

化学修复材料在安岳石窟圆觉洞摩崖造像保护中的应用

刘渊 李叶平

圆觉洞摩崖造像位于四川省资阳市安岳县,为全国重点文物保护单位。造像分布在云居山南北两崖壁上,造像区长186米,高8~15米。现有窟龕72个,造像1933尊,浮雕石塔1座,碑刻题记25通。石窟开凿于唐代,延续至宋代。圆觉洞石刻区大部分保存完好,具有较高的历史、艺术、科学等价值。

近千年来,在长期自然营力作用的影响下,圆觉洞南北两崖各窟龕均存在不同程度的病害。北崖病害主要表现为:一是部分窟龕裸露崖面,存在风化病害(风化凹槽、风化剥落、起壳等)、生物病害(苔藓等将赋存岩体污染成一片墨绿色)、面流水冲蚀病害;二是部分窟龕岩体构造裂隙、卸荷裂隙及层面裂隙交错切割,将石窟区的岩体切割成巨块状,形成危岩体,威胁游客和文物的安全。南北崖这些病害已严重威胁石刻造像的安全,需要及时采取科学保护措施进行治理。化学材料在石窟寺文物保护中的应用比较普遍,主要有表面清洗材料、灌浆材料、防风化加固材料等。如龙门石窟研究院采用氨水清除石窟表面的黑色油垢,取得较好的效果。云冈石窟、大足石刻均采用环氧树脂材料进行石窟病害治理。石质文物造像表面风化的措施主要有清洗、表面封护、加固及日常保养维护等。常用的防风化保护材料有有机材料(石灰水、氢氧化钡、碱土硅酸盐、PS材料)、无机材料(小分子化合物和聚合有机物)、有机-无机杂化防风化材料,同时纳米材料、仿生材料等新型材料也有望广泛用于石窟寺文物的保护。

2007年至2013年,对安岳石窟圆觉洞10号龕采取防风化加固、生物风化防治保护措施,并对10号龕的窟龕进行了设计。2018年,对14号龕搭建临时支护。2021年至2022年,开展安岳石窟抢救保护(一期),对圆觉洞7号龕左壁危岩体加固,12号龕左壁中部危岩体加固,15号“龟鹤”龕危岩体加固,19号“福寿”龕上部危岩体加固等。以下对化学材料在圆觉洞摩崖造像保护中的应用做简要介绍。

有机硅材料 2007年至2013年,四川省文物局、德国慕尼黑工业大学、成都市文物考古研究

院组成的课题组(以下称课题组)采用有机硅类加固补强材料开展圆觉洞石刻区防风化加固保护研究。试验筛选了3种德国Remmers公司生产的有机硅类加固补强材料(KSEOH、KSE100、KSEOH300,主要成分为正硅酸乙酯)进行加固处理试验,以圆觉洞10号龕西侧崖壁作为试验区。研究表明,利用KSEOH加固补强处理后的区域,前后色泽无变化,未见苔藓生物病害,风化层增加强度为风化砂岩原强度的1.5倍,为新鲜砂岩强度的75%,渗透深度为8~10毫米。时至今日,试验区仍未见明显风化病害、苔藓等生物病害,达到了风化加固补强的效果。

砂浆类修复材料 课题组选用了5类砂浆类修复材料用于圆觉洞开裂部位修复加固、填补脱落部位空隙。材料1由70gRemmers专用石粉填料A、40gRemmers专用石粉填料B、130g石英粉、200g安岳当地红砂岩石粉和100mlSAE500(硅酸乙酯类材料)组成;材料2由70gRemmers专用石粉填料A、40gRemmers专用石粉填料B、300g安岳当地红砂岩石粉和100mlSAE500(硅酸乙酯类材料)组成;材料3是以火山灰为基础的灌浆材料(Mineros公司);材料4是M70的天然石材修复砂浆(JahnProdukten&SystemontwicklungBV公司);材料5是SK型修复砂浆(Remmers公司)。课题组选择材料1和材料2作为圆觉洞10号龕外侧面区域现场试验点位的修复材料(各项指标与圆觉洞石刻区的砂岩样品最为接近)。试验结果表明,完全固化后,试验区无表面开裂、层状剥离现象,外表色泽与周围岩石相匹配,修复后效果较好。

表面清洗剂 课题组选取了南崖37号龕附近若干附着苔藓的岩石作为标本,研究发现,岩石表面附着有真菌、细菌、放线菌,苔藓,以及硅藻、褐藻等各种藻类。选取10号龕下1米作为苔藓清洗试验区,使用去离子水加入50%乙醇制成的清洗剂进行清洗,清洗后效果较好。

环氧树脂 中国文化遗产研究院承建的安岳石窟抢救保护(一期)项目采用环氧树脂(水性环氧)灌浆粘结加固材料,对圆觉洞7号龕左壁危岩体、12号龕左壁中部危岩体、15号“龟鹤”龕危

岩体、19号“福寿”龕上部危岩体、35号龕、36号龕左侧窟壁岩体、57号龕左侧窟壁岩体、62号龕、63号龕、71号龕、72号龕等11窟不稳定的块体裂隙内部进行灌浆加固。项目于2022年12月完工,2024年12月四川省文物局专家验收通过。

超细水泥 中国文化遗产研究院采用超细水泥灌浆加固材料(注浆水灰比的范围为0.5~4.0,注浆压力为0.1~0.3MPa)对圆觉洞7号龕等窟龕体量相对较大岩石危险体开展裂隙灌浆结构性补强及锚固灌浆,取得较好的实施效果。

水硬性石灰 中国文化遗产研究院选用水硬性石灰作为圆觉洞7号龕等窟龕主要的封口堵漏材料,配比为传统石灰材料(料礓石)+偏高岭土+石英砂(或石粉),分别以石英砂、料礓石以质量比1:1、水灰比0.33拌制勾缝封口堵漏材料,实施效果较好。

2007年以来,圆觉洞采用的化学修复材料主要有有机硅材料、砂浆类修复材料、50%乙醇制成的清洗剂、环氧树脂、超细水泥、水硬性石灰。有机硅材料主要用于防风化加固,砂浆类修复材料用于开裂部位修复加固,乙醇用于表面微生物清洗,环氧树脂、超细水泥用于灌浆加固,水硬性石灰用于裂隙封堵,并取得较好的效果。

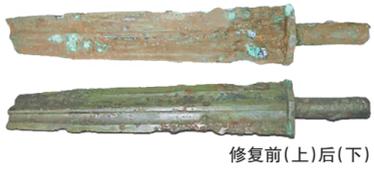
化学材料具有各自的优缺点。如环氧树脂抗风能力强、流动性好、不泛盐碱等,但常温下胶凝时间长、固化慢、易开裂,受热有蠕变现象。超细水泥虽具有良好的耐久性、抗压、抗折强度,但灌浆设备比较复杂、可能产生泛盐碱现象。因此探索性能良好的化学修复材料在石窟寺文物保护中的应用是十分必要的。

通过对圆觉洞摩崖造像化学修复材料进行总结发现,防风化加固材料、灌浆加固材料以及裂隙封堵材料的吸湿性能、热膨胀率、力学性能等性质应与安岳当地的新鲜砂岩性质相近,不与原岩发生化学反应,具有较好的流动性、可灌性等。在后续研究新的化学修复材料应用时,可考虑适当加入安岳原岩样品,以更好地适应岩体的赋存环境,也可以探索新型材料(如纳米材料等)在圆觉洞中的应用的可能性。

(作者单位:安岳石窟研究院)

战国青铜剑锈蚀分析与保护修复实践

崔晓娜 崔丽娟



修复前(上)后(下)

有重要意义,也是文物考古与科技修复协作中的核心环节之一。

锈蚀类型分析

表面硬结物 青铜剑在长期埋藏或出土后,表面常形成坚硬的锈硬结物,这是一种常见的病害类型。硬结物主要成分是铜的氧化物、碳酸盐和氯化物等,其颜色从浅绿色到深褐色不等,具体取决于矿物成分和氧化程度。硬结物的特征在于其质地坚硬,附着力较强,通常与青铜基体牢固结合,甚至可能与周围的土壤相互渗透。这种锈蚀类型对青铜剑表面细节和纹饰具有明显的破坏作用,覆盖层过厚时可能掩盖原始工艺细节,且在去除过程中可能对基体造成不可逆损伤。硬结物的形成表明文物所处的环境具有较高的湿度或长期与水接触,同时可能伴随复杂的土壤化学反应。

点蚀 这是青铜剑锈蚀过程中极具破坏力的一种腐蚀类型,其表现为青铜基体表面出现局部的点状小孔或深坑。点蚀通常起因于基体合金成分不均匀性,尤其是在微量杂质或局部缺陷的存在下更易发生。点蚀的典型特征为腐蚀区域边缘清晰,深度大于直径,且内部常伴有腐蚀产物氯化铜、氯化亚铜等。这种腐蚀类型对青铜剑的力学性能影响较大,可能导致剑体酥酥、断裂或其他不可修复的损伤。点蚀的存在也表明文物埋藏环境中存在高浓度的腐蚀性离子,例如氯化物、硫化物或酸性成分等。

层状堆积 它是青铜剑表面常见的腐蚀形态,其特征为锈产物沿基体表面呈层状沉积,形成多层叠加的结构。这种类型的锈蚀主要发生在湿度和温度周期性变化的环境中,锈蚀过程受环境波动的影响较大。层状堆积通常伴随基体表面材料的逐步流失,深层腐蚀导致剑体厚度减薄,影响结构完整性。堆积层的形成机制与腐蚀产物的溶解—再沉积过程密切相关,外层堆积层较松散,而内层较致密,甚至可能与基体形成强结合。这种锈蚀类型往往反映出文物埋藏环境具有长期的水分和腐蚀离子侵入的特性,同时表明腐蚀过程的多阶段性及复杂性。

修复技术与应用

物理清洗技术 这是青铜剑除锈中最基础也最常用的方法,主要依靠机械手段去除青铜器表面的泥土、腐蚀产物及其他附着物。常用的机械清理工具包括手术刀、竹签、微型雕刻刀、洁牙机、文物专用喷砂机等,辅以显微操作以提高精

细度。对于战国时期的青铜剑,由于其锈蚀状态复杂,常伴有包裹性锈层,必须在保持文物原貌和不破坏其表层纹饰的前提下进行清洗。因此,在操作时常采用逐层剥离的方式进行,结合光学检测技术实时观察腐蚀层的厚度与分布,确保只去除不稳定的腐蚀产物而保留稳定的锈层。物理清洗不仅是修复的第一步,更为后续的化学和电化学处理奠定了基础。

化学处理技术 化学方法常与物理技术结合使用以去除青铜剑表面坚硬的锈层,先行机械去除松软锈层,再进行化学处理,通过这种多种相结合的方式,可以更有效地提升修复的质量与文物的保存寿命,常用的化学清洗剂包括低浓度的柠檬酸、EDTA二钠盐等试剂。对于点蚀等有害锈蚀,一般使用锌粉法、过氧化氢法等去除有害的氯离子。化学处理要控制反应的速率与深度,以免过度清洗可能损害青铜表层的原始纹饰或导致材质脆化,同时化学处理后还需彻底清洗试剂残留。

电化学修复技术 这是近年来青铜器保护领域的重要发展方向,特别适用于严重锈蚀或含有活性离子的青铜器。该技术主要通过电化学还原反应,将铜的腐蚀产物还原为稳定的金属态或惰性化合物,达到抑制锈层发展的目的。常见方法包括阴极还原、电解去氯和电化学稳定化处理。在电化学修复过程中,青铜剑通常被置于特定的电解液中,通过控制电压和电流密度,使其作为阴极接受电子,从而将腐蚀层中的铜离子还原。电化学处理还能有效去除青铜剑中由于土壤污染而带入的氯离子,防止其在文物保存过程中引发“青铜病”的再次爆发。该技术具有清洗深度高、损伤小、可控性强等优点,但同时操作技术和设备要求较高,需在严格的实验条件下进行,并结合材料分析手段,如X射线荧光分析(XRF)和扫描电镜分析(SEM),以监测修复过程和效果。随着技术发展,电化学修复正逐渐向微型化和智能化方向发展,为青铜器特别是青铜剑的长期保护提供更为科学的手段。

现代科技在修复中的应用 三维扫描技术在青铜剑修复中的应用代表了现代科技与传统修复的有效结合,该技术通过高精度的结构光扫描系统,能够精确捕捉青铜剑的几何形状和表面细节,分辨率可达微米级别。在修复过程中,三维扫描不仅可用于记录修复前的原始状态,还能通过专业建模辅助修复方案的制定。扫描数据经过专业软件处理后,可以生成精确的三维模型,这些模型能够用于缺失部分的数字化修复预案,并通过3D打印技术制作出修复用的辅助工具或支撑结构。这种数字化记录和辅助修复的方法不仅可以提高修复的精确度,还能为文物修复提供可靠的数字档案,使修复过程更加科学化和规范化。

通过上述分析,修复人员对战国青铜剑锈蚀机理和修复技术有了系统的认识。修复过程中,始终遵循文物保护基本原则,并结合分析检测、化学保护、三维扫描等技术手段,使修复保护工作朝着更加科学化、精准化的方向发展。

(作者单位:利津县博物馆)



“机杼精工”篇章展览现场

1月17日至4月20日,由海南省博物馆主办、故宫博物院、中国国家博物馆、中国民族博物馆等18家文博单位协办的“警若天工——中国古代文物中的科技奥秘”展在海南省博物馆开展。此次展览聚焦古代文物中的科技奥秘,通过“灼灼铜华”“文明载体”“千年瓷韵”“琼楼玉宇”“机杼精工”五个篇章,展出145件/套精品文物(其中珍贵文物93件/套,占比超过64%)。其中包括清乾隆明黄色纳纱彩云龙纹男单朝袍、麒麟献寿黄龙升天图龙袍、锦缎绣靴等纺织品文物。展示出早在三千年以前,我国先民就已熟练掌握棉、麻和蚕丝等天然纤维的传统手工技艺。

由于纺织品文物对环境特别敏感,对展陈环境要求十分严格,而海南省博物馆属热带季风海洋性气候,高温多雨、湿度大。因此,本次展览从控制光照、控制温湿度、有害生物防治、控制空气污染物等方面出发,采取多项措施进行了保护,以期为热带地区博物馆展览的文物预防性保护工作提供参考。

控制光照

纺织品文物多为有机质,易受光照环境的红外线及紫外线影响,过长时间或者太强的光照会使纤维的长分子链发生断裂,使纤维素聚合度降低,机械强度下降,从而导致材料弹性减弱、变脆,甚至断开破碎;另一种破坏是使织物褪色,颜色光泽变暗;也可引起织物的局部过热或干脆。光照影响是反应缓慢的化学变化,起初并不显著,但随着时间的推移,其后果会变得严重,即使在停止光照后,身处黑暗环境中仍会持续造成破坏。

本次展出的丝织品文物,特别是朝袍,用料考究、色彩雅正丰富且层次分明。为了有效控制光照所造成的损害并最大限度地减少危害,也为了使展品整体突出,提高陈列信息的传递效率,在照明设计时,根据纺织品文物的陈列形式,主要采用洗墙均匀投光与重点照明结合的照明方式;展柜内部以LED灯作为光源,外部采用低反射夹层安全玻璃,有效降低低光辐射对文物的影响;LED光源角度及光照度是可以调节的,可以避免眩光以及对文物的直接照射。对纺织品文物来说,要求其照度在50勒克斯以下。展馆采用博物馆专业级LED芯片,光谱中紫外线和红外线等均不在其中。此外为有效保护展品安全,减少光照时长,展厅采用两套照明设备,白天采用展陈灯光,展厅闭馆后采用夜晚的灯光,有效降低了光照对纺织品类文物的影响。

控制温湿度

在纺织品文物保存环境中,展厅温湿度条件十分关键。湿度是空气的冷热程度,湿度是空气的潮湿程度。我们通常所说的湿度是指相对湿度,它随着温度的变化而发生变化。环境温度的升高,会使纺织纤维材料中的分子获得更多的能量成为活化分子,从而造成纺织产品的老化。纺织品属于疏松多孔型材料,环境中相对湿度较大,会使纺织纤维吸水引起体积膨胀,从而发生变形、纤维强度降低、色彩减退。所以,对于纺织品文物的保管,湿度的控制是需要格外重视的。纺织品类展览的温湿度参考范围为:温度为15~25℃,相对湿度为55%~65%,在此数值范围内,湿度和湿度缓慢波动,有利于文物的保存。海南常年相对湿度平均在85%左右,尤其是展览期间经历春雨期和回南天,温度高、空气湿度特别大,长时间处于这种环境条件下,对文物特别是纺织品类文物极其不利。因此,降温和除湿是该展厅环境的调控重点。

对展馆环境进行改造。根据展厅尺寸加装空调,中央空调系统按照温度、湿度标准在文物进展前一周开启,统一设定温度为20℃,并调配人力、电力保障设备24小时正常运行;在展厅的进出口增设透明防潮帘,配备除湿机,辅助调节湿度;在展览开放期间控制游客流量,引导观众分批进馆,减少人体的水汽和自身热量原因导致的温湿度变化。

增强展柜气密性及微环境调节。一般将文物所在的小范围的环境称为文物微环境。展柜以专业的灯光、温度、湿度控制,为馆内文物提供稳定的保存环境,是馆内陈列文物的重要工具。展柜气密性、控湿控温效果是影响展柜内部微环境的主要因素。为增强气密性,采取新型环保密封胶条加强对接展柜内外空气的隔绝。展柜内的温湿度调节,其实也是由展馆的小环境来决定的。通过在展柜内放置干燥剂辅助调节展柜内相对湿度,同时做好柜内外温湿度监测。考虑到清乾隆朝袍、百鸟朝凤马面裙、锦缎绣靴等重点展品的特殊性,在展柜已基本安装温湿度监测终端的基础上,购置安装蓝牙温湿度设备,实时监控,实现了展柜内湿度的数字化,对黎锦龙袍进行装裱、塑封,再置于展柜内。

展柜经过上述几种操作后,平均温度保持在18~25℃,相对湿度平均控制在52%~57%,存放环境的稳定使文物安全得到有效保障。

有害生物防治

纤维素和蛋白质是纺织品纤维原料的主要成分,也是微生物和害虫的理想营养源,不少昆虫和真菌以纺织品为食或作为栖身之地,两者的重合使得纺织品变成了这些生物的侵蚀对象。有害生物防治的危害不仅表现在其蛀蚀、蛀食所造成的直接损害或破坏,而且害虫在活动过程中所释放大量的分泌物、排泄物,也会腐蚀纺织品,更有甚者会促使周围真菌、细菌快速繁殖、生长,从而造成纺织品霉变、腐烂、腐朽以至更严重的损害和破坏。为做好有害生物防治工作,在展品进展前,用拟菊酯类、新烟碱类等药物对装修完展厅进行消杀,消杀对象为展厅内对展品易造成损害的蟑螂、蠹虫、白蚁、书虱,以及对展厅室内参观环境造成影响的蚊、蝇等害虫。同时组织文保人员定期对展厅进行巡查,做好防护工作。

控制空气污染物

博物馆展陈环境的空气污染物主要是文物所处环境中的微尘、建筑装修导致的有害气体微粒等。纺织品因其多孔性,具有一定的吸附力,如不进行控制,这些空气污染物会随着时间的推移逐渐附着在纺织品的表面,致使其色泽黯淡。所以在设计布展时一定要选用符合环保的材料,现场卫生要及时做好,这样才能最大限度地降低施工对环境的污染;针对特殊文物对环境的要求,文物进展前还必须对环境进行检测,在要求范围内,方可使文物进入展厅。

文物是历史文化的物质载体,一旦损毁便无法复原。文物预防性保护是文化传承的基础,其目的是在文物受损前主动采取干预措施,最大限度地保障文物藏品尽可能维持原状,防止文物损伤,延长文物寿命。对于对环境比较敏感的纺织品文物,建议在满足陈列展览需要的同时,尽量减少一般照明,有效控制展柜内照明,采用红外感应装置器自动控制,人来灯开,人走灯灭,同时可在设计时加入展馆地灯或气氛灯等元素,进一步保证文物和观众的安全,也能相应减少展览成本。其次展柜作为文物重要展示平台,增强其控湿、净化、低氧、控温等主动调控模块的性能,引进新型保护技术、材料,如恒湿模块、纳米材料防腐等,营造低氧恒温恒湿洁净展柜,能较好地保护文物。对于常设基本陈列,可采取定期更换展品的方式对文物进行有效防护。

(作者单位:海南省博物馆)



麒麟献寿黄龙升天图龙袍 中国(海南)南海博物馆藏

纺织品文物在博物馆展览中的预防性保护

——以「警若天工——中国古代文物中的科技奥秘」展为例 王婧