

Weathering Formation Analysis of Jiaoshan Stone Relics and Research of Chemical Protection Materials

Xiaoying Zhang, Pengling Li, Qian Chen, Dongya Yang, Fengxian Qiu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu
Email: fxqiu@ujs.edu.cn

Received: Jul. 10th, 2015; accepted: Jul. 23rd, 2015; published: Jul. 28th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Some Jiaoshan stone relics in this region were chosen to analyze the causes of weathering from the perspective of physical, chemical, biological and human factors. A fluorine-silicon acrylate protective material with good film-forming and colorless transparent performance was synthesized by acrylate as basic material, dodecafluoroheptyl methacrylate and siloxane as modifiers. Based on simulating the anti-ageing experiment, weathering resistance of protective material on Jiaoshan stone relics was analyzed. The results show that it can keep original appearance of stone relics after protection treatment, and that water, acid and alkali-resistance of the material are excellent. What's more, it is of high resistance to the weathering.

Keywords

Jiaoshan Stone Relics, Weathering, Fluorine-Silicon Acrylate, Protective Material

石质文物风化成因分析及化学封护材料的研究

张晓颖, 李鹏玲, 陈倩, 杨冬亚, 邱凤仙

江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江
Email: fxqiu@ujs.edu.cn

收稿日期: 2015年7月10日; 录用日期: 2015年7月23日; 发布日期: 2015年7月28日

摘要

选择本地区部分焦山石刻,从物理因素、化学因素、生物因素以及人为因素等方面,分析了引起焦山石刻风化的原因。本文以丙烯酸酯为基料,甲基丙烯酸十二氟庚酯和二氧化硅为改性剂,制备了一种成膜性好、无色透明的氟硅丙烯酸酯封护材料。通过模拟抗风化试验,研究封护材料在焦山石刻上的抗风化能力。结果表明,经封护后,能保持石质文物原貌,且具有较好的耐水、耐酸碱性和较强的抗风化能力。

关键词

焦山石刻, 风化, 氟硅丙烯酸酯, 封护材料

1. 引言

我国拥有丰富的石质文物,从石器时代的石刀石斧到历代的石窟、石刻、石碑、石雕、大佛等,它们是中华民族灿烂的历史文化的见证和人类智慧的结晶,是我国不可再生的珍贵的文化遗产[1]。然而,多数石质文物由于体积庞大、不可移动,长期暴露在自然环境中,经历着风吹、日晒、雨淋、气候变化以及自然灾害(地震、洪水、雷击等),加之工业的迅速发展,城市上空尘土飞扬、雾霾严重,造成了严重的环境污染,使石质文物遭受不同程度的破坏[2]。此外,石质文物如今也成为了一个新的蓬勃发展的旅游景点,人类呼吸产生的 CO_2 以及随意的刻画、涂饰等人为活动也是文物遭到破坏的不容忽视的因素[1]。

江苏省镇江市地处江苏省西南部,长江下游南岸,四季分明,夏季气温较高,潮湿多雨,冬季干燥寒冷。年平均气温 15.6°C ,平均年降水量为 1088.2 mm ,平均日照时数为 2009.9 h 。全市多冷暖空气交汇,灾害性天气频发。焦山的摩崖石刻就处于镇江这复杂的气候环境中,而且焦山坐落在江心岛上,位于扬子江心,常年水量充沛,水蒸气不易扩散,湿度较高(见图1)。此外,镇江为化工特色城市,在其左右有三个化工园区,近代工业发展迅速,大量的有毒有害气体排放在空气中,由二氧化硫、氮氧化物进一步氧化形成的酸雨、酸雾对石刻的表面和内部结构都造成了严重的溶蚀破坏[3],图2为焦山附近的工厂常年不断烟囱排出的废气。因此,焦山碑刻的风化程度日益加剧,对其进行封护势在必行。

本文分析了焦山石质文物的各种风化、腐蚀因素,包括物理、化学、生物、人为破坏等因素。制备了一种有机含氟硅的丙烯酸酯聚合物并用于焦山石质文物的封护。

2. 焦山石刻的主要风化因素及风化机理

2.1. 物理因素

2.1.1. 可溶性盐结晶引起的风化

可溶性盐尤其是硫酸盐的结晶,是石质文物物理风化的重要因素之一。由于石刻大多暴露在自然环境中,白天气温较高,湿度低,石质孔隙中的水份不断蒸发,表面盐份浓度增大,甚至会产生结晶,且表面受热膨胀,将对周围岩石产生压力,从而产生裂缝;夜晚气温降低,湿度增大,盐吸收水分溶解而重新渗入裂缝中。日复一日,这种效应的不断积累,使得石质裂缝增大,岩石颗粒脱落,字迹模糊,无法分辨(见图3)。

2.1.2. 雨雪风沙引起的破坏

暴雨猛烈冲刷山上泥石,泥沙伴着雨水渗入裂缝,使得裂缝越来越大,对石刻造成一定的破坏。久而久之,使石质表面出现雨痕和冲沟现象。图4为焦山摩崖石刻表面,因雨水泥沙冲刷,表面出现了许



Figure 1. The geographic location of Jiaoshan
图 1. 焦山地理位置



Figure 2. The factory near the Jiaoshan
图 2. 焦山附近的工厂

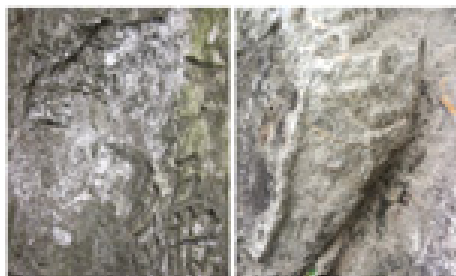


Figure 3. Weathering resulting from soluble crystallization salt
图 3. 可溶性盐结晶引起的风化



Figure 4. Rain scratches on the surface of Moya stone inscriptions
图 4. 焦山摩崖石刻表面的雨痕

多沟壑。

2.1.3. 自然灾害引起的破坏

自然灾害包括地震、洪灾、水涝等也会对石质文物产生巨大的破坏作用。图 5 为“大字之祖”《瘞鹤铭》，由于雷击崖崩坠落江中，后经多次打捞，现今仍残缺多字。在 1991 年，镇江遭受了特大洪涝灾害，焦山发生多处大面积滑坡，崖基失控，坡底失稳，使崖体崩塌，道路下沉，许多石刻被淹没。

2.2. 化学因素

为了更好的分析由化学因素对石质文物造成的破坏，采用日本岛津公司 Lab XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)分别对焦山石质样本进行了矿物分析。所用的工作电压为 50 kV，工作电流为 70 mA，扫描角度为 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。分析 XRD 结果可知，焦山石刻的主要成分为方解石 CaCO_3 。所以酸雨的腐蚀原理可以用下面的方程式来表示[4]:

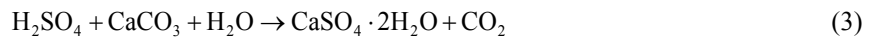
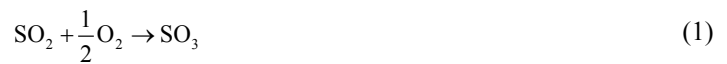


图 6 为焦山石刻化学风化图，由图可见，由于酸性物质直接作用在露天的碑刻表面，通过化学腐蚀



Figure 5. The stele of “Yi He Ming”

图 5. 《瘞鹤铭》残块

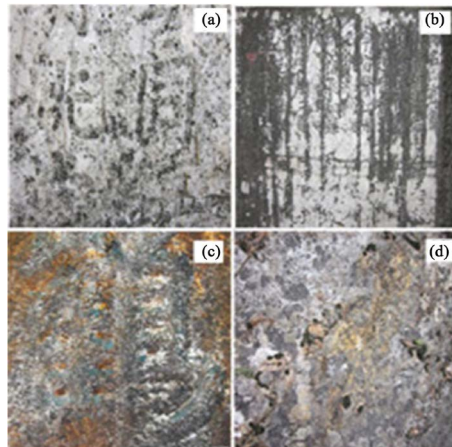


Figure 6. Effect of chemical factors on Jiaoshan stone inscriptions

图 6. 化学因素对焦山石刻的影响

形成的 CaSO_4 等物质使碑刻表面出现了不同程度的破坏,表面变得粗糙、凹凸不平,出现了空洞和裂缝(见图 6(a)) [5]。酸雨冲刷风化产物,进一步腐蚀,如此反复循环,石质文物表面风化日益加深。此外,碑刻的表面也会出现污垢,变黑,变脏,影响了石质文物的外观,甚至掩盖了碑刻表面的碑文,大部分字迹逐渐变得模糊(见图 6(b)) [6]。此外,化学锈蚀的影响也非常严重,如图 6(c)和图 6(d)为矿物质的锈蚀作用,黄棕色的氢氧化铁对石刻具有严重的腐蚀作用,使得碑刻字迹模糊,还影响了石质的外观[7]。

2.3. 生物因素

除了石质文物的物理风化和化学风化外,生物因素引起的风化尽管破坏作用较为缓慢,但也是石质文物风化腐蚀的不可忽略的因素,是对石质文物保护前必须研究和考虑的因素。常见的使石质文物腐蚀的生物有菌类、藻类、苔藓、地衣以及植物、动物等。

碑刻周边的植物根系不断生长延伸,对石质产生劈裂作用,使其出现裂缝,为水的不断渗入石质内部创造条件;其次,生长在裂缝中的树木杂草根系会沿着裂缝向下不断伸展,使得裂缝不断扩大,还会增加水和石质的作用时间,对石质文物具有较大的破坏作用(见图 7) [8];此外,植被的根系腐烂分泌出酸性物质,会加速石质的溶蚀作用。鸟类等动物的排泄物也会在石质表面造成污染,影响外观。藻类、苔藓等低等植物附着在石质文物表面,严重影响了石质文物的外观,并且它们新陈代谢产物所含有的酸性物质使石质文物产生严重的侵蚀(见图 8)。部分代谢产物还会与钙、镁等离子形成络合物,从石灰石中溶解钙和矿物,改变石质的组成,破坏石质文物,导致石刻表面呈现“坑窝状”风化。

2.4. 人为因素

一些人为的活动包括盗窃、火灾、环境污染、旅游以及保护处理方法不适当等都会对石质文物产生

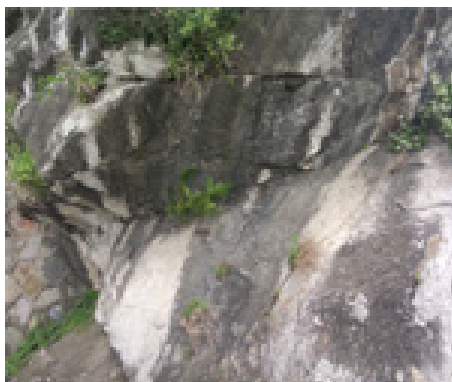


Figure 7. The damage of stone relics caused by the plants

图 7. 植物对石质文物的破坏



Figure 8. The effect of the lower plants

图 8. 低等植物的影响

损坏。镇江焦山为 5A 级旅游景点，是万里长江中唯一四面环水的岛屿，以秀丽的景色、摩崖石刻、碑林、宏伟寺庙、亭台楼阁、千年古树等赢得四方游客慕名而来。近几年来，焦山旅游业不断发展，大批的游客不断涌入，由于石刻周围没有护栏防护，游客对石刻随意的触摸、刻画、涂饰等也对石质文物造成了严重的破坏(见图 9)；此外，焦山是佛教寺院，常年烧香拜佛的人络绎不绝，参拜时烧香产生的黑色烟熏物附着在石质表面，日积月累，影响石刻外貌，对石刻造成污损。在碑刻修复和封护的过程中，处理方法不当、技术不够完善、所选封护材料与石质不兼容等，在保护的同时没有保持其原貌，反而损害了石质文物外观，形成“二次污染”，这也属于人为的破坏，在保护的过程中应该尽量避免。图 10 为焦山一碑刻图，由于封护材料的老化、起皮，违背了石质文物保护中“不改变原状”的原则。

3. 焦山石质文物表面封护的研究

3.1. 石质文物保护的原则

石质文物作为特殊的保护对象，在保护的过程中必须遵循以下原则：(1) 只有在十分必要的情况下，才对石质文物实施保护；(2) 在保护的同时，不改变石质文物原貌；(3) 封护材料与石质文物具有较好的兼容性；(4) 具有可逆性，方便以后的再处理；(5) 符合生态要求，不会对周围环境造成危害[9]。

3.2. 石质文物表面的清洗

在对石质文物封护处理前，必须对其进行清洗，以除去石质表面的灰尘、微生物、风化产物等。常



Figure 9. The destruction of stone relics by tourists

图 9. 游客的刻画对石质文物的破坏

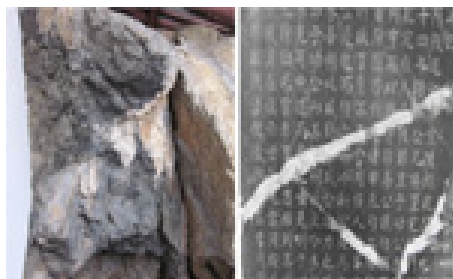


Figure 10. The destruction of stone relics by tourists

图 10. 游客的刻画对石质文物的破坏

采用机械清洗、化学清洗、激光清洗、生物清洗等方法。对于石质文物的清洗，多数时候需要几种方法一起使用，但是必须能有效除去石质表面有害物质的同时不能对石质文物造成任何其它的损害。对于本文中所选的焦山石刻，由于没有大面积的地衣、苔藓等生物覆盖，直接用毛刷去除表面的粉尘，然后用清水和乙醇进行清洗。

3.3. 焦山石质文物的封护

3.3.1. 封护材料的制备

本文以丙烯酸酯为基料，以甲基丙烯酸十二氟庚酯以及二氧化硅为改性剂，制备了一种氟硅丙烯酸酯共聚物，该共聚物在室温下能够成膜，且膜无色透明，符合石质文物保护“保持原貌”的原则；由于含氟丙烯酸酯(甲基丙烯酸十二氟庚酯)的引入，乳胶膜的表面能较低，且具有较好的耐热、耐水、耐油以及耐化学性等性能。此外，无机 SiO_2 的引入，形成有机-无机复合高分子乳液，既具有高分子乳液成膜性好、柔韧性好的优点，又有无机 SiO_2 的耐摩擦性、耐候性、耐紫外线等优点，更重要的是与无机盐类的碑刻具有较好的兼容性。

3.3.2. 焦山石质文物的封护

为了评估所制备的氟硅丙烯酸酯聚合物的封护效果，从焦山摩崖石刻附近取得石质样本，以确保它们与摩崖石刻具有相同的组成。将石质样本切割成多块，用砂纸磨平，用清水洗去石材表面的污迹和粉尘，自然晾干后用无水乙醇浸泡 1 h，最后在 100°C 烘箱中烘干 24 h，在室温下自然冷却，备用。

3.3.3. 耐化学性试验

取两块石质样品，用毛刷在每个面涂覆薄薄一层氟硅化合物，自然晾干，然后进行第二次涂覆，重复 3 次。之后发现，该封护材料在石质表面形成了一层致密的透明的保护薄膜，具有较好的外观效果，保持了文物原貌。然后取其中一块浸泡在 3% 硫酸溶液 24 h，另一块浸泡在 3% 氢氧化钠溶液 24 h。观察石质表面变化情况，发现两块石质文物表面均没有出现泛白、脱皮、酥松等现象，说明所制备的封护材料具有较好的耐酸、耐碱性能。

3.3.4. 模拟抗风化试验

抗风化性能是衡量封护材料性能是否优异的一个重要指标，而自然界石质文物的风化是一个长期的过程，所以本实验室进行了模拟抗风化试验，以此来评估所制备的封护材料的封护性能。为了进行对比，选取两块清洗过的石质样品，其中一块作为对比，不做任何处理；另外一块用所制备的氟硅聚合物材料反复涂覆 3 次。

将它们同时在 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 4 h，然后在 -10°C 的冰箱中冷冻 4 h，取出后在 60°C 烘箱中烘干 4 h，此为一个循环；重复多个循环，观察石质样品表面的变化情况，并记录每个循环石质质量变化，根据以下公式计算质量损失率(Δm):

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

其中， m_1 是每个循环之前石质样品的质量， m_2 是每个循环之后石质样品的质量。

图 11 给出了循环次数与质量损失率的关系，由图可见，经过 8 次循环之后，由封护材料保护的试样，质量损失率变化不大，而未经封护的质量损失率下降。实际试验时可观察到，经过 18 次循环后，未封护的试样质量损失率急剧下降，且掉粉严重，表面变得粗糙不平，而封护的石质，外观无明显变化，说明所制备的氟硅丙烯酸酯共聚物具有较好的抗风化能力。因此，本试验研制的氟硅聚合物材料，在石质文物保护方面具有较好的应用前景

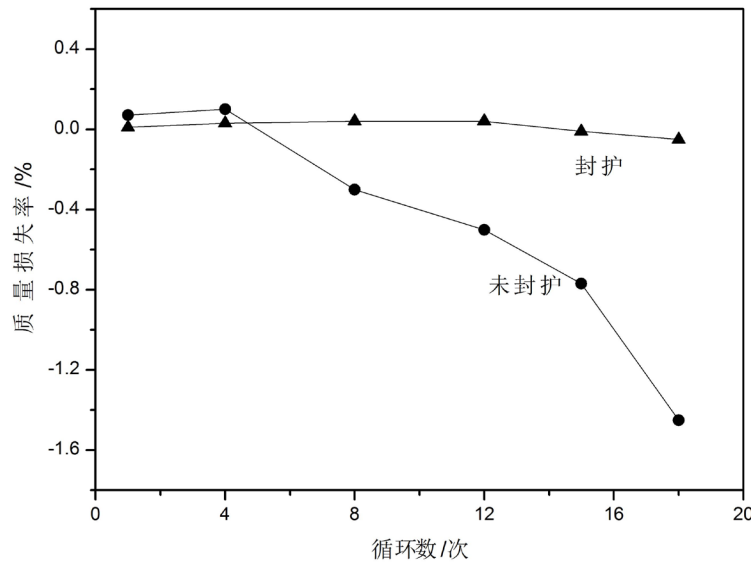


Figure 11. The weight loss of anti-ageing
图 11. 抗风化质量损失图

4. 结语

焦山碑林及摩崖石刻是我国传统书法艺术的瑰宝、民族的骄傲。随着岁月的流逝，碑文字迹模糊，造像轮廓不清，风化严重；通过 XRD 对焦山石质样本进行了矿物分析，得知焦山石刻的主要成分为方解石 CaCO_3 ，进一步分析了焦山碑刻风化的物理因素、化学因素、生物因素以及人为因素的风化机理；制备了一种含氟硅丙烯酸酯封护材料，该封护材料具有较好的稳定性、耐水、耐酸碱性及其抗风化能力，对石质文物的保护具有良好的效果。

基金项目

镇江市社会发展科技支撑计划项目资助(SH2013020 和 SH2014074)、江苏省普通高校研究生实践创新计划项目(SJLX_0477)。

参考文献 (References)

- [1] 邵高峰, 许淳淳 (2007) 环保型石质文物防风化剂的研制. *腐蚀与防护*, **28**, 562-565.
- [2] 齐迎萍 (2008) 化学材料在石质文物保护中的应用. *文物保护与考古科学*, **20**, 64-69.
- [3] 冯楠, 王蕙贞, 宋迪生 (2010) 环境因素对露天石质文物的危害——以集安市高句丽王城, 王陵和贵族墓葬为例. *边疆考古研究*, **9**, 316-324.
- [4] Giavarini, C., Santarelli, M.L., Natalini, R., et al. (2008) A non-linear model of sulphation of porous stones: Numerical simulations and preliminary laboratory assessments. *Journal of Cultural Heritage*, **9**, 14-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2007.12.001>
- [5] 周文静, 潘辰, 连宾 (2013) 环境污染加剧石质文物风化: 机理, 过程及防护措施. *地球与环境*, **41**, 451-459.
- [6] 张英姿, 范颖芳, 刘江林, 等 (2010) 模拟酸雨环境下 C40 混凝土抗压性能试验研究. *建筑材料学报*, **13**, 105-110.
- [7] Lee, C.H., Lee, M.S., Suh, M., et al. (2005) Weathering and deterioration of rock properties of the Dabotap pagoda (world cultural heritage), Republic of Korea. *Environmental Geology*, **47**, 547-557. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-004-1177-y>
- [8] 雷惊雷, 黄美燕, 陈卉丽, 等 (2012) 摩崖石刻风化及其保护材料. *材料导报*, **26**, 88-92.
- [9] 刘佳, 刘玉荣, 涂铭旌 (2013) 石质文物保护材料的研究进展. *重庆文理学院学报*, **32**, 13-18.