

石质文物表面防护中的问题和新材料*

张秉坚 尹海燕 铁景沪

(浙江大学化学系物理化学研究所 杭州 310027)

摘要 野外的大型石质文物暴露在自然界的风化环境中,近代环境污染和酸雨使侵蚀更加严重,已有许多防护材料用于石质文物的防护,本文分析了目前防护材料,特别是憎水性有机高分子防护材料在使用中存在的问题,并初步探索了使用新的生物无机防护材料的可能性。

关键词 石质文物 腐蚀 防护 材料 生物无机

中图分类号 TU593 **文献标识码** A

石材是最古老的建筑材料和艺术雕刻材料,中华民族数千年灿烂的文明为我们留下了许多令世人瞩目的石质文物古迹,它们是国家的宝贵财富,是不能再生的无价的文化遗产和旅游资源。从石器时代的岩画石器,到历代的石窟造像、经幢石塔、牌坊石桥、石碑石雕石刻和各类石质古建筑等等,这些石质遗迹大部分暴露在自然界的风化环境中,特别是近代工业的发展,环境污染和酸雨对石质文物古迹的侵蚀更加严重,尤其是对碳酸盐类岩石,如大理石、石灰石、白云石等构成的石质文物,已受到酸雨灾难性地破坏。例如,12年前,从全国重点文物保护单位——由石灰岩砌筑的杭州白塔塔身拓下的石刻经文还很清晰,但是去年以同样方式拓下的经文已经难以辨认了。经监测含硫酸雨是主要破坏原因。可以推算近一二十年环境污染和酸雨对碳酸盐类石质文物的侵蚀速度超过了过去数百年,若不及时采取有效防护措施,许多珍贵记录将不复存在。

虽然,最根本的措施是控制环境,但是目前环境污染不可能一下子完全去除,也不可能将那些易遭侵蚀的石构建筑都转移到没有污染的地方去,因此使用防护材料对石材表面进行处理是防止侵蚀的最简便的方法。

1 以往的工作及问题

工业污染对石材的腐蚀主要是释放到空气中的二氧化硫、氧化氮等酸性气体溶于雨雾和潮湿表面,加上氧气等因素的作用形成了较稀的酸,随着水份的蒸发,酸会增浓,当这些酸与石材,特别是碳酸盐石材的表面接触时就会发生化学侵蚀。所以人们很自然地想到用表面涂层的办法把石材与二氧化硫、二氧化氮以及水隔离开来,通常的作法是涂上各种表面防护剂。

固体石蜡是最早使用的石材表面防护剂之一,石蜡用于减缓石材风化已有两千余年的历史^{[1][2]}。公元前一世纪就有用蜡修复被风化的建筑物石材的记录;在1857到1859年间,英国人将石蜡溶解在松节油之中来修复 Westminster 教堂的石质外墙;类似的方法曾成功用于现存于伦敦泰晤士河畔方尖石塔的保护,最近又用于英国牛津谢尔顿剧院石雕头像的处理。石蜡可以有效地增加石材的憎水性,隔离水分和有害物质,其缺点是不透气容易吸附灰尘,不耐脏,另外由于粘度大,难以渗入石材内部形成耐久性保护。

无机石材防护剂在十九世纪前也曾广泛使用^[3],例如,用石灰水来保护和加固石灰石^[4],用锌和铝的硬酯酸盐^[5],硫酸盐或磷酸盐^[6]来形成保护层;以及后来用硅溶胶之类来保护和加固砂岩等,大多数无机防护剂是利用溶液中的盐份在石材的孔隙中凝结或与石材发生化学反应,填塞石材微孔隙以产生阻挡层或替代层。现代实验表现当产物的结构和性质与石材的微孔隙相容时,这种防护有一定效果,但在实际操作中,这种相容性很少有人考虑。许多事例表明,由于可溶性盐形成的结晶膨胀,无机防护剂的使用反而加剧了石材的风化^[7];另外,无机防护剂粘结石材题粒的能力也值得怀疑^[5]。

现代有机聚合物由于其较好的粘接性、防水性、抗酸碱性,以及其单体或预聚体的良好的渗透性,已被广泛应用于石材的保护和加固^[8]。例如,环氧树脂曾用于许多项目,如日本用于桂离宫和法隆寺的修复。普通环氧类树脂的缺点是耐候性较差,在紫外线的照射下易变色。相对而言,丙烯酸树脂的耐候性、透明性较好,可以在常温下聚合,经常被用来防护和加固混凝土和石材工程^{[9][10]},缺点是不耐水,溶液的粘度较大。在有机聚合物中,有机硅树脂的渗透性和耐候性相对较好,经过其处理的石材,其憎水性大大增强,同时一些有机硅聚合物还具有一定的呼吸功能,允许气体通过而减小了内外应力差,被许多人看好^[11]。有机硅防护剂已经用于许多石质建筑的防护,特别是古建筑、纪念碑和雕塑的表面防护。另外,有机氟聚合物也由于其较好的耐候性和憎水性受到了石材保护者们的重视^[12]。

现代有机聚合物用于石质古迹和文物的保护已有三十多年的历史,仔细考察保护的效果,可以发现至少还有三方面的问题值得进一步探讨。

1.1 防护材料的寿命及失效后对文物的影响

通常,石材的寿命远长于有机聚合物的寿命,即使对处于一定风化状态的石质文物,人们期望它维持的时间也远长于有机聚合物的寿命。因此,防护剂应具有较好耐候性和重涂性。防护剂的耐候性越好重涂的次数就越少,重涂性越好说明防护剂失效后对石材的负面影响越小。笔者曾去德国考察了十多处已完成防护处理的古石建筑和石雕,现场考察和档案研究发现有机高分子材料防护剂的实际有效寿命一般仅几年,最多二十多年(与防护剂材料性质、当初渗透状况以及被防护部位等明显有关),失效后的防护材料会给文物本身以及后续的防护造成不同程度的影响,例如泛黄、产生斑块、堵塞微孔以及粉化等。我们也在实验室中对一些常用有机高分子防护剂进行了加速老化和重涂性实验,经过相当于室外大约三十年的人工酸雨加速老化,其中重涂防护剂 2 次,结果发现许多防护剂都会对被保护的石材造成一定程度的不良影响^[13]。因此,用于珍贵石质文物的表面防护材料应经过严格的鉴定,尤其是耐候性和重涂性鉴定。

1.2 石材本身亲水性与防护膜憎水性的矛盾

在石材腐蚀过程中,水是最重要的参与因素,因此防护剂的防水效果通常被视为最主要的指标,有的甚至把防护剂的憎水效果等同于防护的效果。但是,有许多例子可以证明石材与水长期接触数百年也没有受到损害。因此,石质材料的损坏不一定是水份本身的存在,而是水参与的物理作用或化学作用所引起的。大多数建筑石材是亲水性多孔材料,涂上憎水性防护膜后,原来的腐蚀作用进程被改变,有的破坏因素(如直接酸雨腐蚀)被阻止,但新的破坏因素可能会产生。实验已经发现,憎水性防护膜会使石头的内外层产生显著的湿度梯度,随着环境温度变化,干湿交界处会产生明显的膨胀收缩应力差^[14]。显然,环境湿度变化的频率远高于下雨的频率,长期的应力失衡足以形成破坏因素,这种应力的破坏性已经在实验室中得到证实。我们的考察也发现,一些使用了憎水性防护膜的野外石质文物数年后某些表面层有粉末状剥

落的现象,石材亲水性与防护膜憎水性的矛盾,加上当地频繁和显著的湿度和温度变化产生的应力差很可能是破坏的原因之一。

1.3 可溶性盐对保护涂层的破坏

普通石材是充满微孔的渗水性材料,会自动吸收来自空气中和来自地下的水份和潮气,并由此使可溶性盐在石材内部和表面扩散。有机高分子防护剂的渗入和覆盖从表面上防止了来自空间的酸雨和有害物质的侵蚀,但是无法防止来自地下、内部和相依物体的可溶性盐随水分和潮气的移动。当保护层不能透过水汽时,带有可溶性盐的水份会在保护层下随着环境干湿和冷热变化产生水力压力,直到使保护层破裂。当保护层可以透过水汽时(不透液态水,可透气态水,即有一定呼吸功能),可溶性盐会在保护层下水汽挥发处结晶、积累,强大的结晶压力可以强行顶破保护层^[15]。当防护剂渗入较深,保护层较厚时,盐的结晶压力甚至可以胀破石材的微孔和裂隙,使表面层呈粉状或片状剥落。这种破坏的程度不仅取决于可溶性盐的类型,也取决于石材的结构和微孔的形态。我们的实验已经表明,有保护涂层的石材比没有保护涂层的石材更容易被盐结晶破坏^[14]。

综上所述,石质文物腐蚀与防护的研究尽管已经取得一定进展,同时也存在许多问题。文物的防护需要科学的分析,用于文物防护的材料应根据具体石质,甚至具体部位慎重选择,否则,引起的破坏可能比没有防护层更厉害。在防护材料的研究中,我们一方面在全力改进现有有机高分子防护剂的性能,例如,采用有机硅类或有机氟类材料,以提高耐候性;减少有机硅分子中的碳原子数而增加硅原子数,以降低材料失效后变色和危害石材的可能性;增加防护剂的渗透深度,以加大对抗应力失衡的能力;改善防护膜层的呼吸功能或调节防护剂的憎水梯度,以缓解水力膨胀应力或结晶膨胀应力等等。另一方面,我们希望寻找一种与天然石头相适应的新型保护层,理想的保护层应当自动平衡石材内部的各种应力,并对污染环境中的石头提供长效的保护。

2 新型保护材料的探索

使我们很受启发的是:在目前较差的环境和酸雨条件下,有的古石灰石碑文和石刻的某些部位却至今保持完好,仔细观察发现其表面有一层天然形成的致密的亲水性半透明膜。令人惊奇的是,半透明膜下近一千年前当初雕刻的刀痕都还隐约可见。分析(FTIS、PIM、EDS、SEM、TEM等)表明膜的主要成分为一些生物无机化合物,膜体微结晶结构细密,在一般情况下它们都或多或少地含有一些无机或有机物杂质,外观颜色呈黄棕色或灰黑色。文献检索证明十多年前意大利人也在古大理石壁画上发现了这种膜^[16],对这种天然亲水性防护膜的研究有可能为碳酸盐类石质文物的保护提供一类更合适、更长效、甚至更廉价的防护方法。

从已有证据推测,在石灰石、大理石等含钙石材的表面发现的这种自然形成的保护膜主要是生物代谢产物和方解石在一定条件下反应所至,天然形成一层10 μ m厚的这种膜可能需要很长时间。我们在国产大理石和石灰石上研究了人为诱导反应快速产生这种保护膜的可行性;检测了这种人造膜的抗酸碱性、孔隙率和耐候性;实验表明,在PH值等于7时,这种保护膜对于水的溶解度比纯碳酸钙的溶解度小一个数量级;在PH值小于5时,其溶解度比更小。酸雨的PH值可达到5以下,有的甚至达到3左右,看来这种保护膜的抗酸性非常好,不易被酸性气体污染所腐蚀。研究还表明这种膜是透气的亲水的和比较致密的,它不会造成石材内外层明显的湿度梯度,并且能够部分阻隔可溶性盐的自由扩散。更具吸引力的是这种保护膜的耐候性远远好于我们目前知道的各种有机高分子防护剂,包括有机硅和有机氟树脂。目前存在的问题

是:人工诱导快速反应产生的这种膜还达不到天然膜的防护水平,例如,膜的致密性、抗污性等都还不够。因此,我们正在考虑使用其他方法来获得这种生物无机膜。总之,这一新材料研究的前景不错,但须解决的问题还不少。

参 考 文 献

- 1 Amold, L, Honeyborne, D. B., Price, C. A. . Conserv natural Stone, Chem Ind, 1976, 4: 345 - 347
- 2 Price, C. A. . Stone decay and preservation, Chem Britain, 1975, 9: 350 - 353
- 3 Warnes, A. R. . Building stones: their properties, decay, and preservation, London: Ernest - Benn, 1926
- 4 Laurie, A. P., Ranken, C. . The preservation of decaying stone. Soc Chem Ind 1978, 37: 137 - 147
- 5 Garrido, J. M. . The portal of the monastery of santa maria de ripoll. Monumentum, 1967, 1: 79 - 98
- 6 Scott, G. G. . Process as applied to rapidly - decayed stone in westminster abbey. London: Builder, 1981, 19: 105
- 7 Lehmann, J. . Damage by accumulation of soluble salts in stonework. New York: Plenum, 1979, 35 - 46
- 8 周宗华. 用于文物保护和高分子材料. 高分子通报, 1991, (1) 41 - 43
- 9 Anselm, C. . Polym concr, 1981, 2: 1092 - 1096
- 10 Munnikendam, P. A. . Acrylic monomer systems for stone impregnation. Berlin: Ernst und sohn, 1987. 15 - 18
- 11 Weber, H. . Stone renovation and consolidation using silicones and silicic esters. 1995, 375 - 385
- 12 欧洲专利 EPO019, 230. 8/1986
- 13 陈劲松(导师:张秉坚). 大型石质文物的腐蚀、清洗与保护研究, 浙江大学化学系硕士学位论文, 1998
- 14 Baer, N. S., Snethlage R. . Saving our architectural heritage(the conservation of historic stone structures). Chichester: John Wiley&Sons, 1996
- 15 Erhard, M., Winkler. . Weathering and weathering rates of natural stone. Environ Geol Sic, 1987, 9(2): 85 - 92
- 16 Del Monte M., Sabbion, C. . A study of the patina called Scialbaturta on imperial roman marbles. Studies Conser, 1987, 32: 114 - 121

The problems and new materials in conservation of historic stone structures

ZHANG Bingjian YING Haiyan TIE Jinghu

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Historec stone structures are subject to many risks. Among them: air pollution and acid rain; unsatisfactory care are now impotent Many materials, such as waxes, inorganic compounds and synthetic organic polymers, have been used as stone protecting products. Investigations into the efficiency and durability of the stone conservation products under laboratory conditions and on building test sites indicate that there are a number of disadvantages and even risks during the many years of their application. In particular, treatment with some synthetic organic polymers is in many cases not useful, such as the question of durability and retreatment, the different rate of hygric swelling and shrinking etc. The mechanical properties of stone conservation products are being improved. A new method of stone protection products that involves biological inorganic layer(biofilm) that may meet the desired performance requirements is being researched in our laboratory.

Key words Historic stone Decay Conservation New materials Biological inorganic