иногда начиналось уже к концу первого цикла, резко прогрессируя во втором и третьем цикле в случае растворов Na_2SO_4 , MgSO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$.

При действии растворов NaCl и Na_2CO_3 наблюдались лишь незначительные выкрашивания образцов, но раствор NaHCO_3 произвел значительные разрушения известняка, лишь немного более слабые, чем действие сульфатов.

При действии 5% растворов указанных солей, большая часть их успевает выкристаллизоваться на поверхности образца при его высушивании, и заметного разрушения в течение 5 циклов не наблюдается.

Таким образом, в зависимости от скорости высыхания и насыщенности раствора, пропитывающего образец, можно представить себе четыре случая:

1. При малой концентрации солевого раствора и медленном испарении соли целиком выкристаллизовываются на поверхности образца и не производят внутренних напряжений в камне при последующей гидратации их.

2. При средних концентрациях разрушение происходит в самом поверхностном слое и приводит к мучнистому выветриванию его поверхности.

3. При более высокой скорости испарения основная масса солей выкристаллизовывается на незначительной глубине (2–3 мм) от поверхности образца и приводит к отслаиванию корочек известняка с поверхности.

4. При высокой концентрации солей разрушение образца происходит во всей его массе и приводит к растрескиванию или

сплошному нарушению структуры без образования четко выраженных корочек.

Последний случай при наших опытах не наблюдался и, вероятно, имеет место не при гидратации солей с поверхности, а при резком распадении всей массы соли на другие соединения при резком охлаждении образца, т. е. при замораживании пропитанных раствором образцов.

Наиболее распространенным является второй и третий случаи, дающие формы разрушения, очень близко напоминающие наблюдаемые в природных условиях.

Разрушение образцов, наблюдаемое под воздействием «пропуск», вероятно, связано с частичным растворением и перекристаллизацией известняка по реакции $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaHCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, а незначительное разрушение под влиянием NaCl вероятнее объяснить высокой гигроскопичностью этой соли.

ОБ ИСТОЧНИКАХ ПРОИСХОЖДЕНИЯ СУЛЬФАТОВ

В СТАРИННЫХ ЗДАНИЯХ

В известняках, слагающих белокаменные постройки, возможны три источника происхождения сульфатов, в той или иной степени способствующие возникновению сульфатного выветривания:

1) сульфаты находятся в самом известняке или доломите в виде гипса или вновь образуются в нем за счет окисления пирита;

2) сульфаты образуются за счет сернистого ангидрита, находящегося в воздухе;

3) сульфаты поступают в тело камня за счет капиллярного подсоса грунтовых вод, содержащих сульфаты.

1. Отдельные кристаллы гипса и пирита довольно часто встречаются в доломитах, но сравнительно редки в известняках. Так, по Кларку, среднее содержание серы в 345 образцах различных известняков

в виде иона SO_4^{2-} — 0,05% и в виде иона S^{2-} — 0,09%. По Швецову, среднее содержание тех же ионов в 498 образцах известняков, применяемых для строительных целей, равно 0,07% SO_3 и 0,07% S^{2-} . Значительная часть этой серы входит в труднорастворимые, сравнительно устойчивые минералы и может принять участие в образовании подвижных сульфатов лишь в небольшой своей части, хотя общее ее количество вполне достаточно для образования обогащенной сульфатами поверхностной зоны*.

При обжиге известняка сульфидная сера в значительной степени должна выгорать и улетучиваться, и обожженная известь по современному ГОСТ 1174-41 содержит SO_3 не более «пропуск».

Анализы древних известковых растворов, приведенные Юнгом (1949), показывают повышенное содержание SO_3 в них, что Юнг относит за счет разложения содержавшегося в них пирита. Последнее нам представляется маловероятным, если исключить процессы вторичного обогащения сульфатами именно тех зон, из которых были взяты образцы древних штукатурок.

Под растворимой частью здесь понимается часть, растворимая в 5% соляной кислоте, т. е. часть, заключающая в себе собственно вяжущие и карбонатную часть наполнителя. Некарбонатный наполнитель SO_3 не содержит (см. таблицу).

Здесь приведены анализы только известковых растворов, не имеющие в своем составе алебаstra.

Таким образом, мы видим во всех случаях анализа древних известковых растворов обогащение их SO_3 в несколько десятков раз по сравнению с его средним содержанием в исходном известняке.

К сожалению, нам не известны условия взятия этих образцов.

* Дополнительный резерв SO_3 вносится в виде гипсовых штукатурок при ремонтах сооружений.

Известняки, наблюдавшиеся нами, также имеют значительное обогащение сульфатом, что явствует из наблюдаемых на них сульфатных солевых выцветов, выступающих во многих местах.

Количественный анализ этого явления представлял бы интерес при условии определения сульфатов в различных участках стены сооружения, в образцах, взятых с различного расстояния от поверхности стены и в различных местах по высоте ее.

Во всяком случае, несомненно резкое обогащение сульфатами отдельных участков сооружения, которое связано с передвижением капиллярных растворов и резким перераспределением средней равномерной примеси SO_3 в известняковых блоках. Анализ этого явления будет дан ниже, при описании действия грунтовых вод.

Высказывалось предположение, что наряду с такими источниками сульфатов, как гипс и пирит, значительное количество SO_3 может быть связано с составом первоначальной «горной влажности», находящейся в известняках в законсервированном виде и в какой-то степени отражающей состав воды, на которой образовались известняки. В ней сульфаты могли находиться в легко растворимой форме, облегчающей их миграцию. Однако, во-первых, второе положение исключает первое, т. е. если вода «законсервирована», то она почти недоступна миграции, а, во-вторых, анализы воды, отжатой под высоким давлением из различных осадочных пород (известняков и глин) П.Крюковым и Е.Палей-Ренгартен (1948) не показали существенного отличия состава «горной влажности» от грунтовых вод. Так, известняк из шахты метро «Таганская площадь» с общей влажностью около 9% был отжат до остаточной влажности 2–3% и вода, полученная при этом, имела константу электропроводности $1,351 \cdot 10^{-3}$ ома/см³ при pH 7,70–8,20, что соответствует общему содержанию солей около 1,8 г/л. Частичный качественный анализ дал содержание г Cl⁻ — 3–5 мг/экв. на литр и г HCO₃⁻ 4,85 мг/эквивалент, что соответствует около 107–171 мг/л Cl⁻

и около 171 мг/л HCO_3^- , т. е. позволяет отнести эту воду к обычным пресным водам с незначительно повышенной степенью минерализации.

Таблица

Содержание SO_3 в древних известковых строительных растворах

(по Юнгу, 1949, аналитик В.В.Мышляева)

№№ п/п	Сооружение	Время постройки	% SO_3	Примечание
1	Смоленск, Борисоглебский собор	XI в.	1,48	
2	Полоцк, Софийский собор	XII в.	5,52	
3	Владимир, Дмитриевский собор	XII в.	0,28	
4	То же	«	0,40	в солянокислой (5%) вытяжке
5	Ивангород, крепостное сооружение	XV в.	1,86	
6	То же	«	4,32	в растворимой части
7	То же	«	нет	в нерастворимом остатке (наполнитель)
8	Ивангород, колокольня собора	XVII в.	1,13	
9	То же	«	5,39	в растворимой части
10	То же	«	нет	в нерастворимом остатке (наполнитель)
11	Ивангород, подвал собора	XVII в.	1,60	
12	То же	«	1,89	в растворимой части
13	Ивангород, крепость	XVII в.	2,31	
			2,88	в растворимой части
	Среднее		2,02	
	« в растворимой части		2,88	

2. Сернистый ангидрит является постоянной составной частью воздуха и при определенных условиях может окисляться до серного ангидрида с образованием серной кислоты. Особенно резко количество SO_3 в воздухе городов возросло за последние 80 лет, что связано с широким внедрением каменного угля, как топлива для промышленности.

Некоторое представление о роли SO₂ как возможного агента выветривания можно представить себе по следующим цифрам.

По данным П.Палея и Л.Селиванова содержание S в γ/м³ воздуха колеблется для Москвы от 0 до 423 и для Болшева от 0 до 156γ. Средние числа за два года дают содержание S для Москвы 194γ и для Болшева 94γ на м³ воздуха.

Таблица

Среднее содержание S в воздухе в γ на м³

Время наблюдения	Москва	Болшево	Вашингтон	Сан-Луис	Лондон
Зима	233	71	21	382	590
Лето	49	126	4	163	120
Год	149	94	13	273	355

Максимальная цифра известна для Чикаго, где в декабре 1937 г. содержание серы в воздухе доходило до 4630γ на м³.

При анализе этих данных необходимо помнить, что они могут значительно меняться, в зависимости от господствующего направления ветра.

По данным НКТП (Правда, 17.V—37 г., №134), из дымовых газов только по Московской области может быть получено до 500000 т серной кислоты в год. В Вене, по Кислингеру, ежегодно осаждается до 78000 т серной кислоты, а в Париже 8 млн. тонн сжигаемого угля дают около 200000 т серной кислоты.

Процесс образования сульфатной корочки выветривания на известняках отмечается неоднократно для целого ряда сооружений.

Однако, характерным для него является непосредственная реакция карбоната кальция с вносимой в виде пара серной кислотой, с образованием гипса $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

На поверхности при этом никаких выцветов не образуется, а появляется или уплотненная, потом отваливающаяся корочка,

обогащенная гипсом, или сплошное «матовое» разрушение, хорошо заметное на мраморах.

Образование легко растворимых сульфатов в теле известняка мало вероятно за счет недостатка щелочей.

Этот тип выветривания характерен для больших промышленных городов и очень резко снижает свою активность по мере удаления от промышленных центров.

Решающее значение его для Владимиро-Суздальских построек является сомнительным, и ему можно приписать там лишь второстепенную роль.

Значение этого процесса интересно было бы изучить на московских белокаменных постройках, находящихся в значительно худших условиях.

3. Поступление сульфатов в тело камня за счет капиллярного подсоса грунтовых вод также, безусловно, имеет место в развитии сульфатного выветривания. Грунтовые воды Подмосковной котловины, также как и речные воды системы рек Волги, Оки и Клязьмы характеризуются резким преобладанием содержания сульфатов над хлоридами. Приводим ряд анализов речных и колодезных вод и иллюстрирующих это явление для интересующего нас района.

Среднее отношение SO_3/Cl на основании 23 случайных анализов получается близким к 4,3, что является вполне вероятной цифрой, если учесть, что среднее отношение SO_3/Cl в реках Москве, Оке, Волге и Клязьме также близко к 4,1, а в водах р. Оки повышается до 9,6.

Таким образом, солевой остаток этих вод, не считая карбонатной части, в основном носит сульфатный характер.

Типичное местоположение максимума сульфатного разрушения в старинных зданиях, как уже указывалось, находится или на высоте 0,5–1,5 м от уровня пола внутри здания, или приблизительно на той же высоте на угловых камнях порталов сооружения снаружи здания.

В верхних частях сооружения этот тип выветривания обычно выражен очень слабо. Это с несомненностью указывает на концентрацию солей, связанную с капиллярным подсосом воды из почвы, в то время как конденсационная вода и вода, проникающая через неплотности крыши и просачивающаяся через стену сверху вниз сравнительно мало обогащена сульфатами.

Определение дифференциальной пористости мячковского известняка типа «красненький», широко использовавшегося в старых постройках, дало нам приблизительно такую картину, которую можно считать довольно типичной:

- Средний эффективный по капиллярности диаметр пор около 0,010–0,15 мм;
- Колебания в диаметре пор при определении под микроскопом 0,02–0,2 (0,4) мм;
- Средний диаметр пор под микроскопом 0,2 мм;
- Поры с диаметром более 0,02 мм занимают около 47% общей пористости;
- Поры с диаметром 0,02–0,0002 мм занимают около 40% общей пористости;
- Поры с диаметром менее 0,0002 мм занимают около 13% общей пористости.

При отсутствии испарения общее количество воды в стене, сложенной таким известняком, при капиллярном подсосе внизу, распределится таким образом:

- Ниже 1,5 м будет находиться около 60% воды;
- Между 1,5 и 15 м будет находиться около 32%;
- Около 8% воды будет пропитывать стену на высоте более 15 м.

Причем средняя эффективная по скорости поднятия высота смачивания будет около 20–30 см.

Подавляющая масса всей влаги, способная передвигаться с более или менее значительной скоростью, будет находиться на высоте от 20 см до 1,5 м от уровня воды, а скорость поднятия «фронта» капиллярной воды выше 1,5 м, вероятно, не будет превышать нескольких миллиметров в час.

Если мы введем весьма значительную поправку на испарение поступающей в тело камня воды, то разница в степени насыщения различных по высоте зон камня выявится еще резче. Зона максимального выделения солевых выцветов на поверхности камня будет определяться известной равнодействующей между миграцией воды к поверхности за счет испарения и капиллярным подсосом ее вверх.

При колеблющемся уровне грунтовых вод можно ожидать, что наибольшее накопление солей будет связано с наивысшим уровнем воды, так как при этом все образовавшиеся в более низких зонах соли будут растворяться и перемещаться вверх в виде концентрированных растворов.

Хорошее совпадение теоретических предпосылок с наблюдаемым на практике местом накопления сульфатов в старинных зданиях позволяет считать установленным, что основное накопление сульфатов происходит за счет капиллярного подтягивания воды из почвы. Первоначальное образование сульфатов может идти всеми тремя рассмотренными путями, но наиболее вероятным остается третий процесс — привноса сульфатов грунтовыми водами. При этом становится понятной преобладающая роль ионов натрия и магния, которыми богаты эти воды.

Таким образом, старинное здание является как бы типом солончака, в котором процессы испарения воды преобладают над процессами промывания почвы атмосферными осадками, вследствие чего происходит вековое засоление части грунта, находящегося под

крышей, и поверхности стен, которая также защищена от прямого обмывания водою.

Разрушение начинается с наиболее пористых участков стены, обеспечивающих повышенное испарение и подтягивание солевых растворов к этому месту. Такими местами обычно являются швы между камнями, заполненные сравнительно рыхлым связующим, которое и разрушается в первую очередь. С увеличением поверхности испарения, происшедшим за счет частичного выкрашивания, процесс становится еще более направленным и ускоряет свое течение.

Таблица

**Содержание сульфатов и хлоридов в мг/л
в некоторых пресных водах Подмосковной котловины**

№№ п/п	Место взятия пробы	Cl	SO ₃	SO ₃ /Cl
1.	г. Владимир, р. Клязьма	2,9	5,6	1,9
2.	г. Рыбинск, р. Волга	2,4	12,5	5,2
3.	г. Александров, колодец	13,2	6,2	0,45
4.	г. Шуя, р. Теза	5,85	9,3	1,6
5.	г. Юрьевец, колодец	2,0	12,0	6,0
6.	г. Ржев, р. Холынка	9,34	21,5	2,3
7.	г. Кашин, р. Кашинка	3,7	6,1	1,6
8.	г. Бежецк, р. Остречина	2,4	4,0	1,7
9.	г. Ярославль, водопровод	9,0	24,7	2,7
10.	г. Владимир, колодец при больнице	51,4	39,2	1,7
11.	г. Владимир, колодец у р. Лебедь	84,8	111,2	1,3
12.	г. Москва, буровой колодец №2	7,0	0,5	11,5
13.	— « — №3	6,3	145,3	23,0
14.	— « — №1	84,5	109,2	1,3
15.	— « — №5	8,8	149,2	1,7
16.	г. Александров, р. Серая	7,3	5,6	0,8
17.	г. Муром, водопровод	5,6	23,72	4,2
18.	г. Касимов, р. Ока	5,8	18,12	3,1
19.	г. Владимир, буровой колодец	85,5	1226,2	15,3
20.	г. Рыбинск, буровой колодец	252,8	694,8	2,8
21.	г. Углич, буровой колодец	605,0	1717,0	2,8
22.	г. Москва, Рублево (средние данные)	2,1	4,6	2,2
23.	р. Ока, Протопопово (средние данные)	2,6	24,9	9,6
24.	р. Волга, у р. Моши (средние данные)	1,7	3,1	1,8
25.	р. Клязьма, в пределах Московской области (среднее)	2,8	8,1	2,9