



无机化学在文物修复和保护中的应用

王晨仰¹ 杨 雯¹ 张 坤² 陈洪海¹ 赵丛苍¹ 王尧宇^{*2}

(¹ 西北大学文化遗产学院, 西安 710069)

(² 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127)

摘要: 本文探讨了无机化学在文物修复和保护研究中的应用。介绍了文物保护研究的无机化学原理和方法, 并从文物清洗、修复和保护等方面进行了论述。

关键词: 无机化学; 文物修复; 文物保护

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2018)12-2127-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.277

Application of Inorganic Chemistry in Restoration and Protection of Cultural Relics

WANG Chen-Yang¹ YANG Wen¹ ZHANG Kun²

CHEN Hong-Hai¹ ZHAO Cong-Cang¹ WANG Yao-Yu^{*2}

(¹ School of Culture Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(² College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Inorganic chemistry method is an important approach for the restoration and protection of cultural relics. This paper discusses the application of inorganic chemistry knowledge in the restoration and protection of cultural relics. The inorganic chemistry principles and methods in the study of preservation and protection of cultural relics were introduced in details, concerning the cleaning, restoration and protection of cultural relics.

Keywords: inorganic chemistry; restoration of cultural relics; protection of cultural relics

0 引 言

文物是文化的载体,是人类文明的传递者。我国作为世界上文明发源较早的国家,存留了无数具有历史、艺术和科学价值的遗迹或遗物。这些年代久远的历史文化遗产,随着时间的流逝和外界环境的影响,都经受着不同程度的污染、腐蚀等损害。这些损害极大地影响了文物安全,使文物失去了应有的价值。

文物修复和保护是利用化学、物理学、生物学、

地质学、环境科学等方法对文物进行科学认知,防止进一步污染、腐蚀,并最大限度地恢复其原貌,是一门综合性极强的学科,具有多学科交叉性特点^[1]。文物的物质属性决定了其变化归根结底是物质的物理及化学变化。其中,化学与文物保护及修复有着最紧密的联系。随着科学技术发展及文物保护的迫切需求,化学在文物保护与修复中发挥着越来越重要的作用。从人类文明发展历程来看,无机质文物具有最为悠久的历史。因此,无机化学在文物保护与修复中必然发挥着重要作用^[2]。

收稿日期:2018-09-07。收修改稿日期:2018-10-19。

国家社会科学重大基金(No.13&ZD102)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wyaoYu@nwu.edu.cn

尽管文物种类繁多,但文物保护主要依据病害进行针对性治理,其中最为常见的病害有污染物清除、脆弱文物加固、破碎文物粘结修复等。以下按照病害类型,结合文物种类就无机化学在文物保护与修复中的应用给予介绍。

1 陶瓷与砖石文物修复和保护

1.1 陶瓷与砖石文物清洗

陶器与砖石文物的修复与保护,首先是利用水、乙醇或丙酮进行清洗。对于难以清除的石灰质、石膏质及硅质污染物,主要依据污染物特性,利用无机化学反应对污染物进行分解清除。例如,对于石灰质沉积物,可用 10%(V/V)盐酸或硝酸分解其碳酸盐;对于石膏质沉积物,可用具有氧化性浓硝酸与其反应,将形成的硝酸盐溶解去除;对于硅质沉积物,尽管氢氟酸具有极好的溶解性,但对文物的腐蚀性极强。例如, Gaspar^[3]研究发现,用氢氟酸清洗石灰岩表面,除了使石灰岩严重褪色外,还会产生其他危害,尤其是对于砂岩等孔隙较大的岩石。事实上,在文物保护中,常采用氟化氢铵水溶液:如氟化铵及二氟化铵($\text{NH}_4\cdot\text{HF}_2$)均可作为溶解清洗剂,其最佳 pH 值在 2~4 之间;氟磷酸二钠($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)在 pH 值为 7~9 时具有很强的溶解清除作用^[4];采用氟化氢铵溶液清洗墓碑石具有良好的效果;利用氟化氢铵水溶液也可清洗砂岩、大理石、花岗岩,以及砖、瓦、水泥等。但研究发现,氟化氢铵溶液对砂岩有较强溶蚀作用,而对石灰岩和花岗岩则腐蚀比较轻微。

碱性溶液常用于皂化除油和硫酸盐污垢清洗。常用碱性清洗剂主要有碳酸铵、氨水、磷酸盐和硅酸盐类等。如采用碳酸铵药膏敷贴对教堂石灰岩表面黑色石膏壳层和白色结垢物具有良好效果。

此外,碱性溶液对于清除石质文物表面油烟污

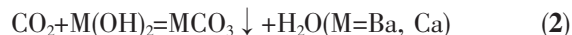
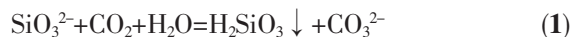
垢具有良好效果。可见,弱碱性清洗剂在石质文物的清洗中具有一定的应用前景。

1.2 陶瓷与砖石文物的修复和保护

陶瓷与砖石文物通常具有一定的脆性,因此,破损陶瓷与砖石文物的拼接、粘结、修复和补配极为普遍。陶瓷的传统修复和补配常用石膏($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)。其特点是可塑性好,施工工艺简单,使用方便,固化时间短,收缩率低。图 1 为赵丹丹等^[5]利用石膏修复破损永乐甜白釉盖罐的照片。

除了石膏粘结修补以外,还有其它无机质修补材料。如硅酸盐类胶粘剂水玻璃具有较好粘接能力和耐热性能。修补时,可由玻璃釉渣粉和水玻璃调节使用。氧化铜-磷酸胶是一种双组分室温固化胶粘剂。以密度为 $1.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 磷酸溶解氢氧化铝形成磷酸铝溶液与 300 目氧化铜粉末调节成粘稠状,将其迅速涂布在清洁和干燥的被粘材料上,粘合后在室温下放置 2~3 h 即可凝固,在 80 °C 烘箱中保温 2~4 h,即粘接牢固。这种胶因脆性较大,多适于套接或槽接,不适用于平面粘接。

除粘结修补陶质及石质文物外,风化文物的表面加固在文物保护中也很普遍。在石质文物的修复加固方面,常利用硅酸钠和硅酸钾等黏稠水溶液浸渗至陶质或石质表面脆弱孔隙中,通过与文物本体交联或原位转化为硅酸沉淀物(式 1),以达到修复加固的作用。如我国敦煌研究院李最雄等^[6]利用高模数硅酸钾加固石质文物,取得了较好效果。氢氧化钡及氢氧化钙也常被用来加固表面风化的石灰石或大理石(式 2)。



例如,位于美国哈特佛得城的康涅狄格州议会大厦是由 43 种不同的石材建成,在对其表面



图 1 永乐甜白釉盖罐修复前(左)和修复后(右)^[5]

Fig.1 Yongle Lovely White Glaze Cover before repair (left) and after repair (right)^[5]

加固时就用到了 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^[7]; 意大利的 Lucia^[8]也曾使用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 加固了大理石。另一方面,对石质文物的表面保护是为了减缓风化的速度,延长石质文物的寿命。事实上,石材本身的渗透性较差,因而加固材料渗透深度受到很大限制。其结果往往是在文物表面易形成保护薄层,但是这样的薄层在自然环境变化中容易产生剥落。因此,尽管人们进行了不懈努力,但石材文物的加固仍是一个挑战性难题。

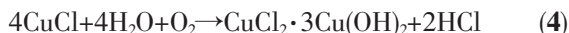
1.3 金属文物修复

1.3.1 青铜器修复

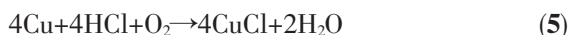
除锈是青铜器修复保护的最重要内容。粉状锈是青铜器表面污染的最主要形式,了解其形成机理对于除锈及防止其发生具有积极意义。普遍认为,青铜器的锈蚀主要分为氯化亚铜形成阶段(式 3):



延伸腐蚀阶段:水和氧气均有很强的穿透力,可不断与内部氯化亚铜反应生成碱式氯化铜(式 4):

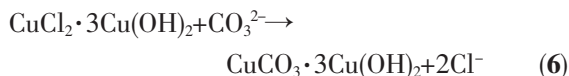


生成的盐酸再与铜反应(式 5):



上述反应的循环腐蚀过程,将导致青铜器表面产生粉化。

显然氯离子是青铜器害锈的源头。因此,清除氯离子成为根治粉状锈的重要方法之一。实验发现,用去离子水仅可去除游离的氯离子,但不能去除结合态的氯离子,因此,无法根除粉状锈。而倍半碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液可有效去除其中 70% 的氯离子,尽管不能完全清除氯离子,但对于缓解粉状锈发生具有特别积极意义(式 6)。



倍半碳酸钠对除去碱式氯化铜中的氯离子有效,但难以去除氯化亚铜中的氯,因此,在潮湿环境中,仍会发生粉状锈现象。而乙腈水溶液可以很好地脱除氯离子从而达到防止粉状锈的目的,因为乙腈不仅可以通过配位作用释放碱式氯化铜中的氯离子,而且可以释放氯化亚铜中的氯离子(式 7)。



双氧水(H_2O_2)作为氧化剂可以将氯化亚铜氧化为可溶性氯化铜,也具有脱除氯离子的作用,过量双氧水可经微热分解除除。此方法除去氯离子彻底,处理时间短,较为简便^[9-11]。

利用银离子与氯离子反应生成的致密膜可以

抑制氯化亚铜的形成,这是青铜器修复的另一有效方法。用乙醇将氧化银调制成糊状,涂抹在锈蚀的器物上,氧化银在潮湿条件下遇氯化物形成棕褐色氯化银致密膜(式 8),封闭氯化亚铜的暴露面,以达到控制青铜器腐蚀的目的。



苯并三氮唑(BTAH)与铜离子可形成不溶于水和大多数有机溶剂的配合物,与此同时,可以将氯离子释放出来(式 9)。这种配合物具有线性聚合物结构(图 2),可在青铜器表面形成透明稳定保护膜,从而阻止锈化腐蚀发展^[9-10,12]。

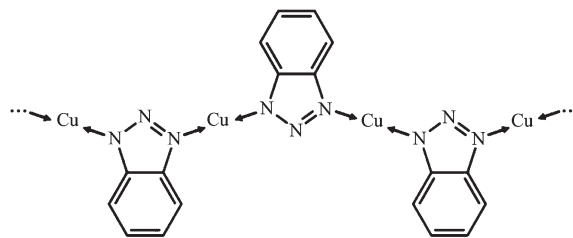
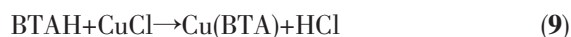


图 2 苯并三氮唑和铜形成的配位聚合物薄膜结构图^[9]

Fig.2 Structure of coordination polymer film formed by benzotriazole with copper^[9]

1963 年,在陕西宝鸡出土的一件西周早期青铜器“何尊”用氧化银局部封闭锈体并对整个器物进行了苯并三氮唑的处理,至今未发现该国宝级青铜器有明显的新锈蚀产生(图 3)^[9,13]。

1.3.2 铁质文物修复

与青铜器一样,锈蚀修复是铁质文物修复的核心。锈蚀是一个较为复杂的过程,但锈蚀的主要成分为:氧化物(Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 $[\text{FeO}(\text{OH})]$),硫化物(FeS 、 Fe_3S_4)、氯化物(FeCl_3)、硫酸盐等。对这些锈蚀的清除以及防止进一步锈蚀就成为铁质文物修复的主要任务。一般而言,利用机械方法剥离浮锈,然后利用具有配位作用的有机酸保护性地溶解文物表面的附着物,有机酸能与铁离子形成配合物而清除铁锈,如柠檬酸或单宁酸、草酸钠、EDTA 钠盐等。尤其是单宁酸可与铁离子形成稳定的螯合物致密膜,便于随后进行脱盐处理和缓蚀保护。

碱性溶液脱盐(主要是氯化物)是最常见的方法。其原理是,利用碱金属氢氧化物水溶液或乙醇溶液处理锈蚀铁质文物,在不显著影响铁器本身条件下,通过复分解反应使氯化物进入溶液,达到对促进铁器腐蚀的氯离子的脱除。研究表明,氢氧化



图 3 保护性处理后的国宝青铜器“何尊”及其上的铭文^[13]

Fig.3 National treasure bronzes “Bronze Statue” after preservation and its inscription^[13]

钠脱除氯离子效果较好,但由于利用水溶液,可能会引起新铁锈的形成。氢氧化锂乙醇溶液脱除氯离子相对较差,但由于使用醇溶液,不易引起新铁锈形成。对氯离子较少的铁器选用氢氧化锂的乙醇溶液处理较好,对于含氯离子较多时,上述 2 种方法结合起来较为适宜。

缓蚀保护是抑制金属文物进一步腐蚀的重要方法。钼酸钠和硅酸钠常被用于铁器文物的缓蚀。铁器文物经 Na_2MoO_4 溶液处理后, Na_2MoO_4 促使铁器表面的有害锈($\gamma\text{-FeOOH}$)向无害锈(Fe_2O_3)转变,表面生成由 Fe_2O_3 、 MoO_3 和 FeMoO_4 等组成的致密缓蚀膜。硅酸盐也具有对铁器的缓蚀性能,硅酸根可吸附在铁器表面羟基上,在表面形成由 Fe_2O_3 、 Fe_2SiO_4 和 $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ 组成的薄膜,从而对铁器文物基体腐蚀有较好的抑制作用。铬酸钠或磷酸二氢钠可与铁离子作用分别形成不溶性铬酸铁 FeCrO_4 和

FePO_4 , 发挥钝化作用。

1.4 土遗址保护

土遗址是以土为主要建造材料的遗迹和遗物,包括土坯墙体、房屋地面、城墙、土塔、窖穴、窑炉和陵墓等。土是由石英、高岭石、长石和蒙脱石等构成的多层孔状堆积结构的复合材料,其团粒间靠静电作用联系在一起。而介电常数较大的水分子可以降低其静电相互作用。因此,水对土遗址的伤害是致命的。图 4 左图展示了水导致土遗址表面结片层脱落现象。同时,由于水分迁移引起的盐害也会对土遗址产生严重威胁。可溶性盐在土遗址表面结晶膨胀将挤压土壤颗粒使表面酥粉与坑蚀(图 4 右)^[14-17]。

目前在土遗址的加固保护中,无机材料的使用较为广泛且效果显著。应用石灰、氢氧化钡和水玻璃对于土遗址的加固保护最为普遍。

1.4.1 氢氧化钙、氢氧化钡

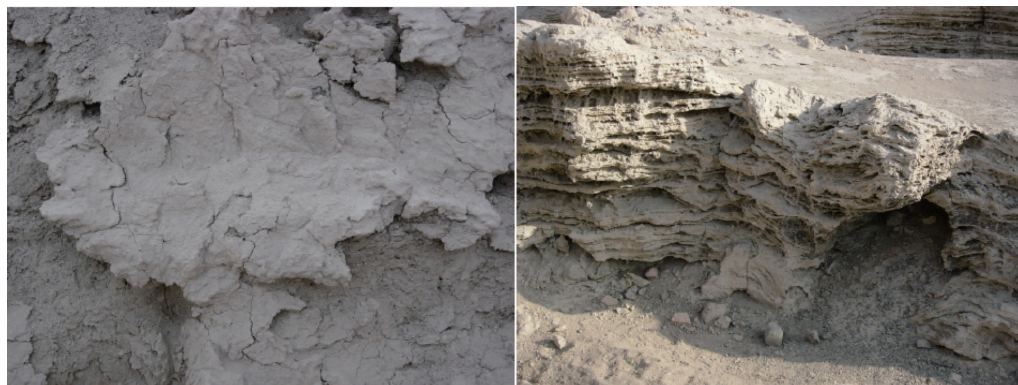
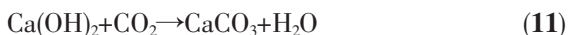


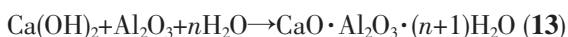
图 4 土遗址受到雨蚀(左)和风蚀(右)的破坏^[14]

Fig.4 Destruction of soil sites by rain erosion (left) and wind erosion (right)^[14]

氢氧化钙加固保护机理如下(式 10 和 11):



一方面,氢氧化钙的碱性有利于土壤硅铝酸盐碱的缩合,具有使土遗址硬化的作用。另一方面,钙离子与土壤中的钾、钠等离子发生交换反应,使钙离子与硅铝酸阴离子通过静电作用存在于土壤结构中,生成硅酸钙和铝酸钙,起到稳定土壤团粒的作用(式 12 和 13)。



同时,氢氧化钙会与空气中的二氧化碳反应生



尽管水玻璃与土壤间的反应较为复杂,但上述反应是其提高土遗址力学强度的关键。同时,水玻璃中的硅酸盐,也将参与上述反应,从而进一步提高土壤颗粒间粘结力。例如,模数为 3.8~4.0 的硅酸钾(PS)已被用于土遗址的加固保护(图 5)^[6],如西夏王陵^[19]、交河故城^[20]、高昌故城^[21]等土遗址的加固。

值得说明的是,除了无机加固材料外,硅酸乙

成碳酸钙胶结物,起到一定程度的胶结作用,从而强化了土质结构的整体性。

氢氧化钡加固土遗址的机理与氢氧化钙相似,但氢氧化钡的加固保护效果要比氢氧化钙好。这是因为氢氧化钡常温下的溶解度为 $0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,远大于氢氧化钙,具有更丰富的胶结加固位点^[15]。

1.4.2 水玻璃

水玻璃是碱金属钠或钾的硅酸盐,其化学式为 $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$, n 为模数),水溶液具有强碱性。在强碱性条件下,土壤团粒主要成分硅铝酸盐会发生溶解,形成单体 HO-Si(ONa)_3 及 HO-Al(ONa)_3 。这些单体间发生缩聚,形成二聚体或三聚体(式 14~19)^[18]。

酯及长链烷基有机硅氧烷也在土遗址保护中被采用。尽管该类加固剂不是典型的无机物,但实质上发挥交联加固作用主要是源于硅氧烷水解产物硅醇间缩合形成 Si-O-Si 键的反应。另外,在土遗址保护中,仅仅考虑加固强度是远远不够的,还需考虑加固剂渗透深度及避免土遗址表面形成硬壳现象。

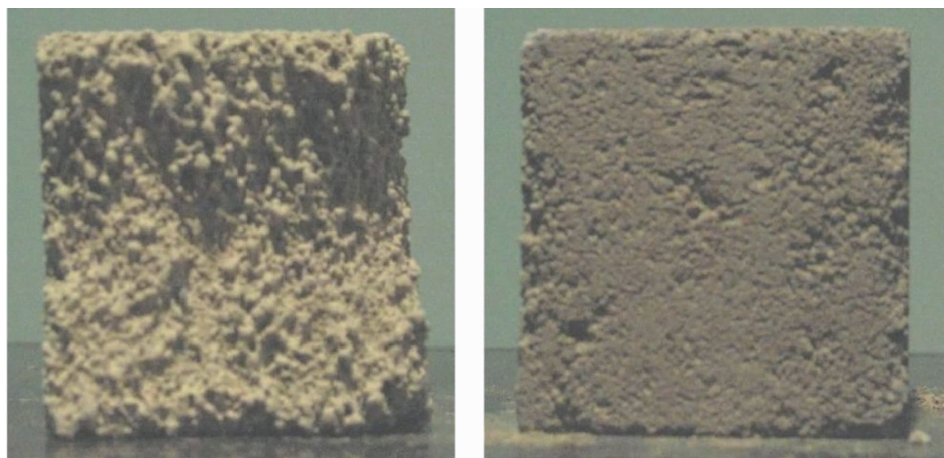


图 5 使用硅酸钾(PS)加固前(左)和加固后(右)的高昌故城土体在 $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 挟沙风蚀 10 min 后的效果图^[21]

Fig.5 Effect of wind erosion on the soil of Gaochang ancient city before (left) and after (right) strengthening with potassium silicate (PS) at $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ for 10 min^[21]

1.5 壁画文物修复和保护

壁画作为最古老的艺术表现形式在文物中具有十分重要的地位,它蕴含着文化、艺术、社会、科

学技术等诸多方面的重要信息。遗憾的是,历经百年甚至千年环境侵蚀,壁画都不同程度地产生了病害。因此,壁画保护成为文物保护中常规性的重要

工作^[22]。

1.5.1 壁画文物的清洗

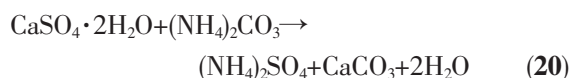
烟熏污染物的清洗是壁画表面清洁的典型。我国壁画烟熏病害较为普遍。如天水麦积山壁画、新疆克孜尔干佛洞及敦煌莫高窟壁画等均有不同程度的这种病害^[23]。烟熏污染物主要含有芳烃类化合物及碳黑等^[24]。传统方法用柠檬酸铵与轻汽油乳液作为洗涤剂;也有用异丙醇、松节油及丙酮混合物作为清洗液。除使用有机溶剂为主要成分清洗烟熏污染物外,无机物也常被用于此类污染物的清洗。如新疆博物馆就利用 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别对库木吐拉和克孜尔干佛洞进行了清洗,取得了不错的效果;段修业等^[22]选用 Na_2CO_3 作为清洗剂、柠檬酸为中和剂对莫高窟烟熏壁画清洗,效果较为理想。防扩散的凝胶清洗也得到广泛关注^[25]。事实上,表面脆弱壁画烟熏污染物的清洗仍是一个具有挑战性的课题。

1.5.2 壁画文物的修复和保护

壁画中可溶性盐结晶是危及壁画安全的重要因素,而不适当的修复方法或使用不相容的材料无疑是造成退化的其他主要原因。当壁画表面可溶性盐结晶时,其体积膨胀是造成壁画表面酥粉及剥离的直接原因。从无机盐的溶解度而言,除微溶的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 MgCO_3 及不溶的 CaCO_3 、 BaCO_3 、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 BaSO_4 ,壁画中大多数无机盐均具有

一定的可溶性。在这些无机盐中, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在盐害中具有特殊性。石膏结晶会导致画层表面或其附近发生严重的崩解、微剥落和表面酥粉。但奇怪的是,以往用石膏修理或以石膏作为壁画辅助支撑体时,却几乎从来没有发现这种现象。这一现象表明,石膏在壁画表面的结晶与盐扩散有密切关系。为了修复因石膏结晶引起表面酥粉的壁画,提出了以下方法:

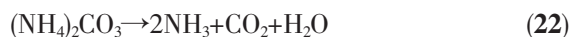
第一步,以碳酸铵转化微溶性硫酸钙为不溶性碳酸钙(式 20):



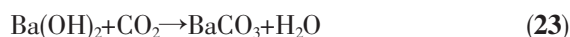
第二步,以氢氧化钡将上述反应生成的可溶性硫酸铵转化为不溶性硫酸钡(式 21):



其中:过量碳酸铵可发生分解反应(式 22):

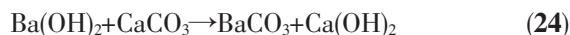


过量氢氧化钡与二氧化碳反应(式 23):



上述反应所生成的碳酸钡起到一定加固作用。

过量氢氧化钡与碳酸钙反应(式 24):



所生成的碳酸钡以及由氢氧化钙与二氧化碳反应形成的碳酸钙起到加固作用。上述方法被称为 Ferroni 法,在壁画修复中取得良好效果(图 6)^[26]。



图 6 以 Ferroni 法治理彩绘表面覆盖硫酸钙及表面起翘病害(左图:修复前;右图:修复后)^[26]

Fig.6 Treatment of the painted surface covered with calcium sulfate and surface warping disease by Ferroni method (Left: before restoration; Right: after restoration)^[26]

尽管在壁画表面加固修复中也有利用聚丙烯酸类 Paraloid B72 或聚乙烯醇缩丁醛等高分子材料,但就材料的耐久性及兼容性而言,以无机材料加固壁画更为适宜。

1.6 建筑粘结材料

糯米灰浆是中国古代应用最广泛的建筑胶凝材料之一。至少不晚于南北朝时期(公元 386—589 年),糯米灰浆加固就已成为比较成熟的技术。将糯米熬浆掺入陈化的石灰膏中可以增加灰浆的粘结强度、表面硬度、韧性和防渗性,明显提高砖石砌筑物的牢固程度和耐久性。例如南京、西安、荆州、开封等地的古城墙,以及钱塘江明清鱼鳞石塘等,虽经千百年的风雨冲刷,仍然非常坚固。事实证明糯米灰浆是性能优异的建筑胶凝材料。

研究发现,糯米浆对石灰形成碳酸钙起到类似生物矿化模板剂的作用。糯米浆中淀粉与钙离子配位作用限域碳酸钙结晶颗粒大小、形貌和结构,使形成的碳酸钙比纯石灰浆的颗粒要细小和致密,这种细密结构正是糯米灰浆抗压强度和表面硬度较高的微观基础。同时,糯米浆与形成的碳酸钙颗粒间存在协同作用,这种作用使糯米浆和碳酸钙颗粒分布均匀,形成了有机/无机协同作用复合结构,这是糯米灰浆具有较好韧性和强度的原因。糯米灰浆中石灰具有防腐作用。在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部转化为 CaCO_3 之前,强碱性环境能抑制和杀灭细菌,可有效防止糯米成分的腐烂^[27]。

1.7 有机质文物修复和保护

有机质因其易于降解使该类文物修复与保护更具挑战性。这里仅举几例无机化学在典型有机质文物保护中的应用示例。

1.7.1 纸张清洗与脱酸

过氧化氢或硼氢化钠可用于清除有色污染物,但过氧化氢对有机质本身以及有价值的颜色产生的影响必须给予重视。对于纸张文物漂白,过氧化氢一般建议在碱性条件下使用,因为在酸性条件下 H_2O_2 释放氧气对纸张有损伤作用。若纸张中含有铁或铜离子,因也有类似现象,不建议使用。硼氢化钠因其还原作用可使纸张中发色官能团还原而漂白,同时具有将纸张纤维羧基还原达到稳定纸张纤维的作用。曾有报道利用高锰酸钾漂白,但残留锰对纸张具有催化纸张纤维降解作用。次氯酸钠具有纸张漂白及去除狐斑作用,但也可引起纸张纤维降解;次氯酸钙是一种适中的纸张漂白剂,且对纤维

降解作用较小,但会使纸张出现不自然的白色^[28]。

纸张脱酸是文物保护中的重要内容。氢氧化钙可有效实现纸张脱酸,但引起的副作用不可忽视,如引起含木质素纸张变黄、墨水变褐;碳酸氢镁具有良好脱酸作用,但存在对纸张纤维降解、纸张变黄(比氢氧化钙更强)、析出结晶等不利作用。碳酸氢钙与碳酸氢镁类似,但在副作用方面比碳酸氢镁小。当碳酸氢镁与碳酸氢钙物质的量之比为 5:1 时,具有良好脱酸效果。 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 不适宜用于纸张脱酸,其原因是可引起含木质素纸张变黄^[28-29]。

1.7.2 竹制品中铁离子去除

铁离子附着并渗透有机物变成铁化合物,这不仅导致污垢和污渍,而且成为有机质文物降解的催化剂。利用 EDTA 水溶液浸泡清洗,可通过配位作用将铁离子从致密或多孔的表面去除。这种方法已用于去除纸张、木材和皮革等有机质文物中由铁引起的污染物。

如竹简中所含有机物基本单元脱甲氧基后可生成邻苯二酚,这一反应使竹中含有大量酚类。土壤中的铁离子不断渗透进入到竹简的组织结构中,当出土后,在氧作用下二价铁被氧化变为三价铁。随后,三价铁离子与竹材中的酚类衍生物发生配位反应生成深色配位化合物,使竹简颜色变深,最终导致字迹难以辨认^[29]。为此,常用更易与铁离子发生配位反应的试剂同酚羟基竞争,从而将竹简中的三价铁脱除掉。张吉等^[30]利用与三价铁离子具有较好配位作用的抗坏血酸(维生素 C)对竹简进行脱色,结果表明,该反应没有气味、温和,且黑褐色的竹简能够在 1 d 内恢复到正常的浅褐色,经过长期观察,效果十分稳定。居延汉简的保护也利用了这一原理。

1.7.3 木质文物加固

早在 20 世纪,明矾处理木质文物已有报道。起初使用明矾是为了防止潮湿木质文物干燥时造成的开裂和变形^[31-32]。事实上,经过几十年的实践观察,发现这种方法存在严重问题。主要表现在明矾存在导致文物 pH 值降到 1 甚至更低,强酸性条件下对木质文物纤维催化降解。还有研究发现,金属离子对木质文物的降解具有显著的促进作用,真菌分泌铁离子,然后扩散到木材中,并被还原,最终促进羟基自由基形成从而破坏纤维素。Walsh 等^[33]提出了一种新的方法,该方法利用高分子在木材结构

内部形成一个交联的网络,并与 Fe^{3+} 离子结合。这些高分子形成的网络为木材结构提供有效的机械支持,高分子网络可以防止细菌群的生物攻击,网络与 Fe^{3+} 基团结合,防止铁离子扩散。这种策略在木质文物保护中将发挥重要作用。

2 结 论

在种类繁多的文物中,无机质文物的数量非常多,并且占有十分重要的地位。灵活熟悉地应用无机化学知识能够对解析无机质文物病害形成以及病害治理发挥积极作用。同时,许多有机质文物病害形成及治理也与无机物质存在着密不可分的联系。因此,无机化学在文物保护中发挥其应有的作用是非常自然的事。本论文通过典型文物清洗与加固等示例展示了无机化学在文物保护中的应用。尽管基于无机化学的文物保护取得了显著成就,但无机化学在文物修复和保护中的进一步具体应用仍存在着很多极具挑战性的研究课题。我们相信,在无机化学快速发展的今天,新型无机功能材料将会快速地不断涌现出来,从而能够对目前所需的文物保护材料提供更多更好选择,这无疑将使无机化学在文物保护中发挥越来越重要的作用。

参考文献:

- [1] ZHANG Yue-Ling (张月玲). *World of Antiquity*(文物世界), **2005**(4):78-80
- [2] ZHOU Ming-Zhe (周明哲). *Journal of Qingdao Technical College*(青岛职业技术学院学报), **2016**,**29**:60-61,78
- [3] Gaspar P, Hubbard C, McPhail D. et al. *J. Cult. Heritage*, **2003**,**4**:294-302
- [4] Demadis K D, Somara M, Mavredaki E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**:2952-2962
- [5] ZHAO Dan-Dan(赵丹丹). *Thesis for the Master's Degree of Nanjing University of the Arts*(南京艺术学院硕士论文), **2013**.
- [6] LI Zui-Xiong(李最雄). *China Science & Technology Pictorial* (中国科技画报), **2002**(7):18-20
- [7] Marsh P. *New Sci.*, **1977**,**76**:754-756
- [8] Toniolo L, Colombo C, Realini M, et al. *Annali di Chimica*, **2001**,**91**:813-821
- [9] XU Yu-Ming(徐毓明). *Chemistry*(化学通报), **1980**(10):37-41
- [10] WEI Shu-Ya(魏书亚). *Huaxia Archaeology*(华夏考古), **1995** (3):100-104,99
- [11] CHEN Hao(陈颢), MA Wei-Jun(马卫军). *Cleaning World* (清洗世界), **2015**,**31**:9-13,20
- [12] FANG You-Ling(方佑龄), ZHAO Wen-Kuan(赵文宽). *University Chemistry*(大学化学), **1991**,**6**:31-33
- [13] ZHAI Hui-Ping(翟慧萍). *Collection World*(收藏界), **2008**(2):90
- [14] LI Zui-Xiong(李最雄), ZHAO Lin-Yi(赵林毅), SUN Man-Li(孙满利). *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering* (岩石力学与工程学报), **2009**,**28**:1047-1054
- [15] YANG Fu-Wei(杨富巍). *Thesis for the Doctorate of Zhejiang University*(浙江大学博士论文), **2011**.
- [16] BAI Chong-Bin(白崇斌), MA Tao(马涛). *Relics and Museology* (文博), **2005**(4):12-17
- [17] WANG Yuan-Lin(王元林). *China Cultural Heritage Scientific Research*(中国文物科学研究), **2010**(1):13-20,34
- [18] WANG Guo-Dong(王国东), FAN Zhi-Guo(樊志国), LU Du-You(卢都友). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), **2009**,**28**(2):239-244
- [19] WANG Xu-Dong(王旭东), ZHANG Lu(张鲁), LI Zui-Xiong(李最雄), et al. *Dunhuang Research*(敦煌研究), **2002**(4):64-72,112-113
- [20] LI Li(李黎), CHEN Rui(陈锐), SHAO Ming-Shen(邵明申), et al. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering* (岩石力学与工程学报), **2009**,**28**:1074-1080
- [21] SHAO Ming-Shen(邵明申), LI Li(李黎), PEI Qiang-Qiang(裴强强), et al. *Journal of Engineering Geology*(工程地质学报), **2010**,**18**:371-375,384
- [22] SUN Ming-Yuan(孙明远). *Thesis for the Master's Degree of Zhejiang University*(浙江大学硕士论文), **2015**.
- [23] WANG Jin-Yu(王进玉). *Chemistry*(化学通报), **1992**(8):45-48
- [24] LÜ Jin-Shun(吕金顺), YANG Sheng(杨声), HU Cheng-Zu(胡承祖). *Chinese Journal of Chemical Education*(化学教育), **1996**(11):1-4,14
- [25] Baglioni M, Domingues J A L, Baglioni P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:19162-19172
- [26] Giorgi R, Ambrosi M, Baglioni P. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**:9374-9382
- [27] Yang F W, Zhang B J, Ma Q L. *Acc. Chem. Res.*, **2010**,**43** (6):936-944
- [28] Zervos S, Alexopoulou I. *Cellulose*, **2015**,**22**:2859-2897
- [29] ZHANG Jin-Ping(张金萍), XI San-Cai(奚三彩). *Sciences of Conservation and Archaeology* (文物保护与考古科学), **2003**,**15**(4):37-42,69
- [30] ZHANG Ji(张吉), HUANG Xi(黄希), HU Dong-Bo(胡东波). *University Chemistry*(大学化学), **2017**,**32**:35-40
- [31] McQueen C M A, Tamburini D, Braovac S. *Sci. Rep.*, **2018**, **8**:2901(8 Pages)
- [32] Lindahl K, Sahlstedt M, Sandström T. *3rd Triennial Conservation Conference at Northumbria University*. Newcastle Upon Tyne:[s.n.], **2006**:1-24
- [33] Zelinka S L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2014**,**111**:17700-17701