

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ КЛАДОК СРЕДНЕВЕКОВОГО ГОРОДА НА ПЛАТО ЭСКИ-КЕРМЕН

© 2024 г. А. П. Руденко¹, З. Б. Намсараев^{1,*}, А. В. Комова¹, А. Ю. Лобода¹, А. В. Мандрыкина¹,
С. В. Крашенинников¹, Р. В. Шариков¹, П. В. Гурьева¹, Е. С. Коваленко¹, Э. А. Хайрединова²,
Е. Ю. Терещенко^{1,2,3}, А. И. Айбабин², Е. Б. Яцишина^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт археологии Крыма РАН, Симферополь, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: zorigto@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Минимальное вмешательство в исторический материал с максимальным его сохранением является одним из основных принципов научной реставрации и консервации памятников культурного наследия. Создание нано- и микроразмерных неорганических покрытий является одним из наиболее перспективных способов защиты объектов культурного наследия из известняка и мрамора. Проведено лабораторное тестирование метода стимулирования биогенного минералообразования на поверхности образцов известняковой кладки из средневекового пещерного города на плато Эски-Кермен, Крым, Россия. Показано формирование на поверхности известняка слоя из кристаллитов размером от 0.4 до 1.3 мкм, увеличение средних значений прочности образцов на 28% с 12.3 ± 2.8 до 15.8 ± 2.6 МПа, увеличение удельной площади поверхности известняка на 42%, повышение устойчивости к солевой атаке на 86% и сохранение уровня капиллярного водопоглощения. Полученные результаты показывают перспективность применения биогенного минералообразования для консервации и реставрации известняковых кладок, открытых на плато Эски-Кермен.

DOI: 10.56304/S1992722323010120

ВВЕДЕНИЕ

Материалы из карбоната кальция широко применяются в строительстве и изготовлении произведений искусства. В естественных условиях известняк и мрамор подвергаются разрушению, обусловленному процессами выветривания, колебаниями температуры, формированием кристаллов соли и льда в поровом пространстве, воздействием кислот бактериального и грибного происхождения и т.д. [1]. В случае объектов культурного наследия, изготовленных из известняка, также необходимо учитывать влияние дополнительных факторов: изменение микроклимата в результате вырубки лесов, строительства или разрушения зданий рядом с объектом; прямое влияние от посещающих объект туристов; использование абразивных или вызывающих коррозию средств во время очистки камней; использование при реставрации несовместимых с известняком материалов, таких как цементные смеси [2].

Применение традиционных подходов для укрепления объектов из известняка, основанных

на использовании цементных смесей или, с 1960-х годов, акриловых, виниловых и силиконовых полимеров, через некоторое время может приводить к появлению дополнительных проблем. Цемент, благодаря более высокой прочности и меньшей водопроницаемости, способствует разрушению соседних блоков известняка, что может ускорить процессы разрушения известняка в 38 раз по сравнению с состоянием до реставрации [2]. Покрытия из полимеров на временном масштабе 5–40 лет приводит к повышению гидрофобности поверхности, нарушению водопроницаемости поверхностного слоя известняка и кристаллизации солей под полимерной пленкой, что приводит к ее отслаиванию и часто к безвозвратному разрушению реставрируемого объекта [3]. При этом полимеры, используемые для покрытия поверхностей, также могут разлагаться микроорганизмами, что приводит к разрушению защитного покрытия [4].

Формирование кристаллов солей или льда в поровом пространстве является одним из наиболее

лее опасных механизмов разрушения известняка. Наибольшим потенциалом по разрушению известняка обладают такие соли, как сульфат натрия и хлорид натрия [5]. Например, при растворении тенардита (Na_2SO_4) и последующем образовании кристаллов гептагидрата ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) давление (crystallization pressure) в поровом пространстве может превышать 10 МПа [6]. При этом предел прочности на разрыв известняка составляет порядка 2.25 МПа [7]. Замерзание воды и образование льда в поровом пространстве могут приводить к повышению давления до уровня в 200 МПа, что также превосходит предел прочности известняка [8].

Таким образом, в современных условиях необходима разработка методов сохранения объектов из карбоната кальция, которые повышали бы устойчивость к воздействию солей и прочностные характеристики известняка, но при этом сохраняли бы такие его свойства, как влагопроницаемость, цвет и т.д. Использование нано- и микроразмерных неорганических покрытий в настоящее время является одним из наиболее перспективных способов защиты объектов культурного наследия [9]. Такие покрытия теоретически не должны препятствовать процессам переноса влаги внутри известняка и при этом должны повышать прочность и устойчивость известняка к воздействию разрушающих факторов. Для создания подобных покрытий могут использоваться как химические, так и биологические подходы. К химическим подходам относится использование суспензии наночастиц гидроксида кальция, которые под воздействием атмосферных факторов образуют частицы карбоната кальция, связывающего поверхностный слой известняка [10, 11], использование раствора диаммонийфосфата, образующего пленку гидроксиапатита на поверхности известняка [12] или наночастиц диоксида кремния [13].

Биологические способы основаны на применении микроорганизмов, способных к образованию карбоната кальция в ходе роста [14]. При этом могут применяться специально отобранные и выращенные культуры микроорганизмов, обладающие карбонатообразующей активностью [15], либо может использоваться стимулирование микроорганизмов, присутствующих в поверхностных слоях известняка, с помощью растворов, стимулирующих образование карбоната кальция микроорганизмами [16]. Преимуществами первого подхода являются высокая численность и высокая активность используемых при обработке микроорганизмов, тогда как недостаток подхода — необходимость подготовки и транспортировки значительного объема биомассы микроорганизмов к месту проведения обработки с

соблюдением стерильности и температурного режима. Преимуществом второго подхода является возможность использования растворов, приготовленных на месте применения, что снижает требования к стерильности и температуре. Недостаток второго подхода — зависимость от видового состава сообщества микроорганизмов на обрабатываемой поверхности, что требует предварительной проверки потенциала карбонатообразования.

Целью данной работы является изучение потенциала применения методов биогенного минералообразования для укрепления известняка руинированных строительных остатков средневекового города на плато Эски-Кермен (последняя четверть VI—XIV вв.), расположенного на полуострове Крым, Россия. Город на плато Эски-Кермен, историческое название которого не сохранилось, был сильно разрушен пожаром во время набега войск Ногай в 1299 г. Руины города — объект культурного наследия федерального значения. В ходе экспериментов были отобраны образцы известняка из кладок стен главной базилики, расположенной на территории крепости, в лабораторных условиях проведено стимулирование сообщества карбонатообразующих микроорганизмов и изучение образцов известняка с использованием электронной микроскопии, микрофотографии, удельной поверхности, прочностных характеристик и показателей водопроницаемости и устойчивости к воздействию солей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Описание города на плато Эски-Кермен

Для изучения средневековой истории Крыма особое значение имеют так называемые пещерные города, расположенные на Внутренней гряде Крымских гор. Возникновение большинства из них связано с военно-политической активностью Византии во второй половине VI в., когда для союзников империи гото-аланов византийскими инженерами было построено несколько крепостей, служивших одновременно и для защиты подступов к Херсону (Херсонесу), главному византийскому центру на полуострове. Со временем крепости эволюционировали в малые византийские города, ставшие административными, экономическими и религиозными центрами близлежащих территорий (архонтий).

Особое место в ряду названных памятников занимает город, остатки которого сохранились на плато Эски-Кермен (в переводе с крымско-татарского — “старая крепость”), расположенном в Бахчисарайском районе, в 6 км южнее с. Красный Мак (рис. 1). Историческое название города не сохранилось. Крепость, превратившаяся впоследствии в город, была сооружена на плоской



Рис. 1. Плато Эски-Кермен, на вершине которого сохранились руины средневекового города. Аэрофотосъемка 2007 г. Вид с севера. Фото Э.А. Хайрединовой.

вершине, окруженной глубокими балками столовой известняковой горы. Важную роль в оборонительной системе играли пещерные башни и казематы, вырубленные в скальном массиве мысов, выступающих на восточном и западном фасадах горы. Через бойницы, вырубленные в башнях, контролировались пространство между ними и подножие плато. Между многими пещерными башнями по краю плато были возведены мощные двухпанцирные оборонительные стены [17].

Одновременно с оборонительными сооружениями на плато проложили две большие продольные и несколько поперечных улиц, а в центре возвели трехнефную базилику — главный храм города. В масштабных строительных работах использовалось большое количество местного известняка — наиболее доступного и качественного строительного материала. Блоки и бут для построек выламывались в окрестностях города, в

балках к югу от него и непосредственно на плато — у подножья западной оборонительной стены.

Судя по сохранившимся на поверхности строительным остаткам, в поздний период существования города (841 г.—конец XIII в.) заселенная в предшествующее время часть плато была плотно застроена. Почти всю территорию южной половины плато занимали прямоугольные кварталы, сооруженные по обе стороны главной и параллельной ей улиц. Между кварталами под прямым углом к главной улице были проложены более узкие проулки. После гибели большей части города в пожаре во время набега войск Ногая в 1299 г., его руины оставались нетронутыми практически до нового времени. Благодаря этому на плато можно проследить общую планировку городской застройки, выявить топографические особенности, изучить структуру жилых кварталов и храмовых комплексов.

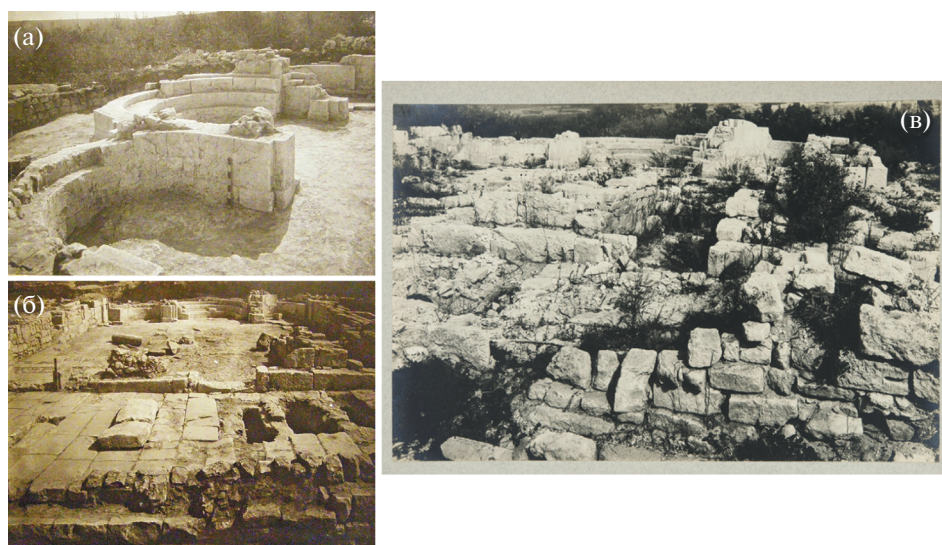


Рис. 2. Фото базилики в 1930-е годы: а, б — базилика сразу после раскопок 1930 г. [18], в — базилика 1933 г. [19].



Рис. 3. Современное состояние базилики: а — общий вид с запада (2021 г.), б — общий вид сверху (2022 г.). Фото Э.А. Хайрединовой.

Для сохранения памятника большое значение имеет проведение консервационных работ. Нуммулитовый известняк, из которого сложены стены большинства строений, под воздействием окружающей среды медленно разрушается. Особенно подвержены разрушению остатки построек, побывавших в пожаре. Наглядно процесс разрушения известняковых кладок можно проследить на примере главной базилики города, открытой в 1930 г. Стены храма сохранились на высоту 1.0–1.5 м. Каменные блоки, из которых были сложены апсиды, имели хорошо отшлифованную гладкую поверхность. Судя по фотографиям памятника, сделанным в 1933 г., уже спустя 3 года после раскопок камень начал трескаться и расслаиваться (рис. 2) [18, 19]. Большой урон памятнику был нанесен реставрационными работами, проведенными в 1980-х годах, когда для укрепления кладок были использованы совре-

менные растворы на основе цемента. На сегодняшний день кладки базилики почти полностью разрушены (рис. 3). Для проведения экспериментов образцы известняка отбирались из разрушенной кладки базилики.

Подготовка образцов известняка

Из обломков кладки выпиливались небольшие куски известняка кубической формы, которые помещались в среды для стимулирования роста микроорганизмов или в дистиллированную воду. Образцы известняка для проведения экспериментов не стерилизовались, за исключением эксперимента по определению прочностных характеристик известняка. Контрольные образцы стерилизовались с использованием сухожарового шкафа при температуре 140°C в течение 60 мин. Все манипуляции производились на стерильной

поверхности с использованием инструментов, стерилизованных этанолом. Все эксперименты осуществлялись не менее чем в трех повторностях.

Исследование внутреннего строения образцов с использованием рентгеновской томографии

Визуализация внутреннего строения проб известняка без обработки средами проводилась на промышленном рентгеновском томографе NSI X5000 на трубке открытого типа. Теневые проекции регистрировались позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer с размером матрицы 2048×2048 пикселей, размером пикселя 200×200 мкм и динамическим диапазоном 16 бит. Применялся сцинтиллятор прямого осаждения на основе CsI:Ti. Параметры измерений: для пробы 1 — напряжение на трубке 120 кВ, ток 150 мкА, размер фокального пятна 18 мкм, время экспозиции одного кадра 0.17 с, усиление 0.5 пФ, угловой шаг поворота вокруг вертикальной оси 0.18° ; для проб 2 и 3 — напряжение на трубке 130 кВ, ток 150 мкА, размер фокального пятна 19.5 мкм, время экспозиции одного кадра 0.25 с, усиление 0.5 пФ, угловой шаг поворота 0.18° ; для пробы 4 — напряжение на трубке 130 кВ, ток 150 мкА, размер фокального пятна 19.5 мкм, время экспозиции одного кадра 0.17 с, усиление 0.5 пФ, угловой шаг 0.18° . Размер пикселя томограмм для всех образцов составил 9×9 мкм. Для реконструкции томографических сечений применялся программный пакет efX-CT. Визуализация данных, расчет объема, площади поверхности и пористости осуществлялись с помощью Volume Graphics studio 3.5.1.

Определение влияния обработки на устойчивость известняка к воздействию солей

Для определения влияния обработки известняка на устойчивость к воздействию высоких концентраций соли были изготовлены образцы известняка кубической формы с длиной бокового ребра около 3 см. Далее образцы на период в 10 дней полностью погружались в среды следующего состава:

— 0.46 г/л дрожжевого экстракта, 1.38 г/л пептона, 5.63 г/л CaCl_2 , 10 г/л мочевины, 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20], 1.6 мг/л $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (далее среда 1) [21];

— 1 г/л ацетата натрия, 1 г/л дрожжевого экстракта, 6 г/л CaCl_2 , 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20].

В качестве контроля использовались образцы известняка, инкубировавшиеся в дистиллированной воде. После завершения инкубирования все образцы промывались дистиллированной во-

дой и сушились при температуре 40°C до постоянного веса. Далее все образцы подвергались воздействию циклам солевой атаки. Каждый цикл состоит из погружения в 1 М раствор Na_2SO_4 на 2 ч, сушки при 70°C в течение 24 ч, после чего определялся вес каждого образца. Эксперимент продолжался в течение 13 циклов.

Определение влияния обработки на водопоглощение известняка

Для определения влияния обработки известняка на водопоглощение использовались образцы крымского известняка кубической формы с длиной бокового ребра около 3 см. Проводилась обработка только одной грани образцов. Для этого образец погружался в емкость со средой на глубину до 5 мм. Обработка проводилась в течение 7 дней разными типами сред:

— 0.46 г/л дрожжевого экстракта, 1.38 г/л пептона, 5.63 г/л CaCl_2 , 10 г/л мочевины, 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20], 1.6 мг/л $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (среда 1);

— 3.75 г/л глицина, 0.75 г/л NaOH, 0.5 г/л дрожжевого экстракта, 1 г/л ацетата натрия, 2.7 г/л CaCl_2 ;

— 1 г/л ацетата натрия, 1 г/л дрожжевого экстракта, 6 г/л CaCl_2 , 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20];

— 1 г/л ацетата кальция, 1 г/л дрожжевого экстракта, 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20];

— 5 г/л глюкозы, 4 г/л дрожжевого экстракта, 2.5 г/л ацетата кальция, 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20];

— 0.46 г/л дрожжевого экстракта, 1.38 г/л пептона, 5.63 г/л CaCl_2 , 10 г/л мочевины, 1 мл/л микроэлементов по Pfenning&Lippert [20];

— деионизированная вода (MilliQ).

Водопоглощение каждого образца измерялось до и после обработки. Для этого образец помещался обработанной гранью на слой бумажных полотенец, насыщенных водой, после чего каждую минуту измерялось изменение веса образца в течение 15 мин, и далее через 30, 60, 90, 120, 180, 240 и 300 мин. Далее вычислялось значение поглощения воды на единицу площади по формуле:

$$Q = \frac{m_t - m_0}{s} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2},$$

где m_t — вес образца в момент времени t , m_0 — вес сухого образца, s — площадь грани образца, t — время в минутах. По полученным данным строился график зависимости Q от $t^{\frac{1}{2}}$ [22].

Таблица 1. Параметры проб 1–4, определенные по результатам рентгеновской томографии

Проба	Объем пробы, мм ³	Площадь поверхности пробы, мм ²	Удельная площадь поверхности пробы, мм ⁻¹	Пористость, % от объема
1	1327	1448	1.09	2.31
2	1296	960	0.74	2.63
3	2144	2087	0.97	4.32
4	2131	2182	1.02	4.26

Определение влияния обработки на прочностные характеристики известняка

Для определения влияния обработки на прочностные характеристики использовались образцы известняка в форме параллелепипеда с длиной боковых ребер не более 1 см. Две противоположных верхних и нижних грани были параллельны друг другу для корректного измерения прочности. Для каждого варианта обработки использовалось минимум пять повторностей. Образцы полностью погружались в среду 1. Длительность инкубирования составляла 7 дней, с заменой сред на свежие на четвертый день инкубации. Использовалось три варианта обработки: стерильный образец со средой и микроорганизмами, полученными при инкубировании крымского известняка в среде 1 в течение суток при средней скорости перемешивания; контрольный стерильный образец со стерильной средой; контрольный стерильный образец с дистиллированной водой.

Исследование механических свойств образцов осуществляли с использованием универсальной испытательной машины “Инстрон 5965”, укомплектованной датчиком нагрузки ± 5 кН в режиме одноосного сжатия с постоянной скоростью 0.05 мм/мин с образцами воздушно-сухого известняка высотой 7.62 мм и площадью сечения 1 см². Статистическая выборка — пять образцов.

Определение влияния обработки на удельную площадь поверхности известняка

Для определения удельной площади поверхности известняка были подготовлены образцы известняка сферической формы диаметром около 1 см. Обработка образцов проводилась в течение семи дней с использованием среды 1. Для инокулирования образца использовалась накопительная культура микроорганизмов, полученная из соскоба с поверхности известняка на среде вышеупомянутого состава и выращенная в течение одних суток при комнатной температуре.

Измерение удельной площади поверхности известняка проводилось до обработки, а также после обработки культуральной средой. Определение удельной площади поверхности проводи-

лось методом Брюнера—Эммета—Теллера (БЭТ). Измерения проводились на анализаторе удельной поверхности и пористости Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, USA) в результате обработки изотермы адсорбции паров азота при температуре жидкого азота 77.35 К в интервале относительных давлений p/p_0 от 0.05 до 0.3 методом БЭТ. Диапазон показаний диаметра пор анализатора составляет от 0.35 до 400 нм. Перед каждым измерением образцы дегазировались при температуре 150°C в течение 12 ч при высоком вакууме.

Изучение поверхности образцов известняка с использованием СЭМ

Исследование морфологии поверхности образцов до и после обработки проводилось с помощью растрового электронно-ионного микроскопа Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) в условиях низкого вакуума (30 Па) при ускоряющем напряжении 5кВ с использованием кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов (CBS). Обработка образцов проводилась в течение семи дней с использованием среды 1, а также дистиллированной воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты визуализации внутреннего строения проб известняка

Методом рентгеновской томографии проведена визуализация внутреннего строения образцов 1–4 до обработки растворами. Пробы существенно неоднородны, содержат большое количество крупных включений органического происхождения (рис. 4). Были оценены площадь поверхности, объем и удельная площадь поверхности проб (табл. 1).

Устойчивость к воздействию солей

Обработка образцов известняка средами, стимулирующими естественное природное сообщество известняка, приводила к повышению его устойчивости к воздействию высоких концентраций солей. Контрольные образцы известняка без

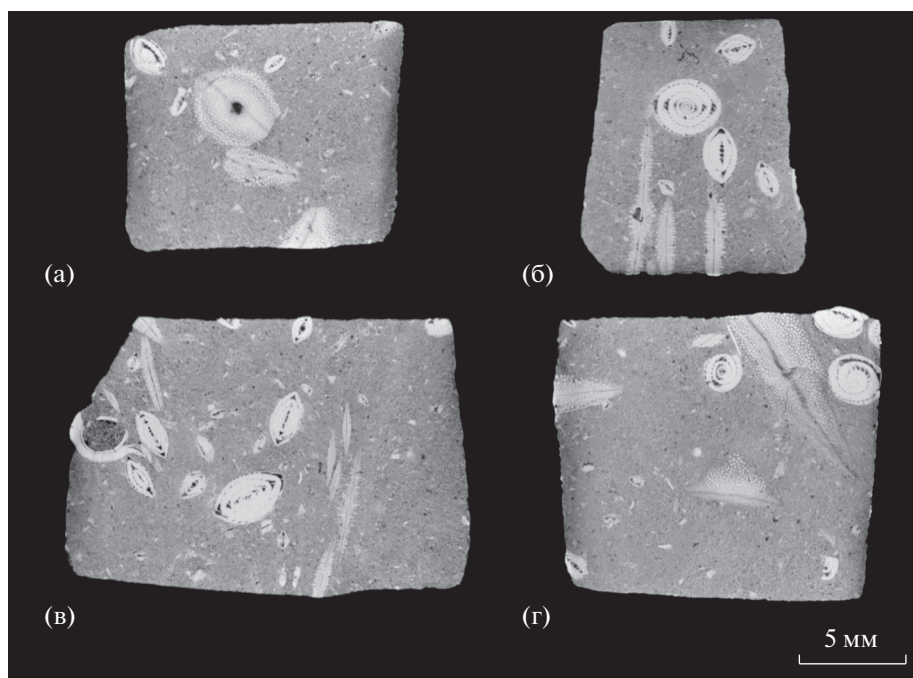


Рис. 4. Томографические сечения проб известняка 1–4 (а–г).

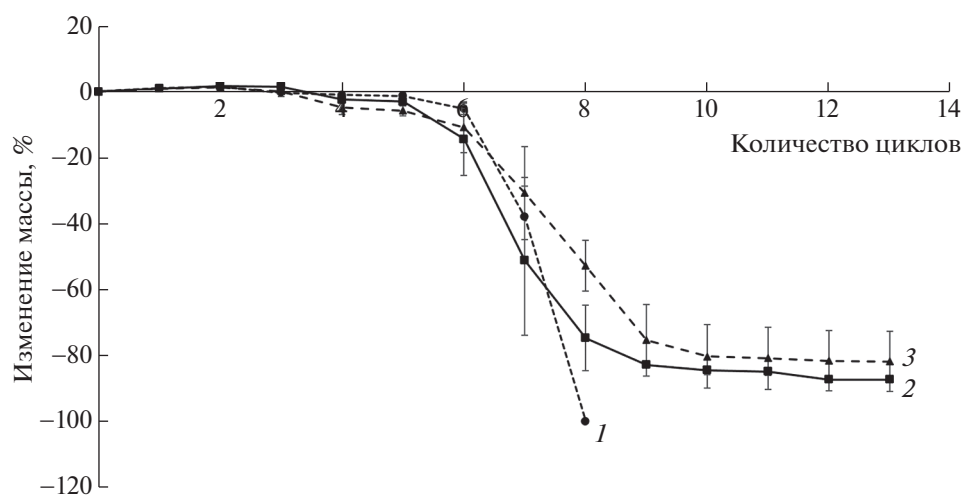


Рис. 5. Устойчивость известняка к воздействию высокой концентрации сульфата натрия. Достижение образцом без обработки значения 100% означает полное разрушение образца; 1 – образец без обработки, 2 – обработанный средой на основе ацетата натрия, 3 – обработанный средой на основе мочевины с добавлением никеля.

обработки выдерживали только семь циклов обработки 1 М раствором сульфата натрия, после которых на восьмом цикле обработки произошло полное разрушение образцов. Образцы, обработанные средой, содержащей мочевины или ацетат натрия, были способны выдерживать все 13 циклов эксперимента, хотя и потеряли к концу эксперимента около 80% массы (рис. 5). Таким образом, обработка средами увеличила стойкость к воздействию солей на 86%.

Водопоглощение известняка

В результате обработки образцов известняка различными средами их капиллярное водопоглощение снизилось незначительно, что свидетельствует о сохранении параметров влагопроницаемости известняка (рис. 6, 7).

Прочность известняка

Обработка известняка приводила к улучшению его прочностных характеристик. Прочность

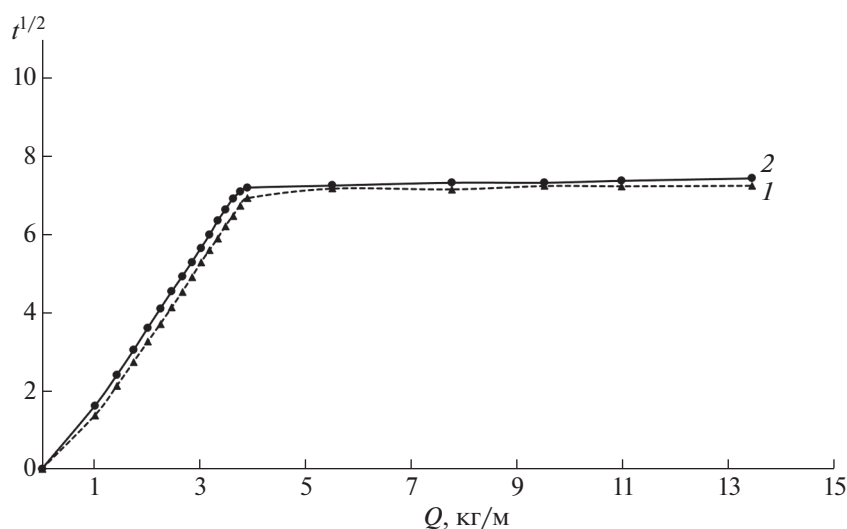


Рис. 6. Капиллярное водопоглощение известняка Эски-Кермен: 1 — образец известняка, обработанный средой на основе мочевины с никелем, 2 — образец известняка до обработки средой на основе мочевины с никелем.

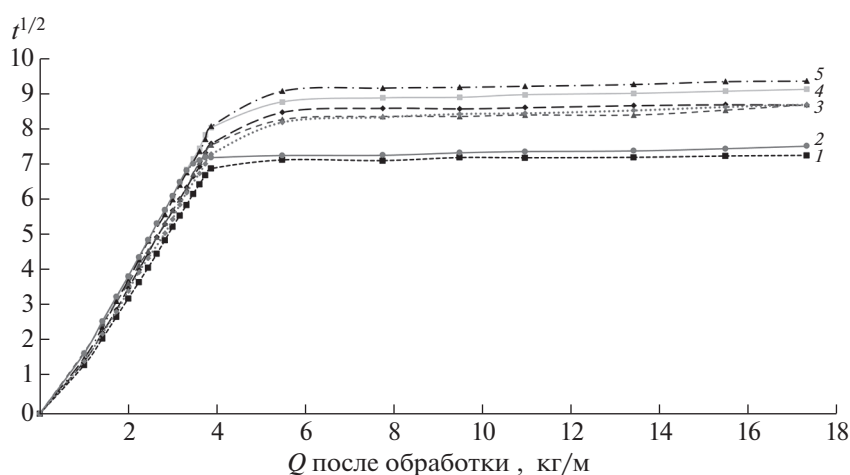


Рис. 7. Капиллярное водопоглощение известняка Эски-Кермен, обработанного средами с добавлением следующих компонентов: 1 — мочевины с никелем, 2 — стерильная MilliQ, 3 — глюкоза, ацетат натрия, глицин, 4 — ацетат кальция, 5 — мочевина без никеля.

образца, обработанного дистиллированной водой, составила 12.3 ± 2.8 МПа, тогда как прочность образца, обработанного средой без микроорганизмов, составила 13.6 ± 0.6 МПа. Наиболее прочными были образцы, обработанные средой на основе мочевины 15.8 ± 2.6 МПа. Таким образом, стимулирование микробного сообщества известняка повысило среднее значение его прочности на 28% по сравнению с контролем, обработанным дистиллированной водой (рис. 8). При этом при обработке стерилизованных образцов стерильной средой происходило повышение прочности на 11% по сравнению с контролем, обработанным дистиллированной водой. Процесс изменения напряжения при сжатии для образцов,

обработанных средой 1 с микроорганизмами, для пяти повторностей представлен на рис. 9.

Удельная площадь поверхности

Удельная поверхность образца известняка до обработки была в диапазоне от 2.08 до 3.55 м²/г, а среднее значение составило 2.93 ± 0.55 м²/г. В результате обработки микроорганизмами произошло увеличение удельной площади поверхности в среднем на 42% до значений 4.16 ± 0.53 м²/г. Вероятным объяснением этого эффекта может быть то, что при обработке микроорганизмами новообразованный кальцит увеличивает шерохова-

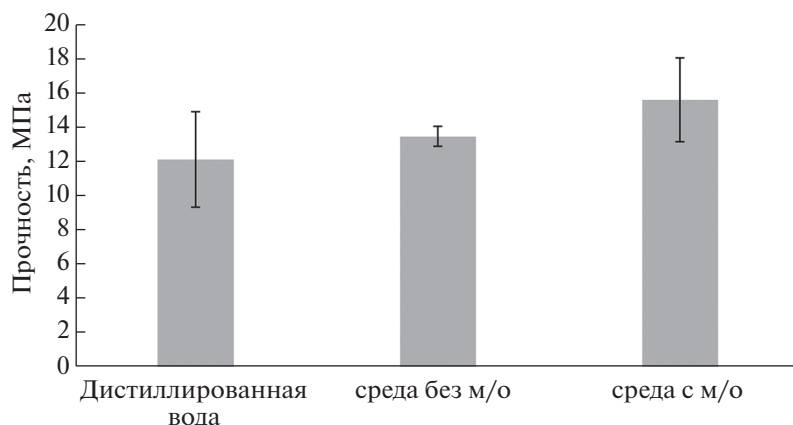


Рис. 8. Прочность известняка без обработки, обработанный средой на основе мочевины и средой на основе мочевины с микроорганизмами.

тость внутренней поверхности пор, что приводит к увеличению удельной поверхности образца.

Сканирующая электронная микроскопия поверхности известняка

Изучение поверхности образцов известняка с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что на поверхности образцов, подвергшихся обработке, находится равномерно распределенный слой мелких кристаллитов размером от 0.4 до 1.3 мкм (рис. 10а–10г). Образцы, обработанные дистиллированной водой, не продемонстрировали значительных изменений морфологии поверхности (рис. 10д, 10е).

ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из основных принципов научной реставрации и консервации памятников культурного наследия является минимальное вмешательство в исторический материал объекта с максимальным его сохранением [23]. Для достижения этих целей современный подход к консервации и реставрации, отраженный в Венецианской хартии, позволяет использовать “современные технологии консервации и строительства, эффективность которых подтверждена научными данными и гарантирована опытом”, что подчеркивает важность разработки научно обоснованных методов консервации памятников [24].

Применение средств консервации и реставрации без достаточного научного обоснования приводит к повреждениям многих памятников архитектуры. Не стала исключением и средневековая крепость Эски-Кермен, расположенная в Крыму, Россия. Использование в 1980-х годах цементных растворов для укрепления кладки главной базилики города привело к почти полному ее разрушению. В настоящее время накопленный опыт

дал понимание того, что использование бетонных смесей негативно влияет на состояние конструкций из известняка: “there is an inherent and fatal incompatibility between cement and lime-mortared construction” [25]. Например, в 1991 г. было выявлено разрушение известняка церкви Богородицы в городе Бреда, Нидерланды, вызванное использованием цемента при реставрации в период с 1910 по 1921 г. [26]. При изучении “Дома черепаш” в городе Ушмаль, Юкатан, Мексика, в 2012 г. было выявлено, что замена деревянных дверных перемычек на бетонные, проведенная в период с 1969 по 1972 г., привела к ускорению разрушения контактирующих с бетоном известняковых блоков в 38 раз по сравнению с не реставрируемыми участками [2].

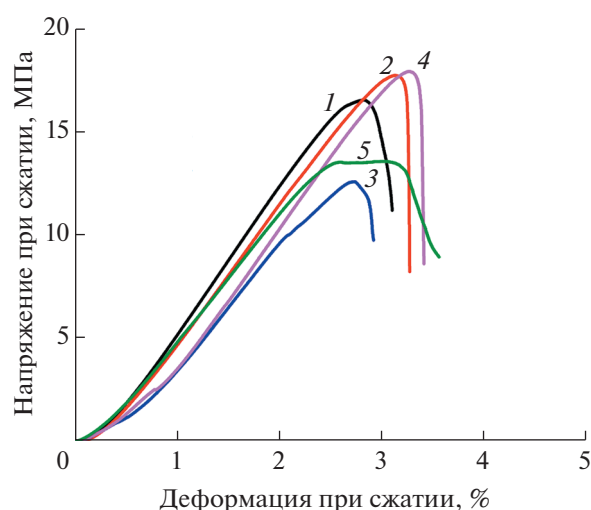


Рис. 9. Деформационные кривые, полученные при одноосном сжатии образцов 1–5, обработанных средой на основе мочевины с никелем с микроорганизмами.

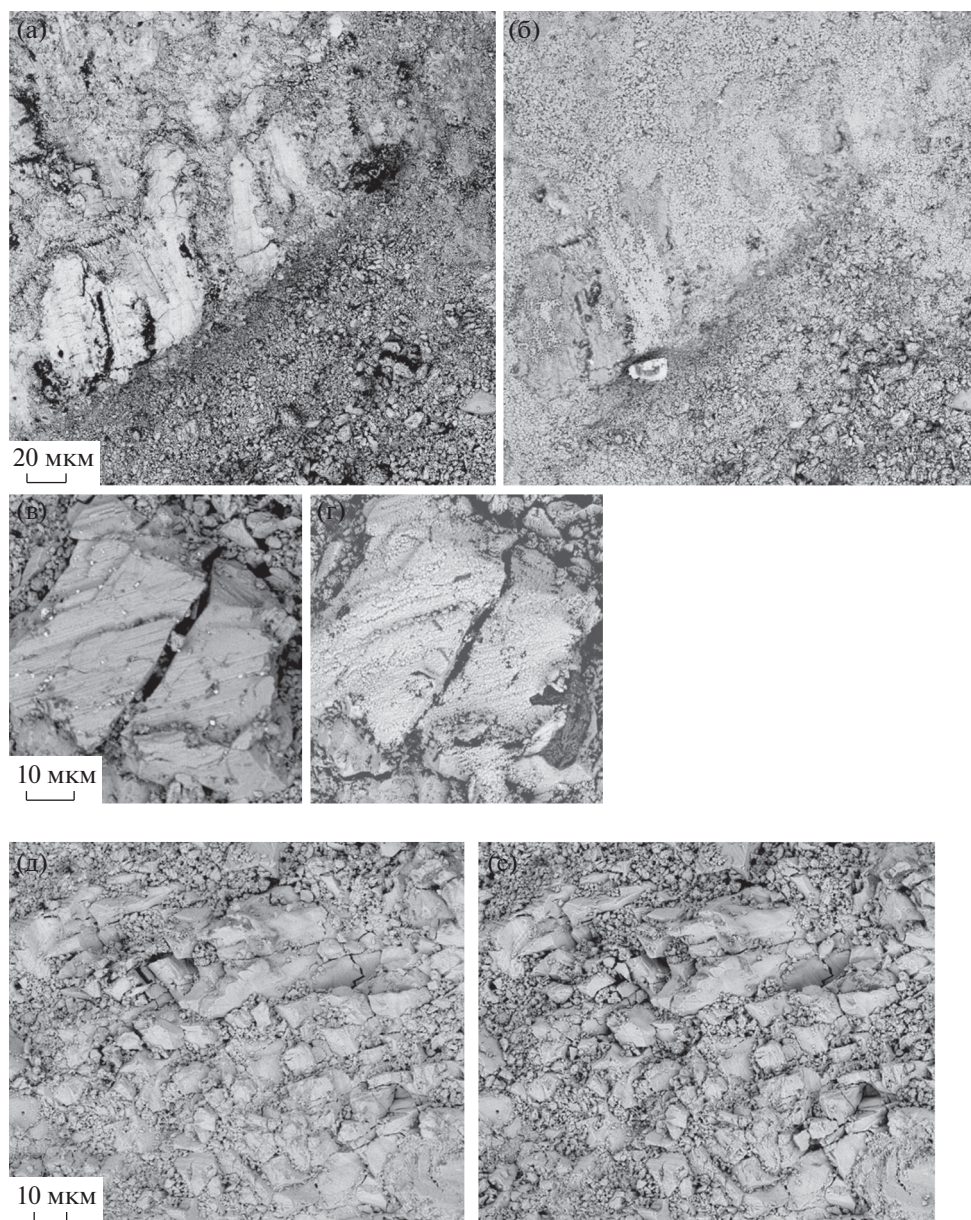


Рис. 10. РЭМ-изображение поверхности образца до (а, в) и после (б, г) обработки средой 1 с бактериями; до (д) и после (е) обработки дистиллированной водой.

Использование современных методов, основанных на создании нано- и микроразмерных покрытий, в наибольшей степени соответствует принципу минимального вмешательства в исторический материал. Биогенное минералообразование с помощью микроорганизмов, способных к образованию карбоната кальция, активно тестируется для консервации и реставрации памятников культуры. Так, например, в [27] камни из монастыря в Сен-Херонимо (Гранада, Испания) покрывали сначала раствором с микроорганизмами, далее дважды в день в течение 6 дней эти камни покрывали питательным раствором для

роста микроорганизмов. В итоге было получено защитное покрытие, состоящее из кристаллов размером от 30 до 100 нм, толщиной до 0.5 мкм и глубиной проникновения до 3–5 мм. В работе [28] удалось снизить водопоглощение фасадных камней Собора святой Марии (Анджера, Италия) до 16.7%, обрабатывая их фракцией бактериальной клеточной стенки. Использование карбонатообразующих микроорганизмов позволяет повышать прочность на сжатие строительных материалов до 25% [29], снижать их водопоглощение до 90% и повышать устойчивость к деградации в ходе циклов замораживания—оттаивания [30].

Результаты проведенных экспериментов по лабораторному тестированию стимулирования биогенного минералообразования на образцах известняка из кладки средневековой крепости Эски-Кермен показали, что на видимых поверхностях известняка в результате обработки формируется слой из кристаллитов размером от 0.4 до 1.3 мкм. При этом прочность известняка увеличилась на 28% с 12.3 ± 2.8 до 15.8 ± 2.6 МПа. Этот показатель сравним с результатами, полученными ранее при обработке образцов из известнякового карьера в Крыму с помощью камнеукрепляющего материала на основе кремниевых кислот, где повышение прочности на сжатие в сухом виде составило 23% [31]. Необходимо отметить, что исследованные образцы обладают неоднородной внутренней структурой и содержат большое количество крупных включений органического происхождения. Это, возможно, влияет на показатели прочности известняка, который согласно классификации соответствует классу “very low strength” (диапазон прочности от 0 до 25 МПа) [32]. Также важным показателем эффективности обработки стало повышение почти в 2 раза устойчивости известняка к воздействию высокой концентрации соли, которая повысилась с семи циклов для необработанного известняка до, как минимум, 13 циклов воздействия у обработанного. Кроме того увеличилась удельная площадь поверхности известняка, которая выросла на 42% с 2.93 ± 0.55 до 4.16 ± 0.53 м²/г, что может быть объяснено повышением шероховатости поверхности пор в ходе обработки [33]. Капиллярное водопоглощение известняка практически не изменилось в ходе обработки, что указывает на потенциальное сохранение интенсивности транспорта влаги в известняке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сохранение памятников культурного наследия требует детального изучения материала, факторов окружающей среды, имеющих разрушений, а также микробиологического воздействия на строение. От совокупности всех этих факторов будут зависеть успешность и долговечность мероприятий по консервации и реставрации объекта. Нами было проведено лабораторное тестирование метода стимулирования биогенного карбонатообразования на образцах известняковой кладки из средневекового города на плато Эски-Кермен, Крым, Россия. В результате были показаны формирование на поверхности известняка слоя из кристаллитов размером от 0.4 до 1.3 мкм, увеличение прочности на 28%, повышение устойчивости к солевой атаке на 86% и сохранение уровня капиллярного водопоглощения. Полученные результаты показывают потенциал и перспективность применения биогенного минералообразо-

вания для консервации и реставрации средневековой известняковой кладки из города на плато Эски-Кермен. В дальнейшем необходимы экспериментальная проверка метода в полевых условиях и оценка возможности комбинирования биологического подхода с другими типами обработки.

Работа выполнена по государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scherer G.W. // Cem. Concr. Res. 1999. V. 29. № 8. P. 1347.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00002-2)
2. Roussel E., Andre M.F. // Geogr. Fis. e Din. Quat. 2013. V. 36. № 1. P. 169.
<https://doi.org/10.4461/GFDQ.2013.36.14>
3. Giorgi R., Baglioni M., Berti D. et al. // Acc. Chem. Res. 2010. V. 43. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1021/ar900193h>
4. Cappitelli F., Sorlini C. // Appl. Environ. Microbiol. 2008. V. 74. № 3. P. 564.
<https://doi.org/10.1128/AEM.01768-07>
5. Schiro M., Ruiz-Agudo E., Rodriguez-Navarro C. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 26.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.265503>
6. Grossi C.M., Brimblecombe P., Menéndez B. et al. // Sci. Total Environ. 2011. V. 409. № 13. P. 2577.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.03.029>
7. Flatt R.J., Caruso F., Sanchez A.M. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. № 1. P. 4823.
<https://doi.org/10.1038/ncomms5823>
8. Bell F.G. // Environ. Geol. 1993. V. 21 № 4. P. 187.
<https://doi.org/10.1007/bf00775905>
9. Gheno G., Badetti E., Brunelli A. et al. // J. Cult. Herit. 2018. V. 32. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.02.013>
10. Giorgi R., Dei L., Baglioni P. // Stud. Conserv. 2000. V. 45. № 3. P. 154.
<https://doi.org/10.2307/1506761>
11. Tzavellas S., Pesce G.L., Wu Y. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2673.
<https://doi.org/10.3390/ma12172673>
12. Sassoni E., Naidu S., Scherer G.W. // J. Cult. Herit. 2011. V. 12. № 4. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.005>
13. Sassoni E., Ugolotti G., Pagani M. // Constr. Build. Mater. 2020. V. 262. P. 120784.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120784>
14. Namsaraev Z.B., Melnikova A.A., Rudenko A.P. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2020. V. 15. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.1134/S199507802001005X>
15. Jroundi F., Gómez-Suaga P., Jimenez-Lopez C. et al. // Sci. Total Environ. 2012. V. 425. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.059>
16. Jimenez-Lopez C., Rodríguez-Navarro C., Piñar G. et al. // Chemosphere. 2007. V. 68. № 10. P. 1929.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.044>

17. Айбабин А.И., Хайрединова Э.А. Крымские готы страны Дори (середина III–VII в.). Симферополь: ООО “Антиква”, 2017. С. 160.
18. Шмит Ф.И. Эски-Керменская базилика // “Готский сборник”. Известия Государственной академии истории материальной культуры. 1932. Вып. XII. С. 218, 225, рис. 58; 64.
19. Фото Голомштока Е.А., взято из Федерального государственного бюджетного учреждения культуры “Государственный музейно-выставочный центр РОСФОТО” Период создания 1930-е гг., Место создания: Крым. Материал, техника: ч/б фотография, печать на бромосеребряной бумаге. Размер: 22.3 × 34.1; 33.1 × 48.3 см. Номер в Госкаталоге: 5316040. Номер по КП (ГИК): РОСФОТО КП 350/042. Инвентарный номер: Ф 18818.
20. Pfennig N., Lippert K.D. // Archiv. Mikrobiol. 1966. V. 55. № 3. P. 245.
<https://doi.org/10.1007/bf00410246>
21. Dick J., De Windt W., De Graef B. et al. // Biodegradation. 2006. V. 17. № 4. P. 357.
<https://doi.org/10.1007/s10532-005-9006-x>
22. UNI EN 15801. Conservation of cultural property—test methods—determination of water absorption by capillarity. 2010.
23. Чернышева Е.К. // Научные и методологические проблемы реставрации: этические аспекты профессиональных отношений / Альманах: Культура. Искусство. Реставрация. Часть 1: Реставрация. Санкт-Петербург: СПбКО, 2015. С. 177.
24. International charter for the conservation and restoration of monuments and sites (the Venice charter 1964). IInd International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments, Venice. Venice: ICOMOS. 1964.
25. Ashurst J. Conservation of Ruins. London. Routledge. 2007. P. 83.
<https://doi.org/10.4324/9780080466910>
26. Quist W.J. // Heron. 2009. V. 54. № 4. P. 251.
27. Jroundi F., Schiro M., Ruiz-Agudo et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 279.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00372-3>
28. Perito B., Marvasi M., Barabesi C. et al. // J. Cult. Herit. 2014. V. 15. № 4. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.10.001>
29. Ghosh P., Mandal S., Chattopadhyay B.D. et al. // Cem. Concr. Res. 2005. V. 35. № 10. P. 1980.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.005>
30. De Muynck W., Debrouwer D., De Belie N. et al. // Cem. Concr. Res. 2008. V. 38. № 7. P. 1005.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.005>
31. Korneeva E.A., Vatin N.I., Dontsova A.E. // Mag. Civ. Eng. 2019. V. 85. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.18720/MCE.85.6>
32. Bieniawski Z.T. // J. South. Afr. Inst. Min. Metall. 1974. V. 74. № 8. P. 312.
33. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed., London: Academic press, 1982. P. 304.