

# Znaczko-Jaworski, Igor

---

## Badania doświadczalne nad starożytnymi zaprawami budowlanymi i materiałami wiążącymi

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 3/3, 377-407

---

1958

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



I. L. Znaczko-Jaworski

## BADANIA DOŚWIADCZALNE NAD STAROŻYTNYMI ZAPRAWAMI BUDOWLANYMI I MATERIAŁAMI WIĄZĄCYMI \*

Istniejące źródła pisane bardzo mało mówią o przedhistorycznym i wczesnym okresie wytwarzania cementu oraz jego poprzedników, zawierają one przy tym wiele niejasności, wypaczeń, sprzeczności i błędów. Wymagają one poważnego skorygowania i uzupełnienia przez badania doświadczalne nad historycznymi źródłami rzeczowymi. Podobna sytuacja jest charakterystyczna dla historii różnych dziedzin nauki, techniki i kultury materialnej, dlatego też konieczna jest tu stała współpraca archeologa i technologa-historyka techniki i eksperymentatora. Badanie eksperymentalne wykopalisk archeologicznych, zabytków architektury i innych tego rodzaju rzeczowych źródeł historycznych jest najbardziej niezawodnym elementem badań archeologicznych i historyczno-technologicznych oraz ma znaczenie dla nauk historycznych.

Stosowanie doświadczeń w badaniach historycznych nabiera tym większej wagi, że samo znaczenie słowa, określającego badany przedmiot, ulegało licznym nieraz zmianom. Tak na przykład w ciągu długiej drogi rozwojowej wytwarzania i stosowania cementów znaczenie słowa „cement“ zmieniało się wielokrotnie we wszystkich językach. Zmiany te zachodziły z wielu przyczyn, między innymi pod wpływem przemian społeczno-ekonomicznych w ogóle, a zmian w dziedzinie sił wytwórczych w szczególności. W ciągu naszej ery słowo „cement“ (tylko w pojęciu budowlanym) miało co najmniej

---

\* Autor artykułu napisanego specjalnie dla „Kwartalnika“ jest kandydatem nauk technicznych i starszym pracownikiem naukowym Leningradzkiego Oddziału Instytutu Historii Przyrodznawstwa i Techniki Akademii Nauk ZSRR. Artykuł tłumaczyła Helena Olszewska.



pięć różnych znaczeń. Stopniowa ewolucja znaczenia tego słowa przywiodła od początkowo zawartego w nim pojęcia rozdziału (od łac. *caedo*, *caedimentum*, *caementum* — rozdrabniać, kamień tłuczony) do pojęcia przeciwstawnego — łączenia, wiązania (cement — spoiwo, materiał wiążący).

Dlatego też, aby móc prawidłowo odczytać archaiczne źródła pisane lub mówić o cemencie z określonego okresu, należy przede wszystkim ustalić znaczenie tego słowa w danym okresie. Zadanie to jest często bardzo skomplikowane i może być rozwiązane jedynie w drodze poszukiwań lingwistycznych lub też w drodze badań doświadczalnych. Zlekceważenie tego zadania i fałszywe — nie potwierdzone przez badania eksperymentalne lub lingwistyczne interpretowanie słowa takiego jak cement — prowadzi nieraz przy studiowaniu źródeł pisanych sprzed XIX—XX stuleci do powstawania we wnioskach historyków nauki i techniki niedopuszczalnych, dezorientujących błędów. Jednakże metody doświadczalne i lingwistyczne z reguły nie są stosowane w badaniach historii nauki, techniki i kultury materialnej, korzystanie zaś z nich w poszczególnych wypadkach nosi charakter czysto sporadyczny. Prawie nie stosuje takich metod również i archeologia, która rozporządza niewyczerpanym zapasem niezwykle ciekawych znalezisk nadających się do badań doświadczalnych.

Z tego względu w obszernej i — ogólnie biorąc — konkretnej literaturze archeologicznej najrozmaitsze materiały wiążące (a czasem i zaprawy budowlane) z różnych okresów są zazwyczaj określane przez niewiele mówiące słowo „cement“. Jest jednak zupełnie oczywiste, że wykrycie właściwych cech tego „cementu“ ma niezwykle istotne znaczenie przede wszystkim dla samego archeologa. Również obszerna literatura, dotycząca historii architektury i budownictwa, zawiera znikomą jedynie ilość wiadomości o materiałach wiążących, najczęściej zaś nie wspomina o nich w ogóle, mimo iż rola materiałów budowlanych, w szczególności materiałów wiążących w rozwoju architektury i budownictwa nie ulega żadnej wątpliwości.

Zawarte w niektórych pracach skąpe wiadomości o starożytnych materiałach wiążących najczęściej oparte są na ocenie wizualnej. Poszczególne zaś badania doświadczalne starożytnych zapraw i materiałów wiążących prowadzone są bez udziału archeologów i specjalistów w dziedzinie budownictwa. Wyniki tych badań, ogłaszane w fachowej literaturze chemiczno-technologicznej, częstokroć w ogóle nie docierają do archeologów i budowniczych.

Wszechstronne badania zapraw i materiałów wiążących, stosowanych w odległych czasach, mają podwójne znaczenie. Przede wszystkim są one niezmiernie cenne dla archeologii i historii nauki i techniki, oraz nauk historycznych, gdyż pozwalają poznać skład, własności, sposoby sporządzania i stosowania tych zapraw i materiałów wiążących oraz ustalić początki i poszczególne etapy rozwojowe ich wytwarzania i stosowania, jak również drogi rozchodzenia się tradycji budowlanych i metod technologicznych. Ułatwia to restaurację i konserwację zabytków historycznych.

Niemniej istotne znaczenie mają te badania dla współczesnej teorii i praktyki produkcji i stosowania cementu. Pozwalają one wyjaśnić skomplikowane, jeszcze niezupełnie dotychczas zbadane procesy fizyko-chemiczne, jakie zachodzą w czasie długotrwałego — trwającego tysiące lat — twardnienia materiałów wiążących, a w szczególności wzajemne oddziaływanie tych materiałów i substancji wypełniaczy. Pomagają one też ustalić czynniki, sprzyjające trwałości zapraw i ich odporności na działanie powietrza. W ten sposób ułatwiają one sprecyzowanie współczesnych teoretycznych pojęć o twardnieniu i korozji materiałów wiążących. Praktyczny aspekt tych badań jest niewątpliwy. Badania zaprawy i materiałów wiążących, których twardnienie przebiegało w ciągu niezwykle długiego okresu czasu, nieosiągalnego przy badaniach nad materiałami współczesnymi, mają bezpośredni związek z najważniejszymi dla współczesnego budownictwa problemami trwałości betonowych i żelbetowych budowli oraz oszczędności cementu.

I wreszcie laboratoryjne odtworzenie (rekonstrukcja) oraz zbadanie niektórych materiałów wiążących i zapraw, jakie były używane w starożytności, mają doniosłe bezpośrednie znaczenie również dla obecnej praktyki budowlanej. Przykładem tego są fundamenty warstwowe, czyli tak zwane betony olbijskie, stosowane do wznoszenia monumentalnych budowli na słabych gruntach; zaprawy używane do budowli odpornych na działania sejsmiczne w Azji Środkowej; zaprawy w morskich budowlach hydrotechnicznych o niedoścignionej trwałości; niezwykle odporne na działanie powietrza zaprawy i tynki budowli naziemnych i inne.

W celu uzyskania maksymalnie efektywnych rezultatów, badania starożytnych zapraw i materiałów wiążących, jak też wszelkie inne badania historyczno-technologiczne muszą być prowadzone planowo i systematycznie według specjalnie opracowanej, jednolitej

metodyki<sup>1</sup> oraz przy pomocy najbardziej nowoczesnych metod badawczych. Byłoby pożądanym, aby historyk jakiegokolwiek bądź dziedziny nauki czy techniki był równocześnie specjalistą-eksperymentatorem w tej dziedzinie, aby nie tylko badał jej historię „z boku“, lecz brał również bezpośredni udział w tworzeniu tej historii na współczesnym mu etapie, wzbogacając ją własnymi odkryciami, wynalazkami i pracami naukowymi stosownie do swej specjalności. Tego rodzaju połączenie jest właściwą przesłanką należytego przeprowadzenia badań doświadczalnych oraz przekonywającej analizy i oceny uzyskanych rezultatów w szerokim rzucie historycznym, zawierającym również aspekt współczesny.

Dodatnie znaczenie stosowania metody doświadczalnej przy badaniach historycznych przejawiało się w każdym wypadku, gdy były podejmowane próby jej wprowadzenia. Tak na przykład, w drodze eksperymentalnej zostało ustalone, że w starożytnym Egipcie sprzed okresu Ptolomeuszów używano jedynie gipsowego materiału wiążącego i dzięki temu przesunięto o 2,5 tysiąca lat naprzód stosowanie wapiennych materiałów wiążących (A. Lukas)<sup>2</sup>; stwierdzono, że początek używania na terytorium Niemiec jako dodatku hydraulicznego trasy andernachskiego obok „cemianki“<sup>3</sup> datuje się nie na XVII wiek, lecz sięga początków naszej ery (K. Biehl); zapoczątkowanie wytwarzania na Rusi szkła (oraz materiałów ogniotrwałych) i potażu odniesiono do XI w., a nie — jak pierwotnie — do XV i XVII stuleci (M. A. Bezborodow); stwierdzono, że skład granulometryczny kruszywa w betonie rzymskim z I w. n.e. w Niemczech całkowicie odpowiada stosowanym obecnie wykresom dla zalecanego składu kruszywa w betonie (R. Grün). Doniosłe znaczenie posiadają również prace doświadczalne B. A. Kołczina w dziedzinie hutnictwa i obróbki metali starożytnej Rusi oraz prace P. M. Łukjanowa w dziedzinie starożytnych farb<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Jest to nieodzowny warunek dla porównania wyników prac i wniosków różnych badaczy.

<sup>2</sup> Odkrycie to stało się możliwe jedynie dzięki wzięciu pod uwagę warunków geologicznych miejscowych złóż surowców.

<sup>3</sup> „Cemianka“ — jest to tłuczona cegła, stosowana jako dodatek hydrauliczny. (Przyp. tłum.).

<sup>4</sup> A. Lucas, *Ancient Egyptian Materials and Industries*, London 1948, Third Edition.

K. Biehl, *Beiträge zur Kenntnis alter Römer-Mörtel*, „Tonindustrie Zeitung“ 1927, nr 10, s. 139—143; 1928, nr 9, s. 346—348; 1929, nr 22, s. 449—457. Również wcześniejsze źródła niemieckie (z końca XIX — początku XX stuleci).



Tę efektywną metodę badawczą należałoby stosować jak najszerszej i najbardziej systematycznie, koordynując równocześnie metodykę i plany prac poszczególnych instytucji i badaczy. Wydaje się, że byłoby na czasie stworzenie centralnego ośrodka doświadczalnego w dziedzinie technologii historycznej i historii nauki i techniki. Sprzyjałoby to realizacji wielkiego i doniosłego zadania, jakim jest poznanie przeszłości dla udoskonalenia teraźniejszości i dla dobra przyszłości.

*Niektóre wyniki badań doświadczalnych nad zaprawami budowlanymi i materiałami wiążącymi z Olbii*

Instytut nasz przy współpracy kandydatów nauk docenta J. G. Bielika (Charkowski Instytut Politechniczny) i starszego pracownika naukowego W. T. Illiminskiej (Wszzechzwiązkowy Instytut Naukowo-Badawczy Materiałów Ściernych i Szlifowania) prowadzi pod kierunkiem autora niniejszego artykułu kompleksowe badania chemiczne, petrograficzno-mineralogiczne i fizyczno-mechaniczne starożytnych zapraw i materiałów wiążących z różnych części Związku Radzieckiego według specjalnie opracowanej w tym celu metodyki. Prace te prowadzone są w ścisłym kontakcie z Leningradzkim Oddziałem Instytutu Historii Kultury Materialnej (LOIHKM) Akademii Nauk ZSRR oraz innymi zainteresowanymi instytucjami, które pomagają w wyborze dokładnie datowanych próbek dawnych zapraw.

Prace doświadczalne rozpoczęto od badań zapraw z okresu V w. p.n.e. — pierwsze wieki n.e., pochodzących ze starożytnej kolonii greckiej — miasta Olbia, na której miejscu znajduje się obecnie rezerwat zabytków historycznych Akademii Nauk USRR. Próbkę zostały wyselekcjonowane podczas prac wykopaliskowych prowadzonych przez olbijską ekspedycję Zespołu archeologii antycznej LOIHKM (E. I. Lewi, A. N. Karasiew). Charakteryzują one jedną z najstarszych tradycji budownictwa i technologii materiałów budowlanych północno-zachodniego przybrzeża Morza Czarnego. Zbadano sześć próbek zapraw różnych budowli, które znajdowały się na

M. A. Bezborodow, *Stieklodielije w drewniej Rusi*, Izd. AN BSRR, Mińsk 1956.

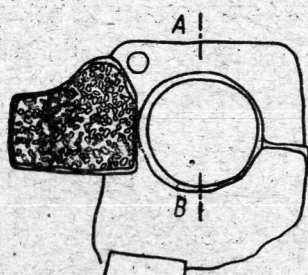
R. Grün, *Zusammensetzung und Beständigkeit von 1850 Jahre altem Beton*, „Angewandte Chemie“ 1935, nr 7, s. 124—127.

B. A. Kołczin, *Czarna metalurgia i metaloobrobka w drewniej Rusi*, „Materiały i issledowania po archeologii SSSR“ nr 32, Izd. AN ZSRR 1953.

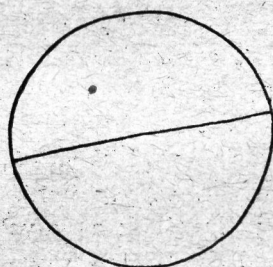
P. M. Łukjanow, *Istoria chemiczeskich promysłów i chemiczeskoj promyszlennosti Rossii t. IV. Istoria proizwodstwa krasok.*, Izd. AN SSSR, 1955.

terenie obecnego osiedla Kozyrki (w odległości 10 km na północ od Olbii, próbka nr 1), oraz na ogrodzonej, poświęconej części olbjskiej agory (próbki nr 2—6).

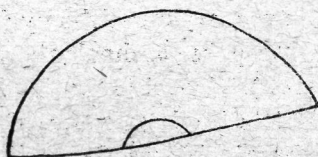
plan górnej części zbiornika



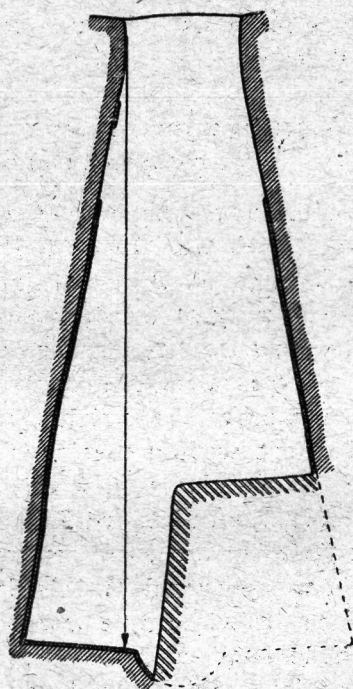
plan na głębokości 6 m



plan odsłoniętej części zbiornika



A-B



Rys. 1. Wielki zbiornik na agorze olbjskiej

Próbka nr 1 (nr laboratoryjny 296). Tynk wewnętrzny budynku, przypuszczalnie dziecięcego kolumberium, z pierwszych wieków n.e.

Próbka nr 2 (nr labor. 295, 295a). Zaprawa typu betonowego podstawy ołtarza do składania ofiar, z V w. p.n.e.

Próbka nr 3 (nr labor. 324, 324a, 325, 325a). Zaprawa korpusu i wewnętrznej uszczelniającej wyprawy olbrzymiego zbiornika z IV w. p.n.e., który jest



wpuszczony w grunt macierzysty, a w środkowej części dna posiada odstojnik (rys. 1). Średnica górnej i dolnej części zbiornika wynosi 1,5 i 4 m, zachowana głębokość sięga 8 m. Początkowo zbiornik ten był przeznaczony do przechowywania wody, w późniejszym okresie wrzucano doń przedmioty kultu (terakoty, formy, bukrania).

Próbka nr 4 (nr labor. 368). Wewnętrzny malowany tynk ściany kamiennej gmachu publicznego lub świątyni z V w. p.n.e.

Próbka nr 5 (nr labor. 369). Wewnętrzny malowany tynk ściany z cegły niewypalanej budynku o tym samym przeznaczeniu z IV w. p.n.e.

Próbka nr 6 (nr labor. 370, 370a). Zewnętrzny malowany tynk ściany z cegły niewypalanej budynku o tym samym przeznaczeniu i z tegoż okresu.

Trzy ostatnie próbki zostały znalezione w dolnej części zbiornika, dokąd dostały się przy końcu III w. p.n.e.

Metodyka badań stwardniałej (ściśle mówiąc twardniejącej) starożytnej zaprawy budowlanej stanowi przedmiot odrębnych rozważań. W tym miejscu należy jedynie podkreślić pewne zasadnicze tezy. Ze względu na brak ogólnie przyjętej i szczegółowo opracowanej metodyki badań starożytnych zapraw oraz ze względu na to, że zadanie jest bardzo skomplikowane, problem ten staje się bardzo poważny. Stwardniała zaprawa starożytna biorąc ogólnie stanowi złożony, wieloskładnikowy układ, w skład którego wchodzi: a) jeszcze nie całkiem uległe reakcjom chemicznym materiały wyjściowe zaprawy, to jest wapno, aktywne dodatki hydrauliczne (pucolanowe), różne tak zwane obojętne wypełniacze, b) nowe związki utworzone w czasie twardnienia zaprawy, tj. produkty długotrwałych (trwających setki i tysiące lat) procesów fizyko-chemicznych wynikających ze wzajemnego oddziaływania materiałów wyjściowych i wody zarobowej oraz atmosferycznego dwutlenku węgla.

W skład nowoutworzonych związków wchodzi przy tym zarówno produkty twardnienia zaprawy z wcześniejszego, początkowego jej stadium, jak też produkty będące wynikiem kolejnego, wzajemnego oddziaływania nowotworzących się związków i dwutlenku węgla w późniejszym stadium twardnienia zaprawy. Ilości względne lub stosunek materiałów wyjściowych i nowoutworzonych związków w stwardniałej zaprawie określone są czasem twardnienia zaprawy, lecz zależą również od własności materiałów wyjściowych, sposobu ich przygotowania oraz warunków pracy zaprawy.

Złożoność, różnorodność i nierównomierność składu zapraw budowlanych, powstałe z czasem zmiany w ich stanie fizyko-chemicznym oraz wpływ nie dających się zawczasu uwzględnić warunków surowcowych i produkcyjnych wykluczają wszelką możliwość jedno-

znacznej, porównawczej oceny zapraw starożytnych, opartej na zastosowaniu jakiegokolwiek jednej z metod badawczych.

Wchodzące w ogólny skład zaprawy tlenki wnoszone są do niej przez każdy z poszczególnych materiałów wyjściowych, będących składnikami mieszanki zaprawy (betonu). Dlatego też na podstawie ogólnej analizy chemicznej próbki stwardniałej zaprawy nie można ściśle określić ani materiałów wyjściowych, ani ich stosunku w zaprawie i mieszance. Ogólny skład chemiczny zaprawy oraz (uwzględniając straty w czasie prażenia) zestawu wyjściowego może być jednak użyteczny dla wyjaśnienia wyników badania zaprawy pod mikroskopem.

Ustalenie składu i określenie wyjściowego materiału wiążącego dokonuje się na podstawie analizy chemicznej wiążących (wapiennych, wapienno-pucolanowych itd.) składników stwardniałej zaprawy po oddzieleniu ich od wypełniaczy. Niezmiernie istotne znaczenie ma sposób przygotowania próbki dla dokonania tej analizy oraz dla zbadania wypełniaczy. Pełną analizę chemiczną uzupełnia się przez specjalne oznaczenia. Niekiedy przeprowadza się ęcałkowitą lub częściową analizę pozostałości nierozpuszczalnych, jakie powstały w czasie analizy oraz niektórych frakcji wypełniaczy.

Analiza chemiczna zaprawy i jej składników wiążących, która w gruncie rzeczy<sup>5</sup> daje te same wyniki w każdym stadium twardnienia zaprawy zarobionej wodą, w żadnej mierze nie odzwierciedla całej różnorodności procesów zachodzących w twardniejącej zaprawie. Poznanie tych procesów oraz uwarunkowanych przez nie nowo utworzonych związków, jak też wyjaśnienie istotnych cech wypełniaczy wyjściowych oraz dodatków hydraulicznych, określenie zaprawy z punktu widzenia dynamiki jej twardnienia — stanowi zadanie badań petrograficzno-mineralogicznych. Stosunek między materiałem wiążącym, wypełniaczami i domieszkami w badanej zaprawie (oraz mieszance wyjściowej), który nie zawsze może być dokładnie określony przy pomocy analizy chemicznej, ustala się w drodze badań petrograficznych z dokładnością wystarczającą dla celów praktycznych. Przy pomocy mikroskopu bada się w cienkich szlifach i preparatach imersyjnych wycinki próbki zaprawy, składników wiążących i ich pozostałości nierozpuszczalnej oraz granulometrycznych frakcji wypełniaczy. Obie metody badań — chemiczną i mikroskopową — stosuje się w ścisłym powiązaniu ze sobą, gdyż wzajemnie się one uzupełniają i służą do ustalenia charakterystyki

<sup>5</sup> Pomijając zmienną wielkość strat przy prażeniu.

Tablica 1

Skład chemiczny stwardniałego materiału wiążącego (wapna) zapraw olbijkich\*) oraz zawartość pozostałości nierozpuszczalnej ich stwardniałego składnika wiążącego (wapienno-pucolanowego \*\*)

Nr labo.	Próbka Nazwa	Straty przy wyzarzeniu		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Suma	Pozostałość nierozpuszcz. prazeenie w temp. 850°
		500°	900°								
296	1 Tynk wewnętrzny kolumbarium	4,43	41,20	0,54	0,69	0,19	50,99	0,51	1,43	99,98	7,78
295	2 Podstawa oktarza do składania ofiar	4,74	41,02	0,36	0,72	0,27	50,56	1,63	0,69	99,99	15,66
295a	2 To samo, duże wtrącenia	2,86	42,28	0,37	0,62	0,39	51,86	1,31	0,29	99,98	19,52
324	3 Wyprawa wewnętrzna zbiernika	26,02	20,62	1,26	9,59	3,51	34,25	3,83	0,94	100,02	76,33
325	3 Zasadnicza środkowa warstwa korpusu zbiornika	4,28	40,37	0,53	1,45	0,53	51,66	0,73	0,48	100,03	19,72
368	4 Tynk wewnętrzny ściany kamiennej	4,09	41,53	0,57	0,82	0,46	51,38	1,00	0,31	100,13	22,61
369	5 Tynk wewnętrzny ściany z cegły niewypalanej	3,54	41,83	0,72	1,17	0,50	51,02	0,73	0,44	99,95	40,91
370	6 Tynk zewnętrzny ściany z cegły niewypalanej	2,26	41,32	0,39	0,44	0,32	52,51	1,85	0,91	100,00	38,48

\*) Stosunek procentowy do suchego materiału rozpuszczalnych w 5% HCl składników próbki.

\*\*) Stosunek procentowy do suchego materiału przygotowanej próbki oddzielonej od wylepniaczy.



stwardniałej zaprawy, jej zestawu wyjściowego oraz wchodzących w ich skład surowcowych składników wyjściowych.

Interesujące jest również poznanie własności fizyczno-mechanicznych starożytnych zapraw. Porównanie tych własności z własnościami współczesnych zapraw może być użyteczne dla wykorzystania dawnych doświadczeń dla udoskonalenia obecnej praktyki produkcyjnej.

Przy porównawczej ocenie pobieranych z budowli zapraw starożytnych pod względem ich wytrzymałości na ściskanie należy uwzględnić następującą okoliczność. Różne warunki pracy tych zapraw (w szczególności grubość spoiny, korpusu lub wyprawy) oraz ich stan (zakonserwowanie się, trwałość lub kruchość) wykluczają możliwość wykonania sześcianów o jednakowych rozmiarach. Z tego powodu, jak też ze względu na różny stopień naruszenia struktury materiału w czasie przygotowania próbek z zapraw o różnej wytrzymałości, próby te w znacznej mierze noszą charakter umowny.

Duże znaczenie mogą tu zapewne mieć najnowsze, ultradźwiękowe metody określenia własności materiałów, w tej liczbie również ich wytrzymałości, na podstawie dynamicznego modułu sprężystości. Badania te nie wymagają sporządzania specjalnych próbek, nie powodują niszczenia badanego materiału i mogą być dokonywane w warunkach terenowych, bezpośrednio na elementach budowli. Jako kryterium dla oceny wytrzymałości służy w tym wypadku szybkość rozchodzenia się w materiale dźwięku, ściśle związana z jego własnościami.

Wszystkie próbki zapraw były poddane analizie chemicznej, badaniom makroskopowym, mikroskopowym oraz próbom fizycznym. W tych wypadkach, gdy pozwoliły na to wymiary i stan próbek wyjściowych, sporządzono z nich specjalne próbki, które poddane były próbom fizyczno-mechanicznym, między innymi próbom wytrzymałości na ściskanie.

Tego rodzaju kompleks badań należy uważać za minimalny i w miarę możliwości trzeba go uzupełniać przez badania rentgeno-strukturalne, elektronowo-mikroskopowe, spektralne, różniczkowe, termiczne i inne współczesne sposoby badawcze.

Niezawodność metodyki, jaka była zastosowana do danych badań, oraz wiarygodność opartych na niej wniosków zostały sprawdzone w czasie prowadzonych równoległe badań odpowiednich materiałów, których charakterystyka była znana zawczasu, a mianowicie współczesnego cementu romańskiego produkowanego przez wy-

twórnicy w miejscowości Słoka na Łotwie w 1956 roku oraz pierwszego rosyjskiego sztucznego cementu romańskiego E. G. Czelijewa z 1825 r., który został opisany przez samego wynalazcę.

### Charakterystyka chemiczna zapraw olbijskich

Skład chemiczny stwardniałego materiału wiążącego (wapna uwęglonego i wapienia wyjściowego) zapraw oraz zawartość pozostałości nierozpuszczalnej w stwardniałym wiążącym (wapienno-pucolanowym) składniku zaprawy podane są w tablicy 1. Chemiczny skład wyjściowego materiału wiążącego (wapna palonego) zapraw, obliczony według danych z tablicy 1, jest przedstawiony w tablicy 2. Takie same dane znajdują się w obydwu tablicach również dla dużych wtrąceń (wypełniaczy) zaprawy nr 2 podstawy ołtarza. Bardzo zbliżony, praktycznie biorąc zbieżny, skład materiału wiążącego tej zaprawy i jej wypełniacza wskazuje na to, że ten ostatni jest węglanem oraz że starożytni budowniczowie olbijscy użyli tego samego wapienia jako surowca dla wypału wapna i jako wypełniacza.

Oceniając według współczesnej klasyfikacji skał wapienno-gliniasto-magnezjowych wapienie wyjściowe jako surowiec do produkcji materiałów wiążących, dochodzimy do następujących wniosków. We wszystkich wypadkach, z wyjątkiem uszczelniającej wyprawy zbiornika, do przygotowania wapna użyto wapienie, zawierające nieznaczną domieszkę gipsu, węglanu magnezowego i substancji gliniastej. Zawartość CaO w stwardniałym materiale wiążącym odpowiada w tym wypadku ilości  $\text{SO}_3$  i  $\text{CO}_2$  (straty przy wyżarzeniu przy  $900^\circ$ ) potrzebnych dla wytworzenia się siarczanu i węglanu wapnia; jedynie nieznaczny nadmiar  $\text{CO}_2$  pozostaje dla innych związków. Natomiast materiał wiążący wyprawy wnętrza zbiornika sporządzono z magnezjowo-wapnistego margla, zawierającego niewielką domieszkę gipsu. W tym stwardniałym spoiwie po związaniu się CaO z  $\text{SO}_3$  i  $\text{CO}_2$  pozostaje znaczna ilość tlenku wapnia, która jest dostateczna dla związania całego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i większej części  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ferryt i glinian wapniowy przy bardzo niewielkiej ilości pozostałych  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w postaci kaolinitu i wolnej krzemionki.

Dla określenia rodzajów wapna wyjściowego pod względem ich składu chemicznego sklasyfikowano je według modułu hydraulicznego, czyli modułu zasadowości  $\text{MH} = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 \div \% \text{R}_2\text{O}_3}$  oraz według modułu wapienno-magnezowego  $\text{MW-M} = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{MgO}}$ , zaś pod



względem postaci i gatunku zaliczono je według zawartości MgO i (MgO + CaO) w substancji wypalanej, zgodnie z radziecką normą dla budowlanego wapna powietrznego GOST 1174—51. Stosownie do tych danych zostało ustalone, że w czterech z pięciu zapraw budowlanych przeznaczonych do pracy na otwartym powietrzu (nr nr 1, 2, 4, 6) było użyte wapno tłuste małowapniowe pierwszego gatunku. Jedną z tych zapraw (nr 5) sporządzono z wapna chudego (pośredniego między tłustym i hydraulicznym) małowapniowego powietrznego pierwszego gatunku.

Tablica 2

Skład chemiczny wyjściowego materiału wiążącego (wapna) zapraw olbijskich (Stosunek procentowy do prażonego materiału rozpuszczalnego w 5% HCl składnika próbki)

Nr labor.	Próbka		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Suma
	Nr	Nazwa							
296	1	Tynk wewnętrzny kolumbarium	0,99	1,27	0,35	93,78	0,94	2,63	99,96
295	2	Podstawa ołtarza do składania ofiar	0,66	1,32	0,50	93,21	3,00	1,27	99,96
295a	2	To samo, duże wtrącenia	0,37	1,13	0,71	94,53	2,39	0,53	99,96
324	3	Wyprawa wewnętrzna zbiornika	2,36	17,97	6,58	64,18	7,18	1,76	100,03
325	3	Zasadnicza środkowa warstwa korpusu zbiornika	0,95	2,62	0,95	93,35	1,32	0,87	100,06
368	4	Tynk wewnętrzny ściany kamienej	1,05	1,51	0,84	94,38	1,83	0,57	100,18
369	5	Tynk wewnętrzny ściany z cegły niewypalanej	1,32	2,14	0,91	93,39	1,35	0,80	99,91
370	6	Tynk zewnętrzny ściany z cegły niewypalanej	0,69	0,78	0,57	93,07	3,28	1,61	100,00

Co się zaś tyczy podziemnego zbiornika, który początkowo miał służyć do przechowywania wody (próbka nr 3), to stwierdzono, że zaprawa głównej środkowej warstwy jego korpusu była zrobiona z wapna chudego małowapnego powietrznego pierwszego gatunku. Natomiast skład materiału wiążącego wyprawy zbiornika od strony wewnętrznej, stykającej się z wodą, odpowiada cechom wapna magnezowego silnie hydraulicznego. Potwierdza to zarówno największa, wyraźnie występująca zawartość tlenku magnezu w nierozpuszczalnej pozostałości wiążącego składnika zaprawy<sup>6</sup> wewnętrznej wyprawy (oraz w mniejszym stopniu zaprawy głównego korpusu) zbiornika, jak również zawartość półtoratlenków, charakterystycznych dla części gliniastej, która nadaje wapnu własności hydrauliczne (tabl. 3).

Tablica 3

Skład chemiczny pozostałości nierozpuszczalnej stwardniałych składników wiążących poszczególnych zapraw olbijskich (w %)

Nr labor.	Próbka		Zawartość pozost. nierozp. w skład. wiążąc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	Suma
	Nr	Nazwa										
324a	3	Wyprawa wewnętrzna zbiornika	76,33	82,36	8,91	1,41	2,36	1,00	1,16	0,55	2,61	100,36
325a	3	Zasadnicza środkowa warstwa korpusu zbiornika	19,72	82,63	6,67	0,38	0,57	0,60	0,55	0,55	7,30	99,25
370a	6	Tynk zewnętrzny ściany z cegły niewypalanej	38,48	93,51	1,80	0,21	0,46	0,81	0,24	0,41	2,21	99,65

<sup>6</sup> W takiej pozostałości mogą znajdować się pozostałe przy oddzieleniu wypełniaczy drobne ziarna piasku, nie przyswojona podczas wypału surowca jego część gliniasta oraz nie związane podczas twardnienia zaprawy dodatki hydrauliczne. W znacznym stopniu pozostają tu alkalia.

Na podstawie prób jakościowych wiążącego (wapienno-pucolanowego) składnika zapraw budowlanych za pomocą spirytusowego roztworu fenolftaleiny oraz uwzględniając straty w czasie jego prażenia (w temperaturze 500°) ustalono, że we wszystkich zaprawach nie ma wolnego, nie związanego wodorotlenku wapnia i że zachowały się w nich (z wyjątkiem wewnętrznej wyprawy zbiornika) nieuwęglone uwodnione krzemiany i gliniany wapniowe.

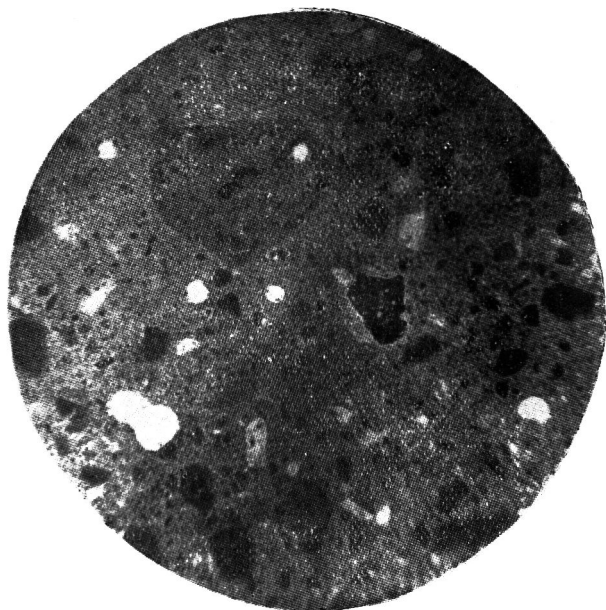
### *Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna zapraw olbijskich*

Próbka nr 1. Tynk kolumbarium, odmiana zbita.

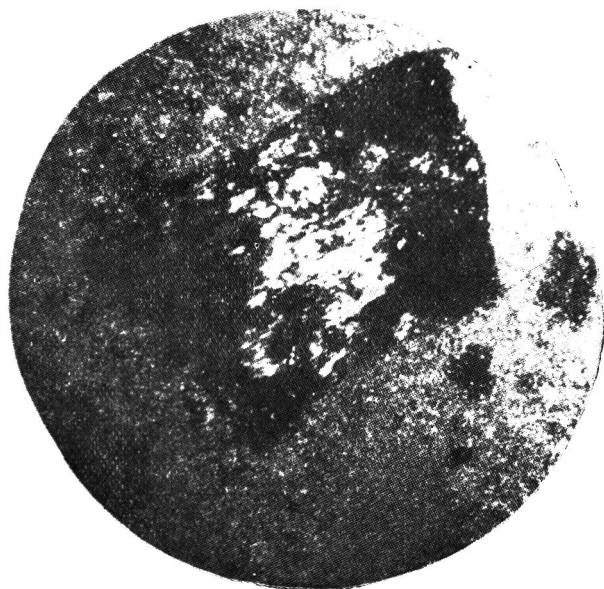
Jest to spoista, jasnoszara o żółtawym odcieniu, drobnoziarnista masa węglanowa posiadająca liczne, żółtaworóżowej barwy, kanciąsto-okrągłe ziarna sproszkowanej „cemianki“ ze słabo palonej, zlepką zapiaszczonej gliny. Wielkość ziaren wynosi od ułamków mm do 1 mm, rzadziej dochodzi do 2 mm. Na przełomie widoczne są pęknięcia, które powstały podczas wysychania, oraz drobne, łączące się pory.

W szlifach dostrzega się strukturę pelitomorficzną, gdzieśgdzie porfirowatą (rys. 2), w zasadniczej zaś drobnoziarnistej masie węglanowej występują wtrącenia ziaren wypełniaczy — „cemianki“ kwarcu, skaleni, chalcedonu oraz odłamki muszli makrofauny i wapienia oolitowego (rys. 2—6). Ziarna „cemianki“, szczególnie zaś wyraźnie ziarna kwarcu i skaleni otoczone są obwódkami często o budowie strefowej (rys. 3—4). Należy przy tym zaznaczyć, że ziarna, które wewnątrz są niezmienione, w swej zewnętrznej części wykazują zmniejszenie dwójłomności i częstokroć stają się izotropowymi ze współczynnikami załamania  $n = 1,42 - 1,46$ , podobnie jak u opalu. Na styku zewnętrznej części ziarna wypełniacza z masą węglanową daje się zauważyć słabo polaryzująca obwódka o budowie drobno-agregatowej, ze współczynnikami załamania światła jak u chalcedonu. Tego rodzaju aureola chalcedonowa jest szczególnie dostrzegalna wokół ziaren „cemianki“ (rys. 5).

Budowa strefowa zewnętrznej części ziaren wypełniaczy jest uwarunkowana nowoutworzonymi związkami, będącymi produktem wzajemnego oddziaływania wodorotlenku wapnia i substancji

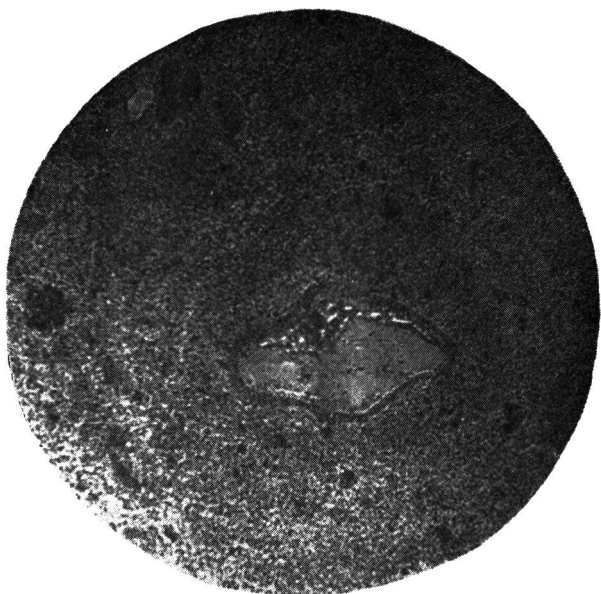


Rys. 2. Tynk kolumbarium. Szare — zasadnicza, drobnoziarnista masa kalcytu. Białe, owalno-okragłe są to pory; ciemnoszare i ciemne — „cemianka“  $\times 22$ . Bez analizatora

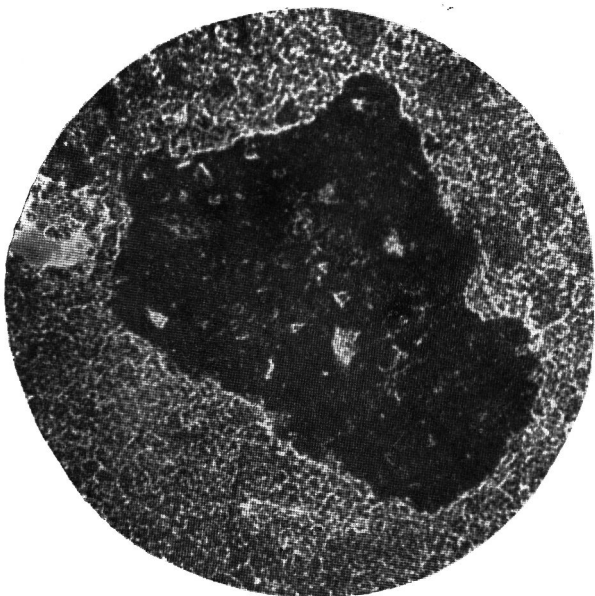


Rys. 3. Kolumbarium. Ziarno kwarcu w masie kalcytowej z zewnętrznymi obwódkami nowo utworzonych związków.  $\times 125$ . Bez analizatora.





Rys. 4. Kolumbarium. Odłamek „cemianki“ w zasadniczej masie z wtrąceniami drobnoziarnistego kwarcu wewnątrz (białe).  $\times 135$ . Bez analizatora.



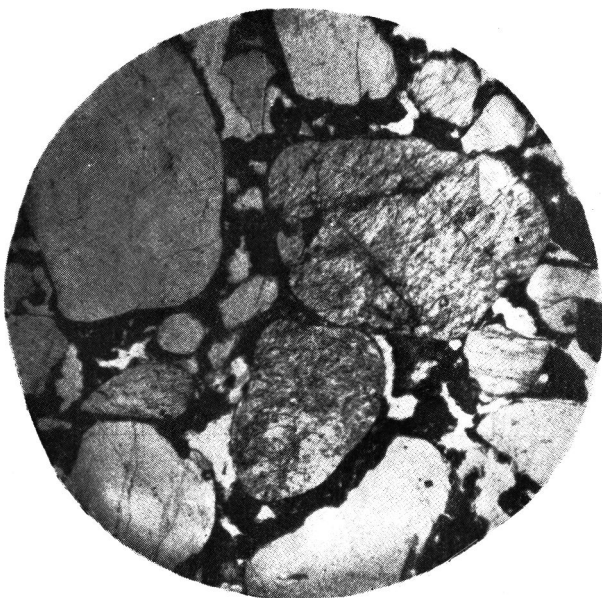
Rys. 5. Zaprawa korpusu zbiornika. Ciemne — zasadnicza drobnoziarnista masa kalcytu. Szare kreskowane — skaień, białe — kwarc  $\times 15$ . Bez analizatora.



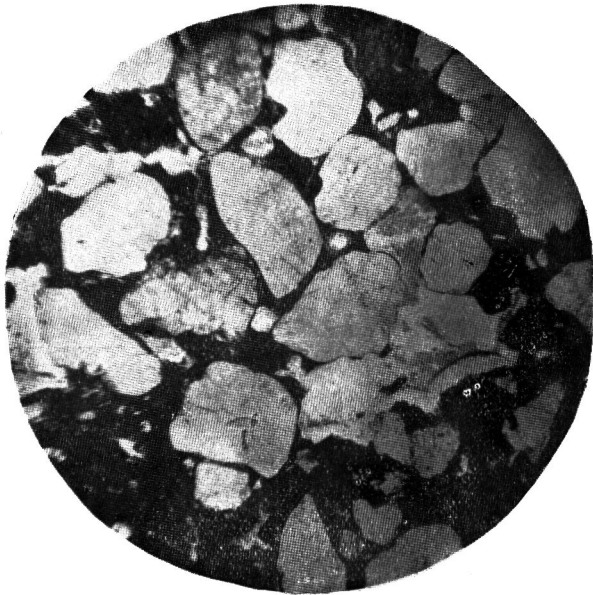




Rys. 6. Korpus zbiornika. Struktura psammitowa równomiernie ziarnista. Wypełniacz skaleniowo-kwarcowy.  $\times 15$ . Bez analizatora.



Rys. 7. Tynk wewnętrzny ściany kamiennej. Struktura psammitowa nierównomiernie ziarnista. Wypełniacz mieszany skaleniowo-wapienno-kwarcowy.  $\times 15$ . Bez analizatora



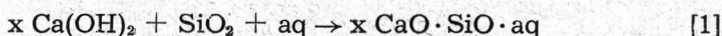
Rys. 8. Korpus zbiornika. Struktura psamitowa równomiernie ziarnista. Wypełniacz skaleniowo-kwarcowy.  $\times 15$ . Bez analizatora.



Rys. 9. Tynk wewnętrzny ściany kamiennej. Struktura psamitowa nierównomiernie ziarnista. Wypełniacz mieszany skaleniowo-wapienno-kwarcowy.  $\times 15$ . Bez analizatora



wypełniaczy<sup>7</sup> oraz stopniowego ich uwęglania. Przy tym, na przykład w wypadku kwarcu, powstaje prawdopodobnie uwodniony krzemian wapnia:

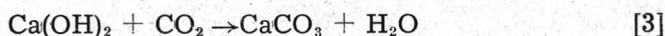


Ze skaleniami potasowymi i kwaśnymi plagioklazami powstają zapewne nowe związki typu ceolitów, na przykład typu erynitu o składzie  $(\text{KN})_2 \text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , filipsytu o składzie  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  oraz inne.

W wypadku obecności „cemianki“<sup>8</sup> tworzą się zarówno uwodnione krzemiany, jak też gliny wapnia.

W drodze badań petrograficznych i rentgenologicznych zostało ustalone, że wypełniacze kalcytowe i dolomitowe również nie są całkowicie obojętnymi składnikami zaprawy<sup>9</sup>. Przy całkowicie niewątpliwym istnieniu zmian w miejscu styku materiału wiążącego i wypełniacza charakter procesów, które wywołują te zmiany nie jest jeszcze zupełnie jasny. Przypuszczalnie nawet w najprostszym wypadku wzajemnego oddziaływania  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{SiO}_2$  w wypełniaczu proces ten nie polega na bezpośrednim rozpuszczaniu krzemionki przez wodorotlenek wapnia. Być może, że zachodzą tu i odgrywają pewną rolę procesy dyfuzyjne.

W ciągu dalszej pracy zaprawy budowlanej zarówno nowoutworzone związki, jak i pozostały wolny wodorotlenek wapnia ulegają uwęglaniu pod wpływem atmosferycznego dwutlenku węgla:



Wytworzona według wzoru (2) bezpostaciowa krzemionka uwodniona, podobna do żelu substancja izotropowa o współczynniku załamania światła w danym wypadku takim samym jak u opalu,

<sup>7</sup> Również dodatku hydraulicznego i nie przyswojonej w czasie wypału gliniastej części wapna, sporządzonego z wapienia zanieczyszczonego domieszkami ilastymi.

<sup>8</sup> Wypełniacz o wyraźnych cechach dodatku hydraulicznego, które szybko występują po drobnym sproszkowaniu.

<sup>9</sup> W. N. Jung, *Osnovy technologii wiażuszczich wieszczestw*, „Promstrojizdat“, 1951, s. 24.

J. F a r r e n, *Contribution mineralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés*, „Revue des Matériaux de Construction“ (Ed. C.) 1956, nr 490—491, s. 155—172, nr 492, s. 191—209.

odwadniając się stopniowo zamienia się w chalcedon, otaczający ziarna wypełniacza.

Bezpośredni związek z powyższym ma fakt następujący. Po tym jak odłamki próbki zostały poddane działaniu 5% kwasu solnego i pozostawały w naczynku wagowym do momentu wrzenia (w ciągu doby przy równoczesnym podtrzymywaniu stężenia kwasu), pierwotny ich kształt nie zmienił się, częściowo zachowała się również wytrzymałość próbki. Świadczy to, że o wytrzymałości zaprawy, która twardnieje w ciągu dłuższego okresu czasu, decyduje zapewne nie tylko krystalizujący się i rozpuszczalny w kwasie solnym wodorotlenek wapnia twardniejącej zaprawy, węglan wapnia i uwodniony krzemian wapnia, lecz również bezpostaciowa, uwodniona krzemionka, nierozpuszczalna w kwasie. Skojarzenie wszystkich (prócz  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) wymienionych nowoutworzonych związków uwarunkowało wysoką w danym wypadku wytrzymałość próbki nr 1 (wynoszącą 76,3—82,7 kg/cm<sup>2</sup>). Zachowanie wytrzymałości próbki po poddaniu jej działaniu kwasu solnego należy prawdopodobnie przypisać żelowi kwasu krzemowego<sup>10</sup>. Podobna funkcja wytrzymałościowo-strukturalna jest właściwa krzemionce uwodnionej również w procesach zachodzących w warunkach naturalnych.

Ziarna kwarcu i skaleni, znajdujące się w nierozpuszczalnej pozostałości próbki, na swej zewnętrznej stronie również noszą ślady korozji, przy czym te części ziarna, które przylegają do miejsc skorodowanych, są zazwyczaj izotropowe. Bezpośrednie rozpuszczenie substancji tych ziarn przez wodorotlenek wapnia poprzedzane jest zapewne przechodzeniem substancji krystalicznej w stan bezpostaciowy.

Stwardniała zaprawa próbki nr 1 składa się z substancji wiążącej — głównie drobnoziarnistego węglanu wapnia — oraz wypełniaczy. Te ostatnie zawierają około 67—83% „ciemianki“ o ziarnach wielkości 0,5—0,2 mm, rzadko do 1 mm, 17—27% kwarcowo-skaleninowego składnika o ziarnach 0,1—0,2 mm oraz 7—10% odłamków i połówek muszli makrofauny (wypełniacz węglanowy). Ustalony mikroskopowo w szlifach stosunek składnika wiążącego do wypełniaczy stwardniałej zaprawy pozwala określić przybliżony skład objętościowy zaprawy wyjściowej, który wynosi 1 : 0,4 (ciasto wapienne : wypełniacze).

<sup>10</sup> Jak zaznacza się dalej, wydzielanie kwasu krzemowego z uwodnionego krzemianu może mieć w określonych warunkach ujemny wpływ na wytrzymałość twardniejącej zaprawy.



Próbka nr 1. Tynk kolumbarium, odmiana spulchniona, lekka.

Próbka składa się z równomiernie drobnoziarnistej masy węglanowej z nielicznymi wtrąceniami „cemiarki“ i wyraźnie odcisniętymi śladami rurkowej, cienkościennej flory trawiastej, która przypuszczalnie została wprowadzona do masy wapiennej jako lepiszcze, podobnie jak cienka słoma w samanie. Materiał organiczny został prawie całkowicie zastąpiony przez spulchniony dyspersyjny węglan w pseudomorfozach po szczątkach roślinnych. Szczątkowa, niezupełnie przekształcona roślinność jest bardzo cienka o wyraźnie ukształtowanej strukturze i przypomina osłonkę kaczanu kukurydzy (papierus ?). Skład wyjściowy zaprawy rzędu 1 : 0,1.

Próbka nr 2. Zaprawa korpusu podstawy ołtarza do składania ofiar.

Wiążący składnik zaprawy (nr labor. 295) jest materiałem węglanowym. Jego nierozpuszczalna pozostałość — szara, spulchniona masa skaleniowo-kwarcowo-gliniasta — jest nierozpuszczalną domieszką wapienia wyjściowego, jakiego był używany do wypału wapna.

Gruby wypełniacz o ziarnach wielkości ponad 5 mm (nr labor. 295a) składa się z podłużnych, otoczonych odłamków wapienia muszlowego oraz częściowo przekształconego wapienia pochodzenia organicznego, zabarwionego przez wodorotlenki żelaza (limonit) na kolor żółtawy, dochodzący do pomarańczowego. Spotykane również czerwone w przełomie otoczaki są produktem niepełnego wypału wapienia wzbogaconego przez wodorotlenki żelaza, które w czasie wypalania zamieniły się w hematyt. Cechy mineralogiczne i pochodzenie nierozpuszczalnej pozostałości zaprawy są takie same jak u pozostałego składnika wiążącego zaprawy. Drobniejsze wypełniacze o ziarnach wielkości 1—5 mm i 0,1—1 mm stanowią sproszkowaną część tego samego materiału.

Jako surowiec do sporządzenia wapna służyły te same wapienie z okresu trzeciorzędu, których rozpad wywołał powstanie żwirowo-otoczakowego materiału, gromadzącego się w przybrzeżnej strefie limaniu Bohu i używanego jako wypełniacze. Źródłem dla tworzenia się tego materiału stały się zanieczyszczone przez piaszczysto-gliniaste składniki pokłady wapieni trzeciorzędowych sarmatu, pontu, meotisu i innych warstw, których złoża znajdują się w rejonie dolnej części Bohu i jego limanu i które ulegały rozpadowi w warunkach strefy przybrzeżnej. Jest to zjawisko zupełnie powszechne dla wapieni trzeciorzędowych na obszarach położonych nad Morzem Czarnym.



Musze — wypełniacze występują w postaci połówek i odłamków małżowin różnych skorupiaków — sercówek, wąsonogich, rzadziej brzuchonogich, będących nieodłącznym składnikiem piaszczysto-otczalkowego, morskiego materiału przybrzeżnego. Czerwona skorupka, która częściowo zachowała się na powierzchni podstawy ołtarza, zawiera pigment żelazisty. Skład tego pigmentu jest właściwy dla barwników naturalnych typu czerwieni żelazowej.

Stwardniała zaprawa (beton) próbki nr 2 składa się więc w ten sposób z wiążącego składnika węglanowego, będącego produktem twerdnienia wapna wyjściowego, oraz również węglanowych wypełniaczy, które sklasyfikowano według frakcji: ponad 5 mm — 40%, 1—5 mm 32%, 0,1—1 mm — 25% oraz musze — 3%. Przybliżony skład zaprawy wyjściowej wynosi 1 : 3.

Próbka nr 3. Zaprawy zbiornika.

Trzywarstwowa próbka składa się z dwuwarstwowego elementu korpusu zbiornika i przylegającego doń kawałka gruntu macierzystego.

Pierwsza, wewnętrzna warstwa (nr labor. 324) — jest to drobnoziarnista wyprawa o grubości 3—4 mm, zapewniająca zasadniczej gruboziarnistej warstwie korpusu zbiornika bardziej spoistą, gładką powierzchnię, mniej przepuszczającą wodę. Jasnoszara, o odcieniu słomy, wapienno-piaszczysto-gliniasta masa wyprawy z występującymi gdzieś luskami miki łatwo rozsypuje się w palcach. Po poddaniu jej działaniu 5% kwasu solnego traci ona spoistość i pierwotny kształt. W wyprawie przeważa kwarc, którego ziarna są otoczone obwódką ze słabą dwójłomnością, powierzchnie zaś ulegają przechodzeniu w stan bezpostaciowy. Ziarna są częstokroć złączone przez żel kwasu krzemowego, który wydzielił się w wyniku zakończonego uwęglania uwodnionego krzemianu wapnia. Dość licznie występują również ziarna skaleni, rzadziej resztki ciał organicznych, na przykład twarde szkielety gąbek. Pozostałość nierozpuszczalna (nr labor. 324a) wyprawy wewnętrznej składa się z drobnoziarnistego piasku gliniastego i zawiera 5—7% żelę kwasu krzemowego oraz nieznaczną ilość szczątków wodorostów diatomowych i twardych szkieletów gąbek.

Druga, środkowa warstwa, stanowiąca zasadniczy korpus zbiornika (nr labor. 325), ma grubość 10—15 mm. Jest to jasnoszara, porowata, podobna do kamienia masa, która składa się z drobnoziarnistego kalcytu i gruboziarnistego składnika piaszczysto-żwirowego. Pod działaniem kwasu solnego próbka zaprawy zachowuje swój

pierwotny kształt i końcową wytrzymałość. W cienkich szlifach próbki zaprawy dostrzega się strukturę psamitową równomiernie ziarnistą (rys. 7 i 8). Zasadniczą substancją, cementującą wypełniacze, jest drobnoziarnisty węglan wapnia. Wypełniaczami są kanciaste ziarna rozdrobnionego kwarcu i skaleni, odłamki piaskowca, jaspisu, wapienia oolitowego, marmurowego oraz odłamki muszli sercówek. Wielkość ziaren waha się w granicach od 0,2 do 4 mm, rzadziej większe, średnia ich wielkość wynosi od 1,5 do 2,5 mm. Przybliżony skład zaprawy wyjściowej korpusu zbiornika wynosi 1:1,5.

Trzecia, wewnętrzna warstwa jest to warstwa gruntu o grubości 5—7 mm, przylegająca do korpusu zbiornika. Składa się ona z jasno-żółtej glinki ilastej (lessowej), która w trakcie budowy zbiornika została nasycona wodorotlenkiem wapnia, a następnie wzmocniła się i złączyła z korpusem zbiornika dzięki nowym związkom utworzonym przez wzajemne oddziaływanie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i gruntu ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ ). Dzięki temu wytrzymałość glinki lessowej w warstwie zewnętrznej wzrosła niemal do stopnia wytrzymałości materiału warstwy środkowej, będącej głównym nośnikiem wytrzymałości zbiornika. Obie warstwy mocno się złączyły i pod względem mechanicznym pracowały właściwie jako jednolity materiał konstrukcyjny.

Próbka nr 4. Tynk wewnętrzny ściany kamiennej.

Jest to podobny do kamienia konglomerat jasnoszarej barwy, z żółtawym odcieniem o grubości około 20 mm. Tworzy go piaszczysto-żwirowa masa grubych i drobnych ziaren wypełniaczy, znajdujących się w drobnoziarnistej masie kalcytowej. Z zewnętrznej, czołowej strony jest on powleczony cienką — około 0,2 mm — warstwą czerwonego barwnika mineralnego typu czerwieni żelazowej (koloru prawie malinowego jak cynober) oraz wypolerowany. Na zabarwionej powierzchni próbki dostrzec można odszlifowanie ziarna grubego wypełniacza żwirowego pozbawione barwy na skutek wcierania farby przy pomocy jakiegoś kamiennego narzędzia. Ciemne plamy na czerwonej powierzchni — są to ślady działania ognia. Przylegająca do zewnętrznej warstwy stwardniała zaprawa jest zabarwiona na głębokość do 0,6 mm przez dyfundujący pigment. Po poddaniu próbki działaniu 5% kwasu solnego jej pierwotny kształt nie ulega zmianie, próbka zachowuje pewną wytrzymałość, a barwa jej powierzchni pozostaje niezmienną.

Pod względem mikrostruktury (rys. 9), własności masy wiążącej i wypełniaczy oraz wzajemnego oddziaływania wodorotlenku wap-

nia i wypełniaczy zaprawa ta jest na ogół podobna do zaprawy korpusu zbiornika. Wśród ziaren wypełniacza występują liczne, dobrze ukształtowane, romboedryczne ziarna kalcytu o wyraźnej bliźniaczej strukturze. Otoczka reagująca u ziaren kwarcu, mających budowę mozaikową, to jest ze znacznymi deformacjami siatki przestrzennej, jest bardziej wyraźna niż u ziaren ze zwykłym wygasaniem. Kalcytowa masa wiążąca jest ściślej i mocniej złączona z wypełniaczami wapiennymi, szczególnie na styku wapienia pelitomorficznego. Przejście jest tu bardzo stopniowe, często niedostrzegalne, ziarna zaś kalcytu, spoiwa i wypełniacza są jednakowe 2—3. Na wielu ziarnach kalcytu drobnoziarnista, prawie bezpostaciowa masa barwnika jest adsorbowana. Domieszka w surowcu wyjściowym substancji gliniastej, wynosząca 15—20% pozostałości nierozpuszczalnej składnika wiążącego zaprawy, wpływa dodatnio na jej wytrzymałość. Wyjściowy skład zaprawy tynku nr 4, podobnie jak skład zaprawy nr 3 korpusu zbiornika, wynosi około 1 : 1,5.

Próbka nr 5. Tynk wewnętrzny ściany z cegły niewypalanej. Zaprawa ta jest bardzo zbliżona do poprzedniej zaprawy próbki nr 4. Na wewnętrznej stronie próbki, przylegającej do cegły niewypalanej, dostrzega się odcisnięte ślady szczątków roślinnych, przypominających słomę. Jest to przypuszczalnie wynikiem tego, że surowkę sporządzano z domieszką słomy lub suchej trawy. Wyjściowy skład zaprawy, podobnie jak w próbkach nr 3 i nr 4, wynosi 1 : 1,5.

Próbka nr 6. Tynk wewnętrzny ściany z cegły niewypalanej.

W odróżnieniu od próbek nr 4 i 5 tynków wewnętrznych jest on znacznie cieńszy, jego grubość wynosi zaledwie około 7 mm. Jest pomalowany na kolor czerwony o małej intensywności, nie polerowany. Na powierzchni widoczne są ślady działania atmosferycznego — miejsca wyszczerbione. Pod względem makroskopowym próbka ta przypomina obie poprzednie. Własności składnika wiążącego, wypełniaczy i pigmentu są na ogół jednakowe dla wszystkich trzech próbek. Zaprawa jest znacznie mniej wytrzymała w porównaniu do poprzednich wskutek gorszych warunków pracy i znacznie mniejszej zawartości substancji wiążącej. Skład wyjściowy zaprawy nr 6 (podobnie jak próbki nr 2) wynosi 1 : 3.

W czasie mikroskopowych badań zapraw olbijskich ani razu nie wykryto siarczanów w postaci kryształów lub ich odłamków. Gips nie był wprowadzany do zestawu wyjściowego, zaś zawartość



0,21—1,30% bezwodnika siarkowego  $SO_2$  w wiążącym składniku zapraw jest wynikiem naturalnego zanieczyszczenia surowca nieznaczną ilością gipsu lub siarczków (np. pirytu), które stopniowo utleniały się w siarczany.

### Cechy fizyczne i fizyczno-mechaniczne zapraw olbijskich

Cechy fizyczne i wytrzymałość niektórych zapraw podane są w tablicy 4.

Tablica 4

Cechy fizyczne i wytrzymałość stwardniałych zapraw olbijskich

Nr labor.	Próbka wyjściowa		Ciężar objętościowy $G/cm^3$	Wodoodporność %	Porowatość %	Wytrzymałość na ściskanie $Kg/cm^2$	Wymiary w mm*	Stosunek wyjściowy materiału wiążącego do wypełniaczy
	Nr	Nazwa						
296	1.	Tynk wewnętrzny kolumbarium (odmiana zbita)	1,49	20,2	30,3	76,3	14,5x13,1x x14,5	1:0,4
			1,50	20,5	30,7	82,7	17,9x20,7x x18,6	
386	4.	Tynk wewnętrzny ściany kamiennej	1,92	11,2	21,7	15,4	26,4x16,7x x21,6	1:1,5
369	5.	Tynk wewnętrzny ściany z cegły niewypalonej	2,00	10,2	20,4	15,7	„	1:1,5
			1,95	11,2	21,9	23,7	22,5x23,8x x17,5	

Porównanie wskaźników wytrzymałości według tabl. 4 z markami (tj. wytrzymałością na ściskanie w  $Kg/cm^2$  kostek o wymiarach  $7 \times 7 \times 7$  cm z zaprawy o konsystencji plastycznej po upływie 28 dni) współczesnych zapraw wapiennych 1:2 — 1:4 oraz zapraw z cementu portlandzkiego 1:3 — 2, 4, 10, 25, 50 i w specjalnych wypadkach 100 wskazuje na to, że zaprawy olbijskie cechuje stosunkowo wysoka wytrzymałość.

\* Trzecia wielkość oznacza wysokość próbki.

*Niektóre wnioski dotyczące zapraw olbijskich*

1. Do sporządzania wszystkich pięciu zapraw budowli naziemnych jako materiału wiążącego użyto małowapniowego wapna powietrznego, w czterech wypadkach tłustego i w jednym — chudego. Zaprawa korpusu podziemnego zbiornika na wodę również została sporządzona na bazie wapna chudego małowapniowego. Natomiast skład materiału wiążącego zaprawy uszczelniającej wewnętrznej wyprawy zbiornika, stykającej się z wodą, charakteryzuje go jako wapno magnezjowe silnie hydrauliczne. Ta ostatnia okoliczność, już potwierdzona przez rezultaty badań innych budowli wyraźnie hydrotechnicznych, służy jako podstawa do przesunięcia początku świadomego stosowania wapna hydraulicznego z XVIII w. n.e. (ogólnie przyjęta teza) na V w. p.n.e.

2. Skład związków tworzących się w czasie długiego twardnienia zaprawy świadczy o zakończeniu pierwotnych fizyko-chemicznych kolejnych procesów twardnienia oraz o trwających dotychczas od wielu tysięcy lat procesach wzajemnego oddziaływania pierwotnych związków i atmosferycznego dwutlenku węgla. We wszystkich zaprawach nie ma wolnego, nie związanego wodorotlenku wapnia, istnieją jednak (z wyjątkiem zaprawy wewnętrznej wyprawy zbiornika) pozostałe, jeszcze nie uwęglone uwodnione krzemiany i gliniany wapnia.

3. Wszystkie sześć zapraw zawierają wypełniacze węglanowe w postaci odłamków wapieni i muszli; w pięciu zaprawach obok nich są również inne wypełniacze, przy czym „ciemiankę“ użyto tylko do jednej zaprawy (nr 1). Natomiast w zaprawie (betonie) podstawy ołtarza wypełniacze węglanowe stanowią całą mineralną składową część zaprawy. W ten sposób zostało ustalone, że do sporządzania zaprawy (betonu) wapienno-węglanowej wypełniacze węglanowe stosowano na obecnym terytorium Związku Radzieckiego już w V w. p.n.e. Ma to bardzo istotne znaczenie. Według słów W. N. Junga, który badając zaprawy starożytnej Rusi odkrył zaprawy wapienno-węglanowe pochodzące z XII i XVII stuleci, „te niezwykle wysokowartościowe zaprawy, o których przedtem nigdzie się nie pisało, są szczególnie ciekawe... Pozwala to skonstatować, że pierwszeństwo w wynalezieniu i skutecznym zastosowaniu zapraw wapienno-węglanowych należy do majstrów ruskich z XII w...“<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> W. N. Jung, l. c., s. 15 i 25.



Efektywność i teoretyczne uzasadnienie tej postępowej również w świetle współczesnych poglądów metody budowlanej zostały stwierdzone dopiero obecnie. Natomiast w Olbii metoda ta zrodziła się pod wpływem chęci zużytkowania resztek materiałów, jakimi były odpadki przy sporządzaniu wapna oraz materiał żwirowo-otczakowy gromadzący się w strefie przybrzeżnej.

Nie jest również wykluczone, że starożytni grecy z Olbii użytkowali do wypału wapna kamienie „gołysze“, tj. duże odłamki skalne, które zbierano na brzegu limanu.

4. Znaczna wytrzymałość (trwałość) i dobry stan zapraw olbiskich, które w ciągu z górą 2, 4 tysiąca lat znajdowały się w strefie wietrzenia, świadczą o ich odporności na działanie powietrza, co jest bardzo ciekawe z punktu widzenia trwałości współczesnych powietrznych zapraw wapiennych. Wydaje się, że głównymi przesłankami tego jest skład zaprawy i jej składnika wiążącego (wapienno-pucolanowego) oraz wzajemne oddziaływanie substancji wiążącej i wypełniaczy w czasie długiego twardnienia zaprawy. Rozpatrzmy to zagadnienie bardziej szczegółowo wysuwając pewne hipotezy.

5. Uwęglenie uwodnionego krzemianu wapnia, będącego jednym z pierwotnych nowotworzących się związków, powoduje rozpad tego strukturalno-wytrzymałościowego składnika twardniejącej zaprawy i zazwyczaj jest uważane jako proces destrukcyjny oraz jako czynnik niedostatecznej odporności zaprawy na działanie powietrza. Jednakowoż tworzenie się węgla wapnia podczas tego procesu sprzyja wytrzymałości twardniejącej wciąż zaprawy, wydzielanie zaś kwasu krzemowego z uwodnionego krzemianu może mieć zapewne dwojakie znaczenie.

W wypadku niewielkiej zawartości wapna w materiale wiążącym wapienno-pucolanowym proces ten, w związku z względnie szybkim tworzeniem się uwodnionych krzemianów wapnia, przebiega w pulchnej, jeszcze nie stężałej masie zaprawy i powoduje zmniejszenie się a nieraz utratę jej spoiwości i wytrzymałości. Przewaga w tego rodzaju materiale wiążącym dodatku hydroskopijskiego hydraulicznego decyduje również o znacznym skurczu, powstawaniu pęknięć i małej odporności na działanie mrozu zaprawy twardniejącej na otwartym powietrzu. Tego rodzaju materiały wiążące, w tej liczbie również współczesne cementy wapienno-pucolanowe<sup>12</sup>, oraz wykonane z nich zaprawy są mało odporne na działanie powietrza wskutek wymienionych wyżej przyczyn chemicznych i fizycznych.

<sup>12</sup> Zawierające zaledwie 10—30% wapna w stosunku do ciężaru cementu.

Przeciwnie, w wypadku znacznej przewagi wapna nad dodatkiem pucolanowym<sup>13</sup>, CO<sub>2</sub> z powietrza początkowo wchodzi w reakcję z wolnym, nie związanym wodorotlenkiem wapnia, tworząc węglan wapnia, który uszczelnia i wzmacnia zaprawę i zwalnia dalsze uwęglanie w jej części wewnętrznej. W tych warunkach wolniejsze następnie wydzielanie się żelu kwasu krzemowego sprzyja dalszemu twardnieniu zaprawy powietrznej i narastaniu jej wytrzymałości. W rezultacie oba nowoutworzone związki — przede wszystkim krystalizujący się węglan wapnia i następnie kolidalny kwas krzemowy — wiążą wypełniacze w zbity konglomerat i są dodatkowymi czynnikami wytrzymałości badanych zapraw oraz źródłem ich odporności na działanie powietrza. Wytrzymałość zaś zaprawy kolumbarium oraz korpusu zbiornika po badaniu próbek 5% kwasem solnym spowodowana jest wyłącznie przez żel kwasu krzemowego.

Wyrażony tu pogląd na dodatnią funkcję żelu kwasu krzemowego wydzielanego ze związków w określonych warunkach jest różbieżny z poglądami innych badaczy na to zagadnienie. Na przykład Fuchs (1829, 1830), W. Michaelis we wczesnym okresie (1869), Feichtinger (1885), Fr. Quietmeyer (1912, 1927), B. S. Łysin i J. E. Kornilowicz (1955, 1956) konstatują jedynie destrukcyjne (niektórzy z nich twierdzą, że w pewnych warunkach) działanie wydzielania się SiO<sub>2</sub> · aq. Dwaj ostatni badacze tłumaczą odporność na działanie powietrza zapraw z nadmiarem wapna jedynie tym, że tworzący się w nich węglan wapnia „uszczelnia zaprawę i chroni ją od zniszczenia“ przez dwutlenek węgla z powietrza, który wypiera kwas krzemowy krzemianów. Michaelis początkowo w ogóle negował zdolność wiążącą wydzielanego kwasu krzemowego, a następnie wskazał na to, że w zbitych (jedynie) zaprawach z cementu portlandzkiego kwas ten może sprzyjać twardnieniu na powietrzu, intensywnie wiążąc cząsteczki. Passow (1896) zaobserwował destrukcyjne oddziaływanie dwutlenku węgla na zaprawę cementową i beton, lecz jedynie wówczas, gdy były one niedostatecznie zwarte i dlatego pulchne.

6. Wytrzymałość i odporność na działanie powietrza zapraw olbijskich, z których pięć nie zawiera dodatku pucolanowego („cementianki“), są w określonym stopniu uwarunkowane przez niezbitcie stwierdzone wzajemne oddziaływanie Ca(OH)<sub>2</sub> i substancji wypełniaczy krzemionkowych oraz przez kolejne uwęglanie tworzących się przy tym uwodnionych krzemianów wapnia. Obecność i znaczenie

<sup>13</sup> Właśnie to cechuje badane zaprawy.

końcowych produktów tych procesów  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{SiO}_2 \cdot aq$  — zostały wyraźnie potwierdzone przez obecne badania. Wniosek ten obala twierdzenie niektórych badaczy, że w „warunkach pracy wapiennej zaprawy powietrznej  $\text{CaO}$  nie wywiera żadnego chemicznego działania na piasek“<sup>14</sup> i potwierdza słuszność istniejących wypowiedzi przeciwstawnych<sup>15</sup>.

Ogólnie przyjęty dla mineralnej składowej części zapraw i betonów termin „wypełniacz obojętny“ w związku z powyższym traci swój sens, różnica zaś między właściwym wypełniaczem i dodatkiem hydraulicznym nabiera jedynie znaczenia ilościowego. Między innymi, drobne ziarna kwarcu, które stanowią zasadniczą masę nierozpuszczalnej pozostałości materiału wiążącego próbek nr 4, 5, 6 i których powierzchnia jest bardzo rozwinięta i silnie skorodowana przez  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , z pełnym uzasadnieniem można uważać jako hydrauliczny dodatek krzemionkowy w wypadku długo trwającego twardnienia zaprawy. Przy tym czas jest takim samym czynnikiem dla wzajemnego oddziaływania wodorotlenku wapnia i krzemionki drobnego piasku, jakim jest np. hydrotermiczna obróbka masy wapienno-piaskowej w czasie produkcji cegły silikatowej lub aktywność właściwego dodatku hydraulicznego (pucolanowego) w cemencie wapienno-pucolanowym. We wszystkich trzech wypadkach różnica polega na różnej intensywności zachodzenia procesów w czasie.

7. Stosunek między suchym wapnem gaszonym i dodatkiem hydraulicznym — „cemianką“ w zaprawie nr 1 oraz bardzo drobnym, mocno skorodowanym przez wapno piaskiem w zaprawach nr 4, 5, 6 (1:0,4 — 1:0,5) odpowiada stosunkowi, jaki był ustalony przez B. S. Łysina i J. E. Kornilowicza dla pięciu zapraw wapienno-„cemiankowych“ kijowskich budowli z XI w. (1:0,4 — 1:0,6)<sup>16</sup>. Otrzymane przez nas wyniki potwierdzają w ten sposób wnioski wymienionych autorów, że zasadniczym czynnikiem trwałości i odpor-

<sup>14</sup> B. S. Szwiecow i W. W. Surowcow, *Driewnie stroitielnyje rastwory*, „Trudy Instytutu stroitielnych matieriałow mineralnogo proischożeniija i stieklā“, wyd. 32, Gostiechizdat 1930, s. 3—22. Również H. Seger u. E. Gramer (1894), Ed. Donath (1895, 1927), M. Stoermer (1901).

<sup>15</sup> Na przykład A. Bauer (1859), O. Mothes (1884), D. I. Mendelejew (1895), N. N. Lubawin (1899), K. G. Dementjew (1912), S. Solacolu (1935), B. S. Łysin i J. E. Kornilowicz (1951), W. F. Zurawlew i N. P. Sztejerd (1952), J. G. Bielik i L. P. Pankowa (1953), J. M. Butt (1954).

<sup>16</sup> B. S. Łysin i J. E. Kornilowicz, *Issledowanie driewnich kijewskich stroitielnych rastworow*, „Sbornik naucznych rabot po chemii i technologii silikatow“, Promstrojizdat, 1956, s. 89—94. Również DAN USRR, 1955, nr 6, s. 560—564.



ności na działanie powietrza starożytnych zapraw budowlanych jest zwiększona ilość wapna gaszonego, która przewyższa zawartość dodatku hydraulicznego. Współczesne zaprawy powietrzne, sporządzone na bazie cementów wapienno pucolanowych (w szczególności wapienno-gliniowych) zawierających 10—30% wapna, są mało odporne na działanie powietrza.

8. Zaprawy olbijskie należą do zapraw tłustych i bardzo tłustych o stosunku objętościowym ciasta wapiennego do wypełniaczy 1 : 3 (nr 2 i 6), 1 : 1,5 (nr 3, 4, 5), a nawet 1 : 0,4—1 : 0,1 (nr 1). Tego rodzaju zaprawy spotyka się często w różnych krajach w budowlach z okresu późniejszego. Do nich należą np. zaprawy o stosunku 1 : 3 i 1 : 1,15, stosowane przez Rzymian we Włoszech i Niemczech w początkach n.e.; zaprawy o stosunku objętościowym 1 : 3 i 1 : 1,15 w Niemczech z XVIII i XIII stuleci; zaprawy 1 : 2 i 1 : 1 w Pompei z początków n.e.; 1 : 1 oraz 1 : 0,3 w Niderlandach z XIII—XIV oraz X—XVII wieków; 1 : 0,2 w Atenach z V w. p.n.e. Znane są zaprawy 1 : 6 oraz 1 : 4,5 stosowane w Pradze i Niemczech w XIV w. Skład wyjściowy (ciężarowo) wspomnianych wyżej zapraw kijowskich z XI w. wynosi 1 : 2 — 1,1 oraz 1 : 0,5 — 1 : 0,4<sup>17</sup>. Inne badane zaprawy, które używane były na Rusi w XI—XVII stuleciach, posiadają skład (ciężarowo) w granicach 1 : 5 — 1 : 3 — 1 : 1 — 1 : 0,7, znany jest też skład 1 : 7. Zalecane przez rzymskich autorów zaprawy mają stosunek objętościowy 1 : 3 — 1 : 2; we współczesnych murarskich zaprawach wapiennych stosunek ten wynosi 1 : 4 — 1 : 2, w zaprawach tynkowych — 1 : 3 — 1 : 1,5.

9. Cienkościenna (do 20 mm) konstrukcja zbiornika o olbrzymich rozmiarach i pojemności jest niezwykle ciekawa ze względu na pierwotne jego przeznaczenie jako zbiornika na wodę. Wykorzystanie go w tym celu jest połączone z dużym obciążeniem ścian i dna budowli oraz ze zwiększoną filtracją cieczy. Zasadnicza warstwa korpusu zbiornika ściśle złączona z przylegającą doń warstwą glinki lessowej, wzmocnionej przez nowoutworzone związki, jest wystarczająco mocna dla dłuższego przechowywania materiałów suchych. Użyty do budowy materiał wapienno-piaszczysto-żwirowy jest jednak bardzo porowaty ( $\approx 20\%$ ), dosyć łatwo filtruje wodę przy zwykłym ciśnieniu, po nawilgoceniu zaś w znacznej mierze traci swą spoistość.

<sup>17</sup> Zestaw zapraw olbijskich w przeliczeniu na stosunek ciężarowy wynosi 1:4—1:2 oraz 1:0,3.

Być może, że wykonanie grubszej (30—50 mm) środkowej warstwy zaprawy było niemożliwe ze względu na niedostateczną zwięzłość gruntu macierzystego, który mógłby nie wytrzymać zwiększonego ciężaru zaprawy. Dlatego, aby zrekompensować niedostateczną grubość ściany zbiornika, starożytni budowniczowie zastosowali dodatkową wyprawę. Bardziej spoista, drobnoziarnista wyprawa wapienno-piaszczysto-gliniasta jest znacznie mniej filtrująca, lecz i ona, sądząc po zachowanej warstwie (3—4 mm), nie może służyć jako ekran dla wody. Przesączanie się wody przez ściany zbiornika musiałyby nieuchronnie spowodować osiadanie nawilgoconej glinki lessowej, co w konsekwencji pociągnęłoby za sobą deformację budowli. Odpowiada to przypuszczeniom archeologów, zdaniem których budowla nie spełniała należycie swego zadania jako zbiornik na wodę i następnie została użyta do wrzucania przedmiotów kultu.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВНИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Проведено комплексное химическое, петрографо-минералогическое и физико-механическое исследование строительных растворов и вяжущих веществ из сооружений периода V в. до н.э. — первых веков н.э. древнегреческой колонии — города Ольвии. Исследование выполнено по разработанной для этого методологии и привело к ряду интересных результатов, основные из которых таковы.

Обнаружено использование жирной и тощей воздушной извести с учетом условий службы строительных растворов. Установлено основание для постановки и выяснения вопроса о смещении времени начала сознательного применения гидравлической извести от XVIII в. н.э. (общепринятое положение) к V в. до н.э.

Установлено применение в V в. до н.э. карбонатных заполнителей для приготовления известково-карбонатных растворов (бетона). До сих пор начало применения этого, прогрессивного и по современным представлениям, приема относили к XII в. н.э. Обнаружена вероятность использования тогда же прибрежных известняковых гольшей для обжига на известь.

Состав новообразований при длительном твердении изучавшихся растворов свидетельствует о завершении первичных физико-химических процессов их твердения и о продолжающихся до сих пор, тысячелетиями, процессах взаимодействия первичных новообразований с углекислым газом воздуха.

Констатирована возможность — в определенных условиях длительного твердения раствора — полезной для его прочности функции геля кремнезема, выделяемого при карбонизации гидросиликатов кальция раствора. Установлено химическое взаимодействие гидрата окиси кальция с так на-



зывается инертными (кремнеземистыми) заполнителями, происходящее при длительном твердении раствора и приводящее к образованию полезных для его прочности продуктов.

Выяснено сходство исходных составов (известь — заполнители) ольвийских растворов V — I вв. до н.э. и растворов многочисленных сооружений последующего времени на территории нашей и других стран. Сопоставление (и сходство) растворов Ольвии и киевских растворов XI в.н.э., изученных Б. С. Лысиным и Ю. Е. Корниловичем, подтверждают вывод этих авторов о факторах долговечности и воздухоустойчивости древних растворов.

Научно-экспериментальный метод исследования вещественных исторических источников является важнейшим и надежным элементом любого исторического, археологического и историко-технологического исследования, эффективным во всех случаях приложения его к практике.

Экспериментальные исследования строительных растворов и вяжущих веществ древних сооружений имеют неоценимое значение как для археологии и исторической науки, так и для истории и современной теории и практики производства и применения цемента. В целях наибольшей эффективности эти исследования должны проводиться планомерно и регулярно при постоянном сотрудничестве археологов и технологов и с полным учетом условий службы растворов в сооружениях.

Первым объектом такого систематического изучения должны явиться древние сооружения Крыма — многовековой (с VII в. до н.э. по XVIII в. н.э.) арены для развития и смены разнообразных строительных традиций Греции, Рима, Италии, Византии, Турции, скифской и татарской. Местная творческая переработка этих традиций явилась основой для строительной культуры древней Руси и других славянских стран.

Результаты экспериментального изучения древних растворов являются предпосылкой и основой для постановки специальных теоретических исследований с целью использования опыта прошлого для достижения долговечности современных ответственных сооружений. В частности, необходимы углубленное изучение процессов взаимодействия углекислого газа и гидросиликатов (гидроалюминатов) кальция и экспериментальное уточнение теории твердения и коррозии вяжущих веществ, до сих пор, не получившей исчерпывающей разработки. Такие исследования послужат к разрешению самых важных для современного строительства проблем долговечности бетонных и железобетонных сооружений и экономии цемента. Значение этих проблем и эффективность хотя бы частичного их разрешения для народного хозяйства трудно переоценить.

#### СТАТЬИ И. Л. ЗНАЧКО-ЯВОРСКОГО „ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВНИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ“

Рис. I. Большой бассейн на ольвийской площади.

Объяснения на рисунке:

левая сторона  
план верхней части бассейна  
план на глубине 6 м.  
план открытой части бассейна

правая сторона  
щель  
штукатурка  
материнская почва

Рис. 2. Штукатурка колумбария. Серо-основная мелкозернистая масса кальцита. Бело-овально-округлое — поры, темно-серое и темное — цѣмянка. х 22. Без анализатора.

Рис. 3. Колумбарий. То же зерно полевого шпата с поверхностной аморфизацией и первоначальной структурой центральной части. х 125. Николи +.

Рис. 4. Колумбарий. В кальцитной массе зерно кварца с периферическими каемками новообразований. х 125. Без анализатора.

Рис. 5. Колумбарий. В основной массе обломок цѣмянки с включениями тонкозернистого кварца внутри (белое). х 135. Без анализатора.

Рис. 6. Колумбарий. Обломок оолитового известняка в основной кальцитной массе. Овальные и удлиненные оолиты с концентратами, кристаллический кальцит (белое). х 22. Николи +.

Рис. 7. Раствор тела цистерны. Темное — основнаѣ тонкозернистая масса кальцита. Серое штриховатое — полевоѣ шпат, белое — кварц. х 15. Без анализатора.

Рис. 8. Тело цистерны. Структура псаммитовая, равномернозернистая. Заполнитель полевошпатово-кварцевый. х 15. Без анализатора.

Рис. 9. Внутренняя штукатурка каменной стены. Структура псаммитовая неравномернозернистая. Заполнитель смешанный полевошпатово-известняково-кварцевый. х 15. Без анализатора.

#### EXPERIMENTAL RESEARCH ON ANCIENT MORTARS AND BINDING MATERIALS

A full chemical, petrographic-mineralogical and physico-mechanical research work has been done on mortars and binding materials extracted from buildings originating from the V century B. C. till the first centuries of our era, of an ancient Greek colony — the town of Olbia. A special method for this work has been developed and some very interesting results have been obtained, the most important of which are.

It has been ascertained that fat as well as lean lime has been used depending on the conditions of work to be done by the mortar. Sufficient proves were obtained to put the conscious use of hydraulic lime from the XVIII century (which date has been hitherto universally accepted) back to the V century B. C.

It has been proved that as early at the V century B. C. carbonaceous fillers were used for making lime-carbonaceous mortars (concrete). Heretofore this building method, considered advanced even in the light of modern building technique, was supposed to originate in the XIII century. There is some ground to suppose that the ancient Greeks from Olbia to obtain lime made use of limestones which were to be found in the coastal area.

The composition of the new compounds which are formed during the long lasting process of mortar hardening shows that the initial physico-chemical processes of hardening have already been terminated and other processes of mutual reaction between the initial compounds and atmospheric carbon dioxide which last already many thousand years are still in progress.

It has been found that during the long lasting hardening of mortar there is a possibility, under certain conditions, of a reaction of silica hydrate gel generated when silica calcium is carbonized in the mortar, that enhance its durability. There is also a mutual chemical reaction of calcium hydroxide and of the so called neutral silica fillers which takes place during the lasting hardening of the mortar and leads to the formation of products which enhance its durability.

It has been ascertained that there exists a similarity between the initial composition (lime-fillers) of the Olbia mortars from the V—I centuries B. C. and mortars of various buildings from later dates, such as exist on the territory of the Soviet Union and other countries. A comparison (and a similarity) of Olbia mortars with mortars from Kieff from the XI century, which were investigated by B. S. Lysin and J. E. Kornilowicz confirm their inference relating to the factors favouring the durability and resistance of ancient mortars to the atmospheric action.

The scientific experimental method of historical research on material sources is the most important, the most reliable element of all research — historical, archeological and history-technological. This method renders real results in all cases of its practical application.

Experimental research on mortars and binding materials of ancient buildings is of great importance to the archeology and to the historical science, as well as to the history and to the modern theory and practice of cement production and its application. In order to obtain the best possible results such research ought to be conducted according to a plan and be done systematically in collaboration with archeologists and technicians and with special consideration of the work to be done by the mortars.

The first object of such a systematical research ought to be the ancient buildings in Crimea, which during many centuries (from the VII century B. C. till the XVIII century of our era) was a territory where the development and the transformation of the most various architectural traditions of Greece, Rome, Italy, Byzantium, Turhey, Scythians and Tartars took place. A creative adaptation of these traditions has become a foundation for the development of architectural traditions of ancient Ruthenia and other Slavic states.

The results of experimental research on ancient mortars are a premise and a starting point for a special theoretical research which has in view to utilize the experience of ancient times so as to enhance the durability of modern buildings. Special consideration is to be given to an extensive investigation of processes of mutual reaction of carbon dioxide and hydrated silica (hydrated clays) of calcium and to the development by means of experiments a theory of hardening and of corrosion of binding materials which hitherto have been neglected. Such research will lead to a solution of some of the most vital problems of modern architecture, namely the problem of the durability of concrete — and ferro-concrete structures and the problem of cement saving. The importance of these problems and the effect of their even partial solution to the national economy is evident.



Fig. 1. The big reservoir on the Olbia agora.

Explanations on the drawing.

left side.

plan of the upper part of the reservoir

plan at a depth of 6 m.

plan of the exposed part of the reservoir

right side.

rubble

plaster

native soil

Fig. 2. Plaster of the columbarium. Grey — the fundamental, microgranular mass of calcite. White, oval-round are pores; darkgrey and dark spots — "cemianka"  $\times 22$ . Without analyzer.

Fig. 3. Columbarium. A grain of quartz in a mass of calcite with an outer border of new formed compounds.  $\times 125$ . Without analyzer.

Fig. 4. Columbarium. A fragment of "cemianka" is the fundamental mass with some inserts of microgranular quartz inside (white).  $\times 135$ . Without analyzer.

Fig. 5. The mortar of reservoir's trunk. Dark spots — the fundamental microgranular mass of calcite. Grey striped spots — rock, white-quartz.  $\times 15$ . Without analyzer.

Fig. 6. The reservoir's trunk. An equable granular structure. Filler rock-quartz.  $\times 10$ . Without analyzer.

Fig. 7. The inside plaster of the stone wall. Unequable granular structure. Filler mixed rock-lime-quartz.  $\times 15$ . Without analyzer.

Fig. 8. The reservoir's trunk. Equable granular structure. Filler rock-quartz.  $\times 15$ . Without analyzer.

Fig. 9. The inside plaster of the stone wall. Unequable granular structure. Filler mixed rock-lime-quartz.  $\times 15$ . Without analyzer.