

А. Г. Булах

МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЗВЕСТКОВОГО ТУФА И ПРОДУКТОВ ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ В КОЛОННАДЕ КАЗАНСКОГО СОБОРА В ПЕТЕРБУРГЕ В 2011 г.

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Казанский собор является одним из известнейших архитектурных памятников центра Санкт-Петербурга, он создан в 1801–1811 гг. с использованием известкового туфа из окрестностей села Пудость под Гатчиной (это так называемый пудостский камень). Всегда были большие проблемы с сохранением и реставрацией этого камня. Известковый туф имеет кальцитовый состав. Поры размером от 5–10 мкм до 15–25 мм, их стенки покрыты микродрюзами ромбоэдрических кристаллов кальцита. Гипс в виде уплощённых микрокристаллов встречен только на поверхности облицовочных деталей. Его происхождение в равной вероятности связано с изменением туфа под воздействием серного ангидрида, с мастиковкой камня рижским алебастром и с нанесением на него строительной извести, содержащей гипс. Библ. 6 назв. Ил. 5. Табл. 1.

Ключевые слова: Казанский собор в Петербурге, известковый туф, травертин, пудостский камень, болезни камня, реставрация, сохранение памятников культуры.

Bulakh A. G. Mineral and chemical composition of tufa and products of its interaction with environment at colonnade of the Kazan Cathedral, St Petersburg, in 2011 // Vestnik St. Petersburg State University. Ser. 7. Geology. Geography. 2014. Issue 1. P. 50–57.

The Kazan Cathedral is one of the most famous monuments in the center of St Petersburg, it was constructed in 1801–1811 and designed with tufa from the settlement of Pudost near Gatchina (so called the Pudost Stone). This stone posed a number of problems for restoration workers. Tufa has calcite composition, with the pores being covered with micro druses of calcite rhombohedron crystals. Gypsum concentrates at the very surface and three reasons of origin could be named, they are: (i) chemical interaction of calcite with atmospheric SO₂, (ii) plastering with alabaster, (iii) plastering with lime containing admixture of gypsum. Bibliogr. 13 ref. Fig. 5. Tabl. 4.

Keywords: the Kazan Cathedral in St Petersburg, tufa, travertine, the Pudost stone, diseases of stone, restoration works, conservation of monuments of world heritage.

Известковый туф (травертин) для строительства Казанского собора в Петербурге добывался, как известно, в окрестностях села Пудость под Гатчиной. Здесь известно несколько разновидностей этого камня. Для Казанского собора была выбрана наиболее прочная. Пудостский камень постоянно подвергается агрессивному воздействию городской среды, и, так как его запасы исчерпаны, остро стоит вопрос о способах его сохранения как главного материала в архитектурном декоре Казанского собора. Уже много лет ведётся планомерная реставрация собора [1]. Она будет повторяться и в будущем. Поэтому, ориентируясь на перспективу, важно охарактеризовать камень и его состояние сейчас. Частично это было сделано нами в двух специальных публикациях [2, 3]. В них же дан обзор предыдущих исследований гипса на туфе Казанского собора.

Отбор проб и методы исследования. Десять проб взято из колонн и облицовочных плит (рис. 1) — это небольшие отщепы и сколы размером от 1×0,5 до

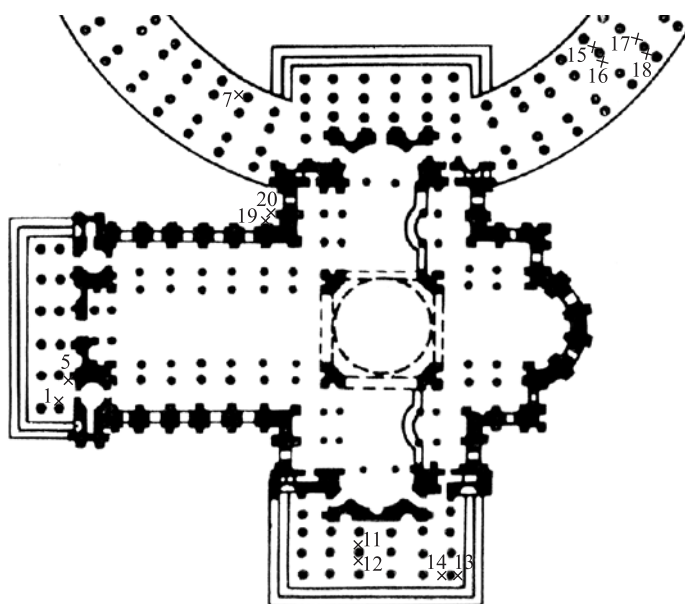


Рис. 1. Места отбора проб для исследований. 1, 5, 7 — соскобы извести, 11–20 — осколки туфа.

1,5×1,5 см. Часть из них характеризует чистый камень, часть — загрязнённый или покрытый чёрной коркой материал, но всё относится к слою камня глубиной не более 2 см. Толщина чёрной плёнки на поверхности колонн в этой серии проб составляет приблизительно 0,2–0,5 мм. Три порошковые пробы взяты из извести, нанесённой на камень в 2011 г. Результаты определения её фактического химического состава опубликованы и обсуждены [2, 3], здесь они не рассматриваются.

Текстура и структура и строение пор камня изучены на кафедре минералогии СПбГУ визуально в образцах и в петрографических прозрачных шлифах с помощью оптических микроскопов фирмы *Leica*. Дальнейшие исследования выполнены в ресурсных Центрах нанотехнологий и инструментальных исследований СПбГУ с применением методов электронной микроскопии и микрозондового анализа. Использованы: 1) сканирующий электронный микроскоп *Carl Zeiss Merlin* в режимах регистрации вторичных и отражённых электронов и рентгеновского микроанализа с помощью детектора *INCA X-Act Oxford Instruments* и 2) электронный микроскоп с микрозондовым анализатором *Tabletop TM 3000 Hitachi*. Эти приборы дают возможность рассматривать поверхность камня в её естественном виде, но точность определения химического состава фаз невелика, так как отражение электронов происходит от неровной поверхности, а диаметр пучка велик и он частично перекрывает соседние зёрна.

Внешний вид и строение камня в пробах. Осколки свежего камня имеют светлый цвет в жёлтых тонах и насыщены порами до 30 об.% (грубая визуальная оценка). Поры бывают изометричными, линзовидными и сложной морфологии. Их различимый глазом размер составляет во взятых пробах от 0,3 до 6 мм. По наблюдениям в разных частях фасада, видно, что распределение пор подчинено слоистому характеру туфа (рис. 2), их количество различно в разных прослоях, а диаметр



Рис. 2. Пористый слоистый туф и чёрные корки на нем. Южный портик. 2011 г.

может достигать 15–25 мм. Это обычная для известкового туфа картина его природного строения, её ни в коей мере нельзя связывать с кавернозным выветриванием камня в экологической обстановке города. Однако, за годы существования собора камень с поверхности стал серо-белёсым. Толщина плёнки осветления около 2–3 мм (грубая визуальная оценка по единичным наблюдениям).

Первичный минеральный и химический состав известкового туфа. Исследование в электронном микроскопе показывает, что свежий туф насыщен на 30–50% его объёма порами размером от 5–10 мкм и более. Их форма разная, стенки покрыты друзами кристаллов кальцита (рис. 3, а). Они имеют копьевидные (ромбоэдрические) очертания в свободном пространстве пор и стеснённые формы роста в основаниях друз. Внутреннее пространство между друзами, т. е. сама горная порода, характеризуется мономинеральным кальцитовым составом и равномерно-зернистым строением с размером зёрен порядка от 10 до 40 мкм. Кальцит в друзах и в теле горной породы уверенно диагностирован, во-первых, в петрографическом микроскопе по оптическим свойствам минерала и, во-вторых, по результатам микрозондовых анализов. Постоянно устанавливается ничтожная примесь магния. Поэтому формулу кальцита можно ориентировочно записать как $(\text{Ca}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})_{\Sigma=1,0}(\text{CO}_3)$.

Валовой химический состав чистого туфа, по фондовым материалам М. И. Коляды (2008 г.), почти идеально отвечает кальциту, т. е. примесь других минералов в горной породе незначительна. Описанные черты её состава и строения естественны для известкового туфа. Мы оставляем в стороне геологические проблемы генезиса этой горной породы в окрестностях села Пудость [3, 4].

Минеральный и химический состав изменённого камня. Как показали натурные обследования, чёрная корка развита в местах колоннады, наиболее подверженных атмосферному воздействию, но на тех поверхностях каннелюр, которые более заслонены от ветра. Здесь влага и грязь, видимо, менее сдуваются и лучше удержи-

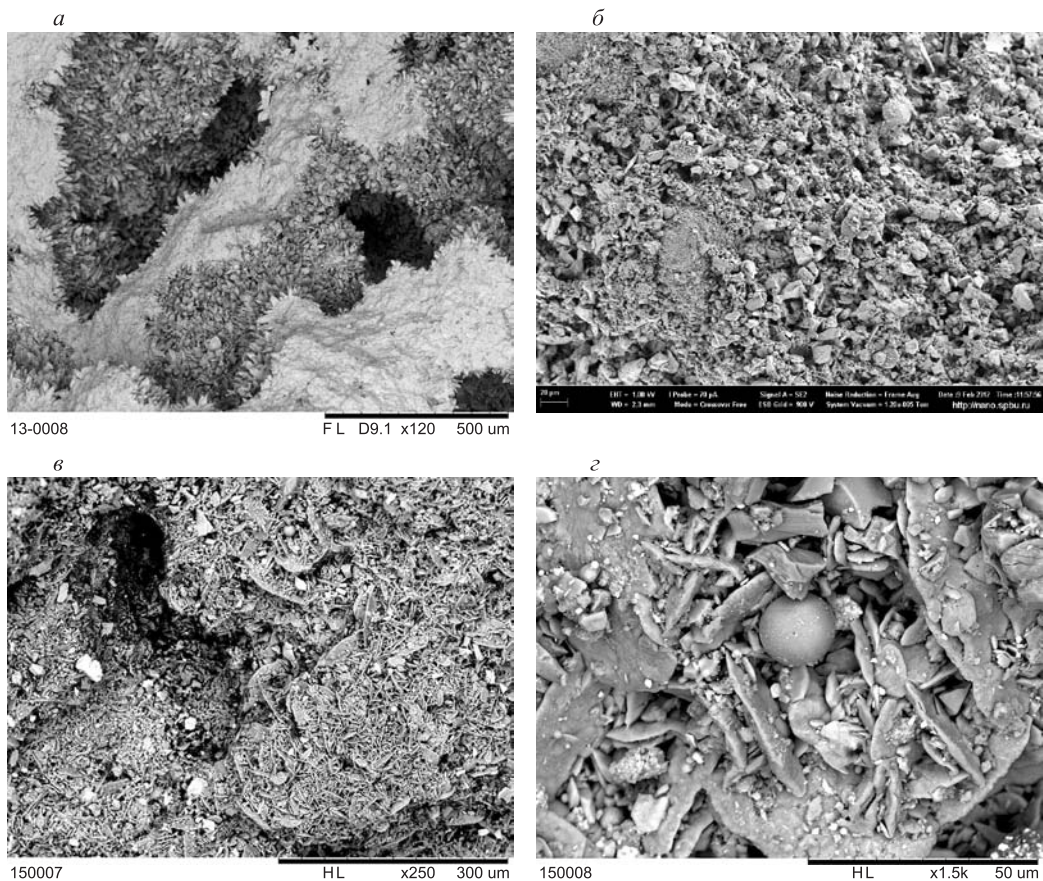


Рис. 3. Друзы кальцита на стенках пор свежего туфа (а), зёрна разных фаз в составе чёрной корки (б), агрегаты уплощённых кристаллов предположительно гипса (в) и глобуля среди них (г).

ваются на пористом камне. Состав чёрной корки изучен в пробе 11. Она состоит из смеси сажи, органического материала и мельчайших пылевых обломочных частиц разнообразной формы (рис. 3, б), они интерпретированы нами по результатам анализов как разные силикаты и оксиды [2, 3].

В некоторых осколках, на которых нет чёрной плёнки, туф во внешней тонкой (2–3 мм) зоне осколков имеет серый или белёсый цвет. Глубже идёт свежий светложёлтый туф. В электронном микроскопе видно, что во внешних зонах на неровной поверхности камня, на друзах кальцита в порах и в трещинах присутствуют таблитчатые одиночные кристаллы гипса и их решётчатые агрегаты (рис. 3, в). Гипс идентифицирован по химическому составу зёрен.

В пробах 15 и 16 в полном пространстве некоторых друз отчётливо видны в электронном микроскопе глобули диаметром около 7 мкм. Они одиночные (рис. 3, г) или в скоплениях, внешне подобных икре. Их обычно истолковывают как проявление биопоражений камня. Попытки определить химический состав глобулей не дали определённого результата, так как, во-первых, луч микрозонда больше диаметра шариков, а, во-вторых, все анализы в наших экспериментах являются полуколичественными. В поле воздействия пучка установлены в соизмеримых количествах С, S, Ca, Mg, Si.

Содержание серы и её распределение. Планомерный просмотр поверхности всех образцов под электронным микроскопом и сканирование химического состава показало очень ограниченное распространение серы на поверхности исследованных сколов.

На поверхности осколка из пробы № 15 сера установлена в относительно повышенном количестве — 11,10 вес. % S (или 22–23 вес. % гипса). Надо понимать, что эта гигантская цифра получена путем сканирования некоторой весьма незначительной площади образца (в данном случае — 250×300 мкм). Она нормирована к 100%, но относится к материалу со всем количеством пор в нём. Вся сера сконцентрирована в слое глубиной около 70 мкм. В электронном микроскопе в образце № 15 на поверхностях пор туфа всегда видны скопления пластинчатых мельчайших кристаллов; по морфологии мы идентифицируем их как гипс.

Распределение серы более детально изучено в пробе 11. На рис. 4 сверху видна корка на кальцитовом туфе. Она сложена разными минеральными фазами (спектр 5 в таблице). Сера сконцентрирована в тончайшем поверхностном слое (см. рис. 4). По спектру (см. табл.) мы истолковываем фазу как гипс. Углерод входит в состав кальцита (спектр 1) и смолы, которой залит образец, поэтому он есть в нижней части снимка. Она не абсолютно черная, а тёмно-серая (в образце около 20% углерода), а в смоле его 80%, и потому верхняя часть снимка почти белая.

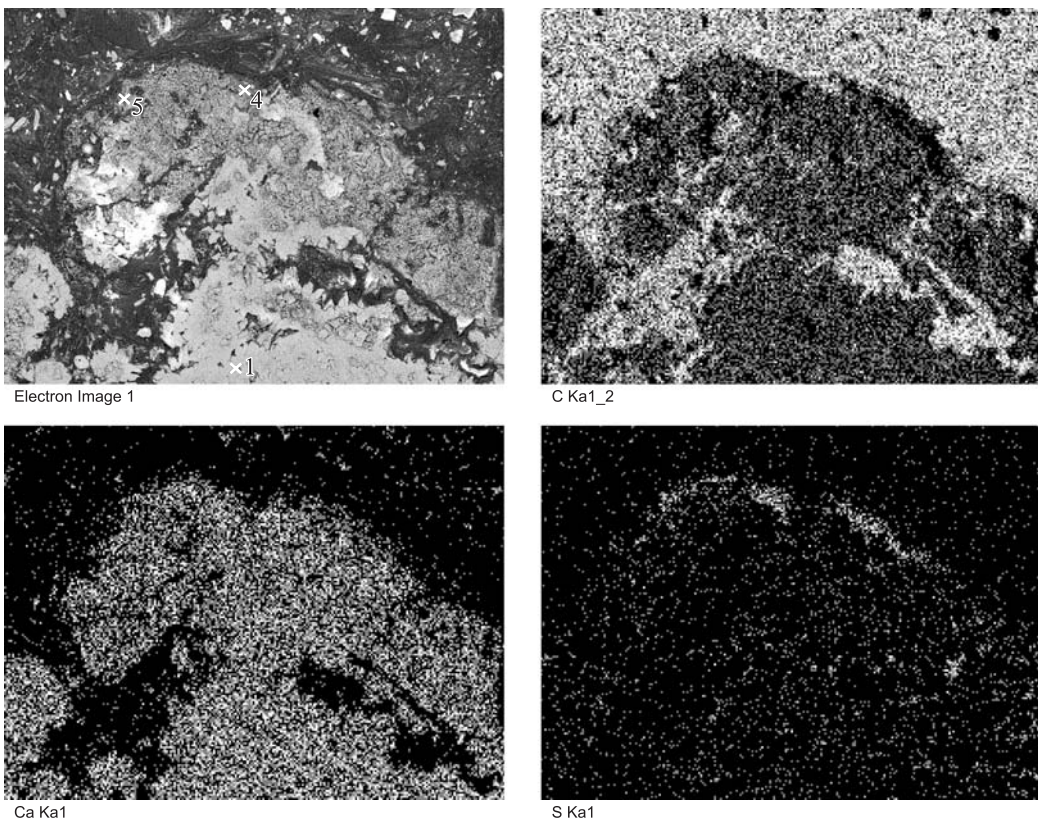


Рис. 4. Корка (верхнее левое фото) и распределение С, Са, S в осколке туфа, вклеенном в смолу.

Вверху — смола, внизу — туф. Расшифровка спектров в точках 1, 4, 5 дана в таблице.

Результаты расшифровки спектров*

| Химический элемент | Спектр 5 | | Спектр 4 | | Спектр 1 | |
|--------------------|-----------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Вес. % | Ат. % | Вес. % | Ат. % | Вес. % | Ат. % |
| Si | 19,98 | 13,74 | 0,52 | 0,35 | – | – |
| Al | 10,20 | 7,30 | – | – | – | – |
| Fe | 3,85 | 1,33 | – | – | – | – |
| Mg | 0,98 | 0,78 | 1,39 | 1,09 | 0,69 | 0,53 |
| Ca | 3,45 | 1,66 | 21,64 | 10,25 | 31,91 | 18,94 |
| Na | 3,69 | 3,10 | – | – | – | – |
| K | 0,42 | 0,21 | – | – | – | – |
| C | 6,88 | 11,06 | 22,06 | 34,88 | 14,12 | 22,06 |
| O | 50,20 | 60,60 | 35,66 | 42,33 | 53,28 | 60,47 |
| S | 0,37 | 0,22 | 18,74 | 11,10 | – | – |
| Сумма | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Интер-претация | Силикаты + Кварц + Гипс + С | | Гипс + С | | Кальцит | |

* Для всех элементов по линиям К, для железа — по L. Детектор INCA X-Act Oxford Instruments

В образце 13 пластинчатые кристаллы гипса тоже приурочены к поверхностям пор, покрытых друзами кальцита. Под ними отчётливо вырисовывается зона преобразования первичного материала (рис. 5). Её глубина около 0,05 мм.

Выполненное исследование носит ограниченный характер, во-первых, из-за невозможности получить материал, характеризующий всю поверхность стен и колонн Казанского собора. По масштабам это должно было бы быть громадным специально и хорошо финансируемым исследованием, проводимым заблаговременно и совместно с проектно-реставрационными организациями и КГИОП. Во-вторых, цифры химического состава проб и минеральных фаз в них являются ориентировочными. В-третьих, нет смысла, средств и времени продолжать сейчас более тщательное и детальное исследование — дело реставрации внешней колоннады собора сделано, туф, каким бы он ни был, покрыт в 2011 г. слоем извести. В 2012 г. это было продолжено.



13-0005 NL D5.7 x600 100 um

Рис. 5. Зона преобразованного материала под гипсовой плёнкой.

Итоги исследования показывают, что в будущем необходимо применять в разумных пределах отбор проб нарушающими методами и использовать в этом отношении зарубежный опыт экспертизы состояния камня в памятниках мирового культурного наследия [5]. Боязливое изучение известкового туфа Казанского собора только на поверхности и в небольших пробах никогда не даст истинной картины состояния и преобразований камня на всю толщину (глубину) архитектурно-стро-

ительных деталей. Без специального аккуратного выбуривания проб не обойтись. Это делается на памятниках мировой культуры [6].

Время следующей реставрации Казанского собора обязательно придёт. Хочется надеяться на серьёзное и заблаговременное изучение состояния известкового туфа в фасадах собора и на верное определение действительных масштабов огипсования камня под действием городской среды. Заметим, что уже сейчас это является проблемой, так как в старое время для придания прочности туфу в него втирали рижский алебастр. Делали ли это по всей поверхности камня или только по швам монолитов, но по составу это был $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, который при взаимодействии с водой переходил в гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — на этом основан эффект скрепляющего действия рижского алебаstra [7]. Более того, в составе известки, нанесённой на собор в 2011 г., содержится приблизительно 2,5–3,5 вес. % SO_3 [2, 3], а это около 5–6 вес. % гипса. Как же будущим исследователям удастся отличить искусственно внесённый гипс от того, что быть может возникнет впоследствии из-за заражения атмосферы Петербурга серным ангидридом?

Автор решается высказать мнение о том, что роль заражения гипсом известкового туфа преувеличена. Разговоры о разрушающей климатической обстановке в северном мегаполисе и катастрофическом огипсовании пудостского камня покрывают всё и уводят в сторону от главных причин. Решающую роль в удручающем состоянии Казанского собора на рубеже XX и XXI веков сыграли социальная среда и человеческий фактор.

Автор благодарен Ю. В. Петрову (Центр нанотехнологий СПбГУ) и С. Ю. Янсон (кафедра минералогии СПбГУ) за опытную и дружелюбную помощь в работе на приборах.

Литература

1. Коляда М. И. Реставрация Санкт-Петербургского Казанского собора в начале XXI века // Реликвия. 2011. № 26. С. 4–7.
2. Булах А. Г. Известковый туф в декоре Казанского собора в Петербурге и его реставрация в 2011 году / Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников из камня и бронзы. СПб.: Изд-во Государственного музея городской скульптуры, 2012. С. 32–38.
3. Булах А. Г. Казанский собор в Петербурге, 1801–2011: каменный декор и его реставрация. СПб.: Изд-во Нестор-История, 2012. С. 32–42.
4. Никитин М. Ю., Бейкер Д. Л., Медведева А. А., Касимцева Н. В. Некоторые результаты исследования Пудостской травертиновой формации / Материалы Всероссийского литологического совещания «Ленинградская школа литологии». 25–29 сентября 2012 г. СПб.: Изд-во СПбГУ. 2012. С. 224–226.
5. Фитцнер Б., Хейнрикс К. Диагностика разрушений камня: комплекс инструментальных методов. В кн.: Экспертиза камня в памятниках архитектуры. СПб.: Изд-во Наука, 2005. С. 150–161.
6. Troppe R. S., Troppe O. W., Jenkins D. G., Watson J. S. The geological Sources and Transportation of the Bluestones of Stonehenge, Wiltshire, UK // Proceedings of the Prehistoric Society 57. Part 2. 1991. P. 103–157.
7. Значко-Яворский И. Л. Очерки истории вяжущих строительных веществ от древнейших времён до середины XIX века. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 175 с.

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2013 г.

Контактная информация

Булах Андрей Глебович — доктор геолого-минералогических наук, профессор;
e-mail: andreygleb@mail.ru

Bulakh A. G. — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Russian Federation; e-mail: andreygleb@mail.ru