

碳酸盐原位保护技术在文物保护中的研究进展

刘 磊, 王秀峰

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 总结了生物技术、仿生技术和原位脱酸技术等碳酸盐原位保护技术及其机理。通过案例分析介绍了碳酸盐原位保护技术在不同种类文物保护中的应用(加固、修复、封护以及脱酸)及其效果。最后, 展望了碳酸盐保护材料与保护技术的发展前景。

关键词: 碳酸盐; 文物保护材料; 原位保护技术

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2024)02-0001-09

碳酸盐是金属阳离子与碳酸根化合形成的一类弱酸性盐类^[1], 在文物加固、修复、封护、脱酸等方面具有广泛应用。用于文物保护的碳酸盐以碳酸钙为主, 也包括碳酸镁、碳酸钡、碳酸锶等盐类。

原位合成或者参与原位反应的碳酸盐具有与文物本体材料相容性好、结合强度高、耐久性好、保护过程安全系数高、保护技术实施便捷、保护成本低等优点。通过刷涂、注射、喷涂、浇注、浸泡、浸渍、接种、真空浸渍、系统滴注、雾化等方法^[2-4]将碳酸盐材料的前驱体原位合成碳酸盐保护材料, 或者将制备好的碳酸盐直接应用于文物本体, 可以起到加固、修复、封护、脱酸等保护作用^[5-7]。目前, 大多数碳酸盐保护材料为微纳米结构, 随着材料科学的发展与保护技术的提高, 碳酸盐保护材料和原位保护技术在文物保护领域展现出良好的保护效果。

作者将系统介绍碳酸盐原位保护技术及其保护机理, 并基于研究案例分析了碳酸盐原位保护技术在多项文物保护工作中的应用效果, 最后对其发展前景进行了展望。

1 碳酸盐原位保护技术与机理

根据碳酸盐原位保护技术的反应过程和反应机理, 可以将其分为生物矿化、仿生合成和原位脱酸等。

收稿日期: 2023-04-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1520100); 陕西省重点研发计划项目(2020ZDLGY10-03)

通信作者: 王秀峰(1963—), 教授, 博士, 主要从事传感材料与器件、功能复合材料及其应用、文物保护、材料与艺术等研究, 13571905179, 553159292@qq.com

1.1 生物矿化

生物矿化技术是一种绿色环保的新型文物保护技术, 指在一定条件下通过生物体中蛋白质、氨基酸等有机模板调控或者诱导无机矿物质形成^[8], 可以从分子水平到介观水平对生成物的形状、大小、结构、位向和排列进行精确调控和组装。生成的生物矿物具有有序的结构和极佳的强度、断裂韧性、硬度等物化性能, 同时具有良好的生物相容性^[9]。利用生物矿化技术可实现石质文物修复和石材强度增强。

生物矿化最主要特征是从分子水平控制无机矿物相的结晶析出, 使得生成物具有优良的物理和化学性质。生物矿化可以生成不同类型的矿物质, 如碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、草酸盐、氧化物以及铁氧化物等, 其中以碳酸钙为主^[10-12]。该技术对文物和环境无污染, 安全系数高, 所需设备简单, 易操作, 便于推广应用^[13]。

生物矿化过程可分为四个阶段^[14]。(1)有机大分子的预组织(超分子预组织): 在生物沉积前构造一个有组织的反应环境, 提供无机物成核的位置。(2)界面分子识别: 在已形成的有机基质组装体控制下, 无机物在溶液中的有机-无机界面处成核。(3)生长调制: 无机相通过晶体生长进行组装得到亚单元, 其形态、大小和结构等受到有机基质组装体的控制。(4)细胞水平的再加工与调控: 在细胞参与下, 亚单元组装成高级的结构。

生物矿化机理主要包括生物诱导矿化和生物控制矿化两种方式, 这两种方式都受控于有机大分子基体, 且包括吸附、聚集和成核结晶的过程^[15]。微生物诱导碳酸钙沉淀技术(MICP)属于生物矿化,

指在过饱和溶液中,微生物新陈代谢产生的脲酶对尿素进行分解,分解生成的碳酸根离子以微生物的细胞壁或细胞外聚物质作为晶体成核位点,与外部环境中游离的金属阳离子发生反应形成沉淀,从而形成生物型碳酸钙^[16],其反应式见式(1)。MICP主要受生物种类、钙源、钙离子含量、微生物含量、环境温度和pH等因素影响,这些因素共同影响碳酸钙的成核、沉淀或生长、相变等过程^[17-20]。

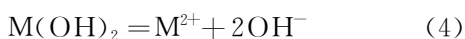
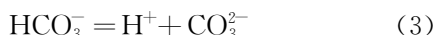
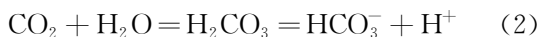


1.2 仿生合成

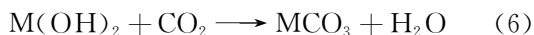
仿生合成技术是模拟生物体内的反应和天然物质的结构,以有机分子的组装体为模板,精确控制无机物的形成,制备具有特殊结构和性能的新型材料。其中,纳米材料的仿生合成是目前发展最快、最有前途的仿生合成技术。在文物保护中,常采用仿生合成技术将多种无机材料合成文物保护材料^[21]。仿生合成技术是一门交叉学科,涉及材料学、生物学、化学、物理学、力学、工程学等多种学科^[22-23]。

仿生矿化是通过模仿天然材料/结构的功能或者模仿生物体内化学反应生产无机矿物材料的过程。仿生矿化与温度、pH、粒子含量、过饱和度、无机离子和有机物等因素紧密相关^[23-25]。仿生矿化最关键的步骤就是通过有机分子形成特殊官能团调节无机物在其表面的成核与生长。从生物体直接提取的有机基质或者人工合成的具有特殊官能团的有机高分子添加剂可以作为成核模板,用来调控碳酸盐的成核、生长和聚集,从而影响碳酸盐的晶型、形貌、大小^[26-30]。

碳酸化是指碱土金属氢氧化物等传统钙源以及烷氧基钙等化学活性比较好的新型钙源在一定温度和湿度范围内与二氧化碳反应生成碳酸盐物质的过程,其主要的反应如式(2)~(6)所示。其中 M^{2+} 表示阳离子。碱土金属氧化物有氢氧化钙,氢氧化镁、氢氧化钡和氢氧化锶等。



总反应:



碳酸化动力学取决于温度、相对湿度、添加剂的种类和添加量、反应物表面积、气氛、二氧化碳含量以及分散体系等参数,这些参数可以控制碳酸盐的

晶型、形貌、粒度大小等^[31-35]。其中,相对湿度不仅影响碳酸化速率和收率,而且会强烈影响反应体系的过饱和度,使前驱体转化为可溶性的碳酸氢盐或不溶性的碳酸盐,最终控制碳酸盐的成核密度、无定形和结晶相的形成及其晶型,因此相对湿度是非常重要的控制参数^[36]。二氧化碳含量的增加会加快碳酸化的进程^[37]。在文物保护中,关于碳酸化作用的研究主要集中在以下两个方面:碳酸化过程和碳酸化后碳酸盐的相结构。在碳酸化过程中,碱土金属氢氧化物可能与有机物如短链醇反应生成其他物质。RODRIGUEZ-NAVARRO等^[38]研究发现,在纳米氢氧化钙颗粒反应过程中,除了与二氧化碳反应生成碳酸钙外,部分氢氧化钙还会与乙醇和异丙醇反应,分别转化为乙醇钙和异丙醇钙,但醇化钙的生成降低了氢氧化钙颗粒的碳酸化速率,并诱导形成亚稳态的球霏石,不利于碳酸化过程。

1.3 原位脱酸

原位脱酸技术是指碱性气体或者液相对文物本体中游离的酸性物质进行中和的技术,常应用于含纤维素文物的保护,例如纸质文物、木质文物等。脱酸主要有四种方法,分别是固相法、液相法、气相法和纳米脱酸法^[39-40]。

固相法是将碱性固体粉末颗粒如碳酸盐直接喷在文物纸张上,使碱性物质沉积,实现脱酸目的。液相法是以溶液(碱性水溶液、缓冲溶液、碱性有机溶剂)为介质,通过浸泡、喷雾等方式对文物本体进行处理,使溶液中的碱性物质与酸性物质反应达到脱酸的目的。液相法又可分为水溶液脱酸法和有机溶液脱酸法。水溶液脱酸法以水为溶剂溶解氢氧化钙、氢氧化镁、碳酸盐和碳酸氢化物等碱性脱酸剂进行脱酸,该方法无毒无害。有机溶液脱酸法以有机溶剂为脱酸剂的载体进行脱酸,降低了脱酸过程中脱酸剂对纤维间氢键的破坏。气相法是以可挥发性碱性气体如碳酸环己胺等为脱酸剂实现对含纤维素文物的脱酸。纳米脱酸法是将纳米前驱体颗粒渗入文物本体纤维之间,使其与空气中的二氧化碳和水发生反应生成弱碱性碳酸盐,随后弱碱性碳酸盐与酸性物质发生中和反应,完成脱酸保护^[41]。碳酸盐可在纸质文物本体内部形成碱性储层,有效防止其进一步酸化^[42]。此外还有一些新型脱酸法如超临界二氧化碳脱酸等。

2 碳酸盐原位保护案例分析

大量的研究案例表明,碳酸盐保护材料可以通

过原位保护技术对文物本体进行保护,以下将对石质文物、壁画、骨角质、土遗址、有机质文物等原位保护的国内外案例进行简要分析。

2.1 石质文物保护

石质文物是直接或者间接利用天然石材加工而成^[43-44]。常见的石质文物材料包括石灰石、大理石、花岗岩和砂岩等天然石材。石质文物虽然质地坚硬,但在自然因素(物理、化学、生物等)和人为因素影响下,文物本体会发生机械损伤、表面(层)风化、裂隙、空鼓,以及微生物和动植物导致的病害^[45]。岩石的材质不同,所受到的病害类型和程度也有所不同。石灰石、大理石等石质文物的主要成分是碳酸钙,通过将碳酸盐保护材料填补在石质文物本体内部的风化孔洞中以矿物桥的形式重建风化碎块之间的结合力,或者在石质文物本体内部原位合成新的碳酸盐网络,提高风化石质文物的力学强度,可以达到加固保护石质文物的目的,并且碳酸盐保护材料具有优异的相容性。

ZHU 等^[46]通过合成聚多巴胺(PDA)修饰纳米石灰(NL)材料(PDA@NL),对砂岩石样进行原位碳酸化加固。PDA 通过氢键均匀分布在 NL 粒子表面,使 NL 的比表面积变得非常高。涂刷在石样表面的 NL 或 PDA@NL 悬浮液会渗透进入石样中,由于 PDA@NL 悬浮液在石样中的渗透深度比纯 NL 悬浮液更深,因此 PDA@NL 对石样具有较好的加固作用;而且 PDA@NL 有助于改善石样的强度,但对其透气性、孔隙度和孔径分布没有明显的影响,并且碳酸化后的产物对石材也没有明显的副作用。LOPEZ-ARCE 等^[47]利用酵母发酵系统加速氢氧化钙纳米颗粒的碳酸化,对受损的石灰岩进行加固。高湿度环境中,酵母-糖溶液中的酵母发酵释放出二氧化碳和乙醇,加速了纳米氢氧化钙在 2-丙醇胶体分散体系中的碳酸化过程,经过 28 d 原位生成了 100%CaCO₃(文石和方解石)。结果发现,高湿度条件和酵母-糖溶液系统可以改善风化受损石灰岩的力学性能。WEN 等^[48]通过双置换反应,采用不同的表面活性剂控制碳酸钙的结晶过程,在砂岩表面沉积了不同晶型的碳酸钙膜。该膜层可有效阻止外界水分进入,使砂岩的耐候性大大提高。与传统的细菌矿化技术相比,该方法对碳酸钙的晶型和形貌的控制较容易,保护成本低,对砂岩的保护作用也较强。WANG 等^[49]开发了一种新型浸入式碳酸钙涂层,可应用于存在石膏结壳的石灰岩文物。

他们将乙醇酸钙/尿素的乙二醇溶液喷涂在石膏壳表面,加水使其碳酸化生成碳酸钙涂层,其中尿素作为碳源。该涂层有助于改善石样的密度、表面硬度和表面强度等,且具有优异的稳定性和相容性。

与自然界中碳酸盐相比,生物型碳酸盐往往具有更高的硬度和更好的耐腐蚀性,可增加石质文物的强度,降低其渗透性等,可应用于石灰岩、大理石等石质文物的保护^[50]。ZAMARREÑO 等^[51]将淡水细菌作为石材生物固化剂,对碳酸盐晶体进行了组织学染色处理。结果表明,活性细菌很少以单个细胞或多个细胞聚集的形式存在,而是沉淀成为碳酸盐晶体的组成部分。RODRIGUEZ-NAVARRO 等^[52]对西班牙格拉纳达三座历史建筑石灰岩石碑的选定区域进行了新型生物原位处理,通过喷涂细菌(黄色黏球菌)培养基和无菌营养液(无菌 M-3P 溶液)选择性激活石材内的产碳细菌,原位保护三座历史建筑的受损石灰岩。结果表明,这种新型生物固结方法不会堵塞石材孔隙,未造成石材颜色的明显变化,未产生有害菌群。JROUNDI 等^[53]提出了一种新型细菌自接种的方法用以保护石质文物,并将其应用于圣赫罗尼莫修道院(西班牙格拉纳达)的石灰岩保护。他们用专利培养液(M-3P)激活和培养从石材细菌群落中分离的产碳细菌(本土细菌群落),然后将整个产碳细菌群落与 M-3P 培养液一起原位应用(自接种)到同一块风化石材上,生成了有机胞外聚合物(EPS)-碳酸钙(CaCO₃)杂化纳米复合材料。所形成的细菌方解石在水和盐溶液中都不易溶解,且强度非常高,在 24 月内自接种处理岩石没有出现盐风化石颗粒崩解(砂化)和加固材料损失。该方法可以提供较好的加固效果,通过细菌介导系统诱导碳酸钙矿化,且无需微生物生长所需的活细胞和营养物质。PERITO 等^[54]用枯草芽孢杆菌细胞组分(BCF)诱导碳酸钙沉淀,先在石板进行测试,又在意大利安格拉大教堂遗址主正面的选定区域进行试验。他们将冻干的 BCF 溶解在氯化钙溶液中,然后用过饱和 Ca(HCO₃)₂ 溶液(Super C 溶液)喷洒在石材表面,以提供 Ca²⁺ 和二氧化碳。在 BCF 处理过程中,观察到孔隙内形成了新的生物方解石,吸水率明显下降。但该方法在石质文物原位合成加固的应用长期性还需进一步评估。

2.2 壁画保护

壁画主要分为建筑壁画、石窟壁画和墓葬壁画等,也可分为干壁画和湿壁画两大类^[55]。由于自然

和人为因素的影响,壁画会出现龟裂、剥落、褪色、空鼓、变色、酥碱、地仗层脱落、粉化、破裂、颜料层脱落、霉变等病害^[56-57]。有机材料是壁画保护广泛使用的材料,但其存在耐老化性差、兼容性差、使用寿命短等缺点^[58]。而碳酸盐保护材料可以避免有机材料的一些劣势,使颜料层长期固定在碳酸盐网络中。

在壁画原位引入分散性、渗透性均较好的纳米前驱体溶液使其原位生成纳米碳酸盐,可以实现对壁画的原位保护。对于病害严重且面积大的壁画,一般采用刷涂前驱体溶液的方式进行保护;对于面积较小的壁画则可用滴注前驱体溶液的方法。SALAMA等^[59]先用氯化钙、氢氧化钠和 Triton 100 制备了纳米氢氧化钙,再加入异丙醇配制成悬浮液,将悬浮液刷涂在圣耶利米修道院湿壁画背面对壁画进行保护。悬浮液渗透到壁画结构内部,再与二氧化碳结合产生碳酸钙,从而起到加固效果。SALAMA等^[60]将纳米石灰颗粒分散在乙醇溶液中,通过涂刷日本纸的方法将分散液注入埃及科普特壁画裂缝,使壁画处生成连接新旧碳酸钙的碳酸盐结构网络,从而对壁画起到保护作用。图1为壁画保护前后对比。ZHU等^[61]开发了一种简单、经济的合成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -BNNS 混合物水相方法,并采用该方法对唐代的古墓壁画进行碳酸化加固。结果表明,碳酸化加固后生成了新碳酸钙网络,使壁画具有更好的阻燃性能,可以有效防止火灾。为了更加有效地利用和捕获二氧化碳,GU等^[62]开发了一种石墨烯基纳米材料保护壁画的方法。他们通过水化法合成聚丙烯酸功能化石墨烯/纳米氢氧化钙材料 $[\text{PAAG}@\text{Ca}(\text{OH})_2]$,并将溶解于乙醇的 $\text{PAAG}@\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米复合材料刷涂在壁画模拟样品表面。由于该纳米复合材料具有高孔隙率、强吸附性、良好

的亲水性和渗透性,易于捕获和存储周围环境中的二氧化碳,使其在文物本体中更易于发生碳酸化。

生物矿化原位合成生物型碳酸钙也可应用于壁画保护。HELMi等^[63]通过球形芽孢杆菌合成生物型碳酸钙对壁画进行加固保护,研究了 pH、温度、脲酶含量等因素对碳酸钙形成的影响。结果表明,当乙酸钙作为纯钙来源,葡萄糖作为碳的纯来源时,碳酸钙的产率最差;碳酸钙的最佳沉淀温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$,脲酶的最佳质量浓度为 1 g/L 。

2.3 骨角质文物保护

骨角质文物主要包括人类和动物的骨骼、牙齿以及各类骨器等,其主要成分为磷酸钙、碳酸盐及氟化物等。由于温度、湿度、微生物、酸碱等因素的侵蚀破坏,骨质文物会发生开裂、表面粉化、剥落、力学强度降低、霉变腐烂等不同程度的病害^[64]。碳酸钙是骨骼的主要无机组成成分之一,碳酸盐保护材料具备优异的兼容性,可以对骨质文物进行一定程度的保护。

利用纳米颗粒分散体系在骨质文物本体原位生成纳米碳酸钙可以对骨角质文物进行加固保护,此方法将纳米技术与仿生技术结合起来,具有优异的保护效果。文石和方解石是纳米碳酸钙的主要晶型。SALVATORE等^[34]通过磷酸氢二铵(DAP)水溶液与分散在 2-丙醇中的氢氧化钙纳米颗粒的碳酸化反应对铁器时代人骨进行固结。NATALI等^[65]将氢氧化钙纳米颗粒分散在 2-丙醇溶液中形成分散液,以胶原蛋白作为有机模板,将分散液反复渗透进入骨样处,使其发生原位碳酸化生成文石晶体。碳酸化后骨样无剥落和酥化现象,表面更加致密和光滑,孔隙度降低,骨组织的硬度和强度增强。

微生物诱导碳酸钙沉积也可用于加固骨质文物。葛丹阳^[66]以氯化钙作为钙源,尿素为碳源,利用巴氏芽孢杆菌在考古骨的表面诱导生成碳酸钙,得到有机-无机复合型方解石,实现对考古骨的加固,其经生物碳酸钙加固前后的形貌如图2所示。测试表明,加固后考古骨的孔隙率大幅下降,抗压强度显著提高。

2.4 土遗址保护

土遗址是指用土作为主要建筑材料的遗址,例如土城墙、土塔、墓葬坑等^[67]。泥土是一种相对脆弱的材料。由于受到温度、水化学作用、风蚀、生物作用、可溶性盐等自然因素以及人为因素的影响,土遗址会发生开裂、剥落、坍塌、表面风化等不同程度



(a) 保护前 (b) 保护后

图1 壁画保护前后对比^[60]

Fig. 1 Comparison of mural painting befor (a) and after (b) conservation

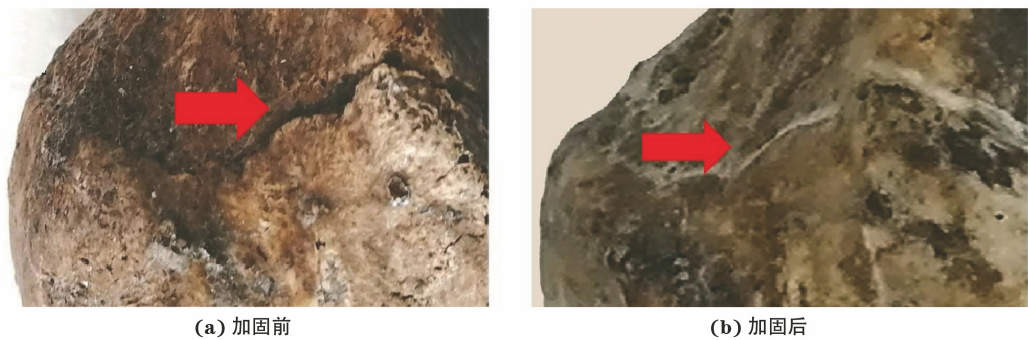


图2 考古骨经生物碳酸钙加固前后的对比

Fig.2 Comparison of archaeological bone before (a) and after (b) biological calcium carbonate reinforcement

的损害^[68-69]。近年来,按土遗址防风化材料的化学成分可将其分为无机材料、有机材料、复合材料三大类。作为土遗址防风化材料,纳米氢氧化物具有分散性好,不易团聚,易渗透等优点。将纳米氢氧化物渗透到土遗址内部并碳酸化生成纳米碳酸盐可以实现对土遗址的加固。

微生物诱导碳酸钙沉淀技术(MICP)和酶诱导碳酸钙沉淀技术(EICP)等生物技术在土遗址中诱导或调控生成新的碳酸盐网络,从而完成土体加固保护工作。MICP技术多用于加固砂土等颗粒尺寸较大的土遗址,而EICP技术多用于加固颗粒较小的黏土遗址。LIU等^[70]采用MICP技术对古黏土屋面瓦进行了保护。他们以巴氏芽孢杆菌DSM33作为钙化细菌,氯化钙和尿素作为胶结剂,采用刷涂法将细菌和胶结剂涂于样品表面,使表面形成抗侵蚀层(防水保护层)。结果表明,MICP技术可通过改变古黏土屋面瓦表面的微观结构来提高其耐水性,较高含量的细菌和胶结剂可以提供更好的保护效果,有助于改善古黏土瓦的耐候性,且对其透气性和颜色没有副作用。

2.5 有机质文物保护

有机质文物主要由蛋白质、纤维素等天然高分子材料组成,如纸张、纺织品、皮革、木制文物等^[71]。大部分有机质文物都含有纤维素,但是在温度、相对湿度、太阳辐射、微生物作用、pH等因素的影响下,纤维素会发生解聚,使有机质文物的稳定性下降,从而降低文物的强度等性能^[72]。在文物保护中,碱土金属氢氧化物和碳酸盐的脱酸效果是非常优异的,它们与底物组分具有良好的兼容性,同时可以中和酸性物质。在一定温度和相对湿度范围内,碱土金属氢氧化物纳米颗粒分散体系能够与二氧化碳反应产生碱性储层或缓冲层(主要是碳酸盐),防止纤维素老化^[73],确保了有机质文物的长期保存。碳酸盐

保护材料由于具有独特的透过性、较低的副作用、保护成本低等优点,成为一种重要的碱性脱酸物质。

王思浓等^[74]采用无水乙醇-纳米碳酸钙对局部酸化残卷的纸张进行局部脱酸处理。结果表明,用该方法处理后的纸张具有优良的抗酸抗老化性能。纳米石灰脱酸后转化为碳酸钙,可以作为碱性储备层或者碱性缓冲层,具有良好的物理化学相容性。碳酸钙具有一定抗酸作用,又能增加纸质文物的白度。MALEŠIČ等^[73]研究了含纳米氢氧化钙和纳米碳酸钙的乙醇和2-丙醇分散液对纸张稳定性的影响。结果表明:经含纳米氢氧化钙的两种分散液处理后,纸张的pH大于9,这可能对纸张产生损害;而经含纳米碳酸钙的两种分散液处理后,纸张颜色变化较小,这两种分散液更适合作为脱酸剂。MA等^[75]以碳酸钙作为超疏水脱酸填料,采用化学气相沉积技术制备了高透明度聚二甲基硅氧烷涂层(其中纳米纤维素包覆碳酸钙颗粒)。该涂层不仅可以对纸质文物进行脱酸处理,增加纸张的强度,同时具有自清洁功能,可对文物纸张进行超疏水改性。SCHOFIELD等^[76]通过在不同等级聚乙二醇处理的浸水考古木材样品表面刷涂经超声处理的碳酸锶纳米颗粒异丙醇分散液对浸水考古木材进行原位保护。该方法可以减少酸性物质生成,同时稳定表面未确定的还原性和氧化性含硫化合物,一定程度上消除文物本体中的铁化合物,处理后外观没有改变。但是,碳酸锶可以与文物中的硫酸铁反应生成硫酸锶,硫酸锶可能由于不溶性而发生不良反应,因此该方法的长期稳定性还需进一步的研究。

3 结束语

以碳酸钙为主的碳酸盐保护材料可以直接或者原位合成应用于文物本体,并通过生物技术、仿生技术和原位脱酸技术等将这类材料应用于文物加固、

修复、封护以及脱酸等保护工作。这些保护技术往往是交叉结合应用的,综合了各类保护技术的优势。碳酸盐保护材料主要应用于石质文物、土遗址、壁画、有机质文物、骨质文物等,具有相容性好、使用寿命长、耐候性好、强度高、保护成本低、绿色环保等优点。碳酸盐在文物本体内部形成弱碱性储层(弱碱性缓冲层),与文物中的酸性物质中和,实现对文物的保护。当前,微纳米碳酸盐保护材料依然是文物保护材料发展的重点。

由于文物的唯一性和不可复制性,诸多相关研究成果只能停留在实验室阶段,尚未在文物实地保护中得到广泛应用;无论哪种保护技术都存在碳酸盐原位合成速率过慢等问题。采用生物学原理保护文物有可能改变原有的微生物群落平衡,生物矿化长效性还要综合评估;不可移动文物原位保护工作主要开展于室外,减缓或忽略温度和湿度等因素对碳酸盐原位合成的影响,将是未来文物保护工作的重要研究方向;二氧化碳的排放导致温室效应是全球变暖的重要原因,如果能将二氧化碳捕获技术与文物保护结合,其应用前景是非常广泛的,绿色环保将是文物保护科学的一个主流趋势。

参考文献:

- [1] PASTERO L. Carbonates [J]. Crystals, 2018, 8(11): 423.
- [2] D'ARMADA P, HIRST E. Nano-lime for consolidation of plaster and stone [J]. Journal of Architectural Conservation, 2012, 18(1): 63-80.
- [3] RODRIGUEZ-NAVARRO C, RODRIGUEZ-GALLEGO M, BEN CHEKROUN K, et al. Conservation of ornamental stone by myxococcus xanthus-induced carbonate biomineralization [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(4): 2182-2193.
- [4] BAGLIONI P, CHELAZZI D, GIORGI R, et al. Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2014, 114(3): 723-732.
- [5] PALLADINO N, HACKE M, POGGI G, et al. Nanomaterials for combined stabilisation and deacidification of cellulosic materials—the case of iron-tannate dyed cotton [J]. Nanomaterials, 2020, 10(5): 900.
- [6] BAGLIONI P, CHELAZZI D, GIORGI R, et al. Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2013, 29(17): 5110-5122.
- [7] CHELAZZI D, POGGI G, JAIDAR Y, et al. Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 392: 42-49.
- [8] ESTROFF L A. Introduction: biomineralization [J]. Chemical Reviews, 2008, 108(11): 4329-4331.
- [9] 周玥旻, 王晓雨, 唐睿康. 从生物矿化到仿生矿化: 构筑新功能生命体 [J]. 大学化学, 2022, 37(3): 65-82.
- [10] MANCEAU A. Comment on “New insights into the biomineralization of mercury selenide nanoparticles through stable isotope analysis in giant petrel tissues” [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 431: 128583.
- [11] 钟玖平, 欧阳健明, 邓穗平. LB膜诱导下草酸钙晶体的生物矿化研究 [J]. 无机化学学报, 2002, 18(12): 1253-1257.
- [12] WANG L Z, HE X, ZHANG W, et al. Investigating structure-property relationships of biomineralized calcium phosphate compounds as fluorescent quenching-recovery platform [J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(2): 170877.
- [13] 孙延忠, 陈青. 微生物技术在文物保护中的应用研究述略 [J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(3): 68-72.
- [14] 欧阳健明. 生物矿物及其矿化过程 [J]. 化学进展, 2005, 17(4): 749-756.
- [15] GILBERT P U P A, BERGMANN K D, BOEKELHEIDE N, et al. Biomineralization: integrating mechanism and evolutionary history [J]. Science Advances, 2022, 8(10): eabl9653.
- [16] FENG C H, CUI B W, GE H D, et al. Reinforcement of recycled aggregate by microbial-induced mineralization and deposition of calcium carbonate—influencing factors, mechanism and effect of reinforcement [J]. Crystals, 2021, 11(8): 887.
- [17] DE MUYNCK W, VERBEKEN K, DE BELIE N, et al. Influence of temperature on the effectiveness of a biogenic carbonate surface treatment for limestone conservation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(3): 1335-1347.
- [18] 王维大, 秦思远, 肖宇, 等. 不同钙源对 MICP 固化氰化尾渣的影响 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(7): 131-137, 149.
- [19] YUAN Y, ZHAO Y, YANG X, et al. Effect of microbially induced carbonate precipitation (MICP)

- in the highly saline silty soil of the cold plateau area of the qinghai-tibetan plateau[J]. KSCE Journal of Civil Engineering,2022,26(11):4407-4418.
- [20] SCRANO L, LAVIANO R, SALZANO G, et al. Natural biocides and bio-calcite: innovative tools for cultural heritage[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,2020,949(1):012096.
- [21] 李火明,张秉坚,刘强. 一类潜在的石质文物表面防护材料:仿生无机材料[J]. 文物保护与考古科学,2005,17(1):59-64.
- [22] LIN J K, WANG X Y, TANG R K. Regulations of organism by materials: a new understanding of biological inorganic chemistry[J]. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry,2019,24(4):467-481.
- [23] 李春,于严漠. 仿生矿化的机理和应用研究进展[J]. 应用化学,2022,39(1):74-85.
- [24] BACAKOVA L, NOVOTNA K, HADRABA D, et al. Influence of biomimetically mineralized collagen scaffolds on bone cell proliferation and immune activation[J]. Polymers,2022,14(3):602.
- [25] 官叶斌,姚奇志,周根陶. 含水非晶碳酸钙的仿生矿化研究[J]. 高校地质学报,2011,17(1):46-52.
- [26] 易涵婧,姜源. 脲酶诱导多步矿化原位合成 CaCO_3 纳米颗粒薄膜增强木材[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2021,60(5):863-869.
- [27] XU Y F, TIJSEN K C H, BOMANS P H H, et al. Microscopic structure of the polymer-induced liquid precursor for calcium carbonate [J]. Nature Communications,2018,9:2582.
- [28] SUN B J, LIN J B, WANG T, et al. Gas assisted in situ biomimetic mineralization of bacterial cellulose/calcium carbonate bio composites by bacterial[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021,182:1690-1696.
- [29] ZHANG L D, SONG S I, ZHENG S D, et al. Nontoxic poly(ethylene oxide phosphonamidate) hydrogels as templates for biomimetic mineralization of calcium carbonate and hydroxyapatite architectures [J]. Journal of Materials Science,2013,48(1):288-298.
- [30] XIA Y Q, GU Y F, ZHOU X, et al. Controllable stabilization of poly (N-isopropylacrylamide)-based microgel films through biomimetic mineralization of calcium carbonate[J]. Biomacromolecules, 2012, 13 (8):2299-2308.
- [31] CAMERINI R, POGGI G, CHELAZZI D, et al. The carbonation kinetics of calcium hydroxide nanoparticles: a boundary nucleation and growth description [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2019,547:370-381.
- [32] MORENO H, PONTIGA F, VALVERDE J M. Low concentration CO_2 capture in fluidized beds of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as affected by storage humidity [J]. Chemical Engineering Journal,2021,407:127179.
- [33] LÓPEZ-ARCE P, GÓMEZ-VILLALBA L S, MARTÍNEZ-RAMÍREZ S, et al. Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs[J]. Powder Technology,2011,205(1/2/3):263-269.
- [34] SALVATORE A, VAI S, CAPORALI S, et al. Evaluation of Diammonium hydrogen phosphate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for consolidation of ancient bones[J]. Journal of Cultural Heritage, 2020, 41: 1-12.
- [35] KOGA N, TSURU K, TAKAHASHI I, et al. Effects of humidity on calcite block fabrication using calcium hydroxide compact[J]. Ceramics International,2015, 41(8):9482-9487.
- [36] CRIADO Y A, ABANADES J C. Carbonation rates of dry $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mortars for CO_2 capture applications at ambient temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2022,61(40):14804-14812.
- [37] 陈金发,赖安邦,何志宏,等. 二氧化碳碳化沉淀制备碳酸钡的反应过程研究[J/OL]. 中国稀土学报: 工程科技 I 辑,2022: 1-18 [2022-10-27]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20220720.1104.004.html>
- [38] RODRIGUEZ-NAVARRO C, VETTORI I, RUIZ-AGUDO E. Kinetics and mechanism of calcium hydroxide conversion into calcium alkoxides: implications in heritage conservation using nanolimes [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids,2016,32(20):5183-5194.
- [39] 奚三彩. 纸质文物脱酸与加固方法的综述[J]. 文物保护与考古科学,2008,20(S1):85-94.
- [40] 张金玲,方岩雄. 古籍文献的酸化与现代修复技术[J]. 图书馆学刊,2011,33(8):23-25.
- [41] LI Q L, XI S C, ZHANG X W. Deacidification of paper relics by plasma technology [J]. Journal of Cultural Heritage,2014,15(2):159-164.
- [42] POGGI G, TOCCAFONDI N, MELITA L N, et al. Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts[J]. Applied Physics A,2014,114(3):685-693.
- [43] 王盛霖,白崇斌,谢丽娜,等. 典型硫酸盐环境中砖质

- 文物的脱盐与加固材料[J]. 文物保护与考古科学, 2019,31(2):22-29.
- [44] 白禹,张中俭,刘鹏辉,等. 古城墙古砖的病害分类[J]. 山西建筑,2020,46(1):30-32.
- [45] OGUCHI C T, YU S. A review of theoretical salt weathering studies for stone heritage[J]. Progress in Earth and Planetary Science,2021,8(1):32.
- [46] ZHU J M, JIA C, LI Y K, et al. Polydopamine-modified nanolime with high kinetic stability in water for the consolidation of stone relics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2022,14(11):13622-13630.
- [47] LOPEZ-ARCE P, ZORNOZA-INDART A. Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation [J]. Applied Physics A,2015,120(4):1475-1495.
- [48] WEN Y P,QING H L,SHU H, et al. Evaluating the protective effects of calcium carbonate coating on sandstone cultural heritage [J]. Coatings, 2021, 11 (12):1534.
- [49] WANG L, HE L, LIU Y, et al. A novel immersive calcium carbonate coating for conservation of limestone relics with a gypsum crust[J]. New Journal of Chemistry,2022,46(33):15967-15975.
- [50] 武发思,张永,苏敏,等. 生物技术在文物保护修复中的应用研究进展[J]. 文物保护与考古科学,2022,34 (1):133-143.
- [51] ZAMARREÑO D V,INKPEN R,MAY E. Carbonate crystals precipitated by freshwater bacteria and their use as a limestone consolidant [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2009, 75 (18): 5981-5990.
- [52] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JROUNDI F, GONZALEZ-MUÑOZ M T. Stone consolidation by bacterial carbonatogenesis: evaluation of in situ applications [J]. Restoration of Buildings and Monuments,2015,21(1):9-20.
- [53] JROUNDI F, SCHIRO M, RUIZ-AGUDO E, et al. Protection and consolidation of stone heritage by self-inoculation with indigenous carbonatogenic bacterial communities[J]. Nature Communications, 2017, 8: 279.
- [54] PERITO B, MARVASI M, BARABESI C, et al. A bacillus subtilis cell fraction (BCF) inducing calcium carbonate precipitation: biotechnological perspectives for monumental stone reinforcement[J]. Journal of Cultural Heritage,2014,15(4):345-351.
- [55] 汪万福,马赞峰,李最雄,等. 空鼓病害壁画灌浆加固技术研究[J]. 文物保护与考古科学,2006,18(1):52-59.
- [56] 胡颖. 壁画类文物保护技术研究[J]. 东方收藏,2022 (5):104-106.
- [57] 李源. 浅析壁画的病害成因与保护研究——以云冈石窟五华洞第12窟壁画保护为例[J]. 文物鉴定与鉴赏,2022(14):45-48.
- [58] SU B M, ZHANG H B, ZHANG B J, et al. A scientific investigation of five polymeric materials used in the conservation of murals in Dunhuang Mogao Grottoes [J]. Journal of Cultural Heritage, 2018,31:105-111.
- [59] SALAMA K K, EL-SHEIKH S M, ALI M F. Using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as alternative support for an Egyptian coptic fresco painting[J]. Journal of Nano Research, 2019,60:174-180.
- [60] SALAMA K K, ALI M F, EL-SHEIKH M S. The conservation of an Egyptian coptic fresco painting from saint Jeremiah monastery: the use of nano-materials in cleaning and consolidation[J]. Journal of Nano Research,2017,46:148-153.
- [61] ZHU J M, LI X H, ZHANG Y Y, et al. Dual functionalities of few-layered boron nitrides in the design and implementation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanomaterials toward an efficient wall painting fireproofing and consolidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2019,11(12):11792-11799.
- [62] GU W T, WEI Y F, LIU B B, et al. Polyacrylic acid-functionalized graphene@ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocomposites for mural protection[J]. ACS Omega, 2022, 7(14): 12424-12429.
- [63] HELMI F M, ELMITWALLI H R, ELNAGDY S M, et al. Biomineralization consolidation of fresco wall paintings samples by bacillus sphaericus [J]. Geomicrobiology Journal,2016,33(7):625-629.
- [64] 刘妍,吕新妍,杨富巍,等. 无机材料在骨质文物加固保护中的应用[J]. 无机化学学报,2022,38(5):777-786.
- [65] NATALI I, TEMPESTI P, CARRETTI E, et al. Aragonite crystals grown on bones by reaction of CO_2 with nanostructured $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the presence of collagen. Implications in archaeology and paleontology [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids,2014,30(2):660-668.
- [66] 葛丹阳. 微生物诱导碳酸钙沉积技术对考古骨的仿生加固研究[D]. 长春:吉林大学,2020.
- [67] 孙满利. 土遗址保护研究现状与进展[J]. 文物保护与考古科学,2007,19(4):64-70.
- [68] 孙满利,陈彦榕,沈云霞. 土遗址病害研究新进展与展

- 望[J]. 敦煌研究,2022(2):136-148.
- [69] 陈婕. 浅析土遗址保护的影响因素及保护方式[J]. 四川建材,2012,38(2):91-92.
- [70] LIU S Y, WANG R K, YU J, et al. Effectiveness of the anti-erosion of an MICP coating on the surfaces of ancient clay roof tiles[J]. Construction and Building Materials,2020,243:118202.
- [71] FISTOS T, FIERASCU I, FIERASCU R C. Recent developments in the application of inorganic nanomaterials and nanosystems for the protection of cultural heritage organic artifacts[J]. Nanomaterials, 2022,12(2):207.
- [72] 贾政,常铮,田兴玲. 木质文物病害及预防[J]. 全面腐蚀控制,2021,35(8):105-109,125.
- [73] MALEŠIČ J, KADIVEC M, KUNAVER M, et al. Nano calcium carbonate versus nano calcium hydroxide in alcohols as a deacidification medium for lignocellulosic paper[J]. Heritage Science,2019,7(1):50.
- [74] 王思浓,卢培婧,金姗姗,等. 局部酸化纸质文物的保护——以《金光明经》为例[J]. 复旦学报(自然科学版),2021,60(5):671-676.
- [75] MA X C, ZHU Z D, ZHANG H C, et al. Superhydrophobic and deacidified cellulose/CaCO₃-derived granular coating toward historic paper preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2022,207:232-241.
- [76] SCHOFIELD E J, SARANGI R, MEHTA A, et al. Strontium carbonate nanoparticles for the surface treatment of problematic sulfur and iron in waterlogged archaeological wood [J]. Journal of Cultural Heritage,2016,18:306-312.

Research Progress of In-Situ Conservation by Carbonate in Cultural Relics Conservation

LIU Lei, WANG Xiufeng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Techniques of in-situ conservation by carbonate and their mechanisms are summarized, including biotechnology, biomimetic technology and in-situ deacidification technology. The applications of in-situ conservation by carbonate to conserve different kinds of cultural relics (reinforcement, restoration, sealing and deacidification) and their effects are introduced through case analysis. Finally, the development prospects of carbonate as conservation materials for cultural relic and conservation techniques are proposed.

Key words: carbonate; conservation material for cultural relic; in-suit conservation technology