

• 研究论文 •

## 石质文物表面生物矿化保护材料的仿生制备

刘 强 张秉坚\*

(浙江大学化学系 杭州 310027)

**摘要** 许多濒危石质文物急需进行保护处理。但是, 调查表明已经使用过的表面防护材料很难令人满意, 探索新的石质文物保护材料已是当务之急。本工作以石质文物表面天然生成的生物矿化膜为仿生合成目标, 依据生物矿化的原理, 以硫酸软骨素作为有机模板, 草酸钙的亚稳过饱和溶液作为无机前驱物, 室温下在石材表面仿生合成了主要成分为一水草酸钙的无机表面保护材料。其制备工艺用正交试验进行了优化; 结构和形貌用 X 射线衍射分析仪和原子力显微镜进行了表征; 通过憎水性、耐污性和耐酸性试验进行了合成膜的保护性能测试, 效果良好。本方法为开拓新的石质文物保护材料提供了思路。

**关键词** 生物矿化膜; 仿生合成; 草酸钙; 石质文物保护

## Bioinspired Preparation of a Protective Biomineralized Material on the Surfaces of Historic Stones

LIU, Qiang ZHANG, Bing-Jian\*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** The conservation of historic stones is a crucial and arduous task. Now, stone conservation is primarily achieved through surface treatments by the use of organic materials, but the protective effects do not satisfy the protectors. So it has been focused on to develop new materials or methods. In this paper, we have prepared a new protective material by a bioinspired method, in which chondroitin sulfate was selected as a controlling template and the supersaturated solution of calcium oxalate as a stock solution, and the processing parameters was optimized through orthogonal experiments. The structure and microtopography of protective materials have been analyzed by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), which indicate that the stone substrate is coated by a film of calcium oxalate about 100 nm thick. Moreover, its protective performances have also been evaluated by its abilities to resist water, soil and acid. The analyses reveal that the protective effects of the film are favorable. The method for stone conservation by biomimetic approach should develop a category of new protective methods or ideas.

**Keywords** biomineralized film; bioinspired preparation; calcium oxalate; conservation of historic stone

多数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明显加速了石质文物的侵蚀损坏速度, 若不采取有效措施, 其表面最具文物价值的珍贵记录将全部或部分消失, 因此如何稳妥地保护石质文物已经成为文物界, 以至全社会十分关注的课题。根据“最

低人为干预”和“不改变文物原状”的保护原则<sup>[1,2]</sup>, 控制和改善文物存放环境应是首选的保护措施。但是, 由于目前环境控制和治理的局限性, 对一些濒危石质文物不得不采取必要的保护处理, 以减缓或阻止其毁损。除了岩体加固之外, 岩石表面的保护性处理是最重要的保

\* E-mail: zbj@mail.hz.zj.cn; Tel.: 0571-87997523.

Received January 15, 2006; revised March 16, 2006; accepted April 10, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20277034, 29977018)资助项目。

护方法<sup>[3,4]</sup>。但是,从目前情况看,还没有令人满意的表面保护材料。

长期以来,已用于石质文物表面保护的材料主要有无机和有机两大类<sup>[5]</sup>。无机保护材料,例如石灰、氢氧化钡、硫酸盐和磷酸盐等,事例表明这些材料容易生成不相容的硬壳,许多还会形成可溶性盐而造成盐结晶破坏<sup>[6,7]</sup>;有机保护材料,例如,环氧树脂、丙烯酸树脂、有机硅或氟的聚合物等,其主要问题有<sup>[8-10]</sup>:(1)有机高分子防护材料在野外的实际有效寿命达不到文物保护的要求,失效的防护材料易产生泛黄、粉化和堵塞微孔等不可逆作用;(2)石材本身亲水性与有机防护膜憎水性的矛盾,表层的憎水性会使石头的内外层产生显著的湿度梯度而容易造成应力破坏;(3)表层高分子防护膜阻止了可溶性盐在石材内部和表面的迁移,盐的结晶压力可以顶破保护层,胀破石材微孔,使表层剥落。因此,探索新的石质文物保护材料已是当务之急。

浙江大学文物保护化学实验室对野外的各种石质古迹进行考察时发现,在某些石刻文字保存完好的含钙岩石表面,有一层天然形成的亲水性半透明无机膜。其对岩石表面细微结构的保护效果令人称奇,因为在这些膜层下,一千多年前在岩石上雕刻的刀痕都还隐约可见。用 FTIR, PLM, EDAX, SEM 和 TEM 等分析表明这是一种以一水草酸钙为主要成分(含量大于 55%)的致密的带有明显生物成因特点的矿化物,并推测是微生物协助下生物矿化过程的产物<sup>[11]</sup>。其后,又通过化学方法在含钙岩石表面制得了一水草酸钙保护膜<sup>[12]</sup>。Monte<sup>[13]</sup>在对 Imperial Roman 纪念碑研究时也发现了类似现象,并从 Pisa 塔上采取了一些 *Sporotrichum* 菌株,与已灭菌处理的大理石样一起放入培养液,在 28 °C 下培养 8 个月后,石样的表面生成了一层橙黄色的薄膜。分析表明薄膜的成分为:66%草酸盐、16%方解石,以及磷酸盐和微量的硝酸盐。

上述化学法制备草酸钙保护膜的方法需要使化学试剂与石材基底发生化学反应,这就限制了该方法只能在含钙岩石表面应用。而 Monte 的生物制备方法对制备条件的要求太高,时间也过长,很难在野外实际应用。但是,这些探索性研究也表明可以在石质文物表面,通过材料合成技术,人为合成一层可能是很有效的无机保护材料。本工作的目标就是探索用化学仿生方法合成一水草酸钙生物矿化膜。

人为模拟天然生物矿化过程来合成材料的技术属于“化学仿生合成”,该合成过程需要先形成有机物的自组装体,使无机先驱物于自组装聚集体和溶液的相界面发生化学反应,在自组装体模板的作用下,形成无机/有机复合体,控制矿物的成核和生长,由此形成具有特

定组织结构的无机材料<sup>[14-16]</sup>。用该方法成膜的关键是控制无机先驱物在基底表面上异相成核,而抑制在溶液本体的均相成核<sup>[17-19]</sup>。本工作采用在生物体内常见的生物粘多糖——硫酸软骨素作为有机模板,以草酸钙的亚稳过饱和溶液作为无机先驱物,室温下在石材表面仿生合成了主要成分为一水草酸钙的无机表面保护材料。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

材料:未风化汉白玉大理石,5 cm×5 cm×2 cm。

试剂:氯化钙(AR);草酸钾(AR);商用硫酸软骨素(简称 CS,含量>96.0%)。

所用溶剂为蒸馏水。

### 1.2 仪器表征

AXS D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS X 射线分析仪器公司),Cu 靶 K $\alpha$  射线(1.5406 Å),40 kV,40 mA,扫描范围 2 $\theta$  为 10°~80°,扫描速度 0.02 (°)/s。

CSPM-2003 型扫描探针显微镜系统(广州本原纳米仪器有限公司),扫描探针为氮化硅,横向分辨率 0.26 nm,垂直分辨率 0.01 nm。

JC2000A 型静滴接触角/界面张力测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司。

### 1.3 实验方法

将汉白玉大理石块用清水洗去浮尘,干燥后待用。为了清洁基底表面并降低表面能,使用低碳有机醇类浸泡 12 h;干燥后,喷淋模板有机物溶液,即由硫酸软骨素与去离子水配成的生物两亲功能性预处理液,自然流淌,使之成膜;再喷淋预先配置好的草酸钙亚稳过饱和溶液,可得到结晶颗粒细密、与基底石面结合牢固、不影响原汉白玉大理石颜色、手感和光泽度的无机保护膜。

### 1.4 正交试验设计

为了确定最佳制备条件,在完成初步制备试验后,又选定:A 有机模板(硫酸软骨素)的浓度、B 制备的保护膜的层数、C 石材表面的预处理方式和 D 草酸钙成矿离子先驱液种类(D1:经过滤的草酸钙亚稳过饱和溶液;D2:未过滤的草酸钙亚稳过饱和溶液;D3:氯化钙稀溶液+草酸钾稀溶液)作为考察的 4 个因素,选用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交表进行正交试验,见表 1。

### 1.5 保护材料性能表征

#### 1.5.1 憎水性

保护材料的憎水效果以保护处理后石样对水的接触角来定量表示。

表 1  $L_9(3^4)$ 正交试验表<sup>a</sup>  
Table 1 Design of  $L_9(3^4)$  orthogonal experiments

Serial number	A—Concentration of CS/%	B—Amount of layers	C—Surface pretreatment	D—Precursor	Contact angle/(°)
1	0.01	3	No	Filtrated	62.4
2	0.01	6	Ethanol	Not filtrated	60.2
3	0.01	9	Propanol	Ca+Ox	60
4	0.02	3	Ethanol	Ca+Ox	57.8
5	0.02	6	Propanol	Filtrated	58.9
6	0.02	9	No	Not filtrated	58.8
7	0.03	3	Propanol	Not filtrated	58.2
8	0.03	6	No	Ca+Ox	61.9
9	0.03	9	Ethanol	Filtrated	66.2
$\kappa_1$	60.9	59.5	61.0	62.5	
$\kappa_2$	58.5	60.3	61.4	59.1	
$\kappa_3$	62.1	61.7	59.0	59.9	
R	3.6	2.2	2.4	3.4	
Optimizing	A3	B3	C2	D1	

<sup>a</sup>  $k$  水平平均值,  $R$  级差; Ox-Oxalate.

### 1.5.2 耐污性

污染试剂为纯蓝黑墨水。

标样的制备: 在 5 块干净的汉白玉石块表面分别滴加 1 滴不同浓度的蓝黑墨水, 静置 1 min 后, 用去离子水冲去, 相应的污染级别见表 2。

保护处理后耐污等级的确定: 操作与标样的制备相同, 只是在被测石样表面滴加纯蓝黑墨水, 与标样进行对比, 以颜色深浅的程度来确定耐污等级。

表 2 标样蓝黑墨水的浓度(墨水 水,  $V_1/V_2$ )

Table 2 The blue-black ink concentration of standard examples (volume ratio of ink to water)

Grade I	Grade II	Grade III	Grade IV	Grade V
1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1	5 : 0

### 1.5.3 耐酸性

配制一系列不同浓度的  $H_2SO_4$  溶液, pH 值分别为: 3.0, 2.5, 2.0, 1.5, 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.0, -0.3 和 -0.6。

用滴定管在石样表面滴加不同 pH 值的  $H_2SO_4$  溶液, 持放大镜仔细观察 2 min, 期间若无气泡产生则说明其能够抵抗此酸度的  $H_2SO_4$  溶液腐蚀, 耐酸值就为该  $H_2SO_4$  溶液 pH 值。若无气泡则继续检, 直到测到 pH 值等于 -0.6 为止。耐酸值 = pH 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验结果分析

在石样表面仿生合成草酸钙保护薄膜的大量试验主要以: (1)接触角, (2)耐污性, (3)耐酸性作为考察指标。在完成初步制备试验后, 在确定最佳制备条件的正交试

验中, 由于耐污性和耐酸性的数值变化不大, 正交试验主要以接触角的大小作为考察指标, 正交试验结果及数据分析见表 1。影响因素的大小顺序为  $A > D > C > B$ 。最佳制备条件为: A3, B3, C2, D1。

根据仿生合成的原理, 在石材表面仿生合成无机保护材料的关键是抑制成矿离子在前驱液本体中的均相成核, 而促进成矿离子在石材表面异相成核。按均相成核理论, 成核过程自由能变  $\Delta G$  与溶液过饱和度  $S$ 、温度  $T$ 、溶液-晶粒表面能  $\sigma$  和晶粒表面积  $A$  有关:

$$\Delta G = -RT \ln S + \sigma A$$

$R$  为理想气体常数, 如果同时考虑异相成核, 则自由能变为:

$$\Delta G = -RT \ln S + \sigma_{cl} A_{cl} + (\sigma_{cs} - \sigma_{sl}) A_{cs}$$

下标  $c, s$  和  $l$  分别代表晶粒、基质和溶液。如果晶粒-基质间的界面能低于晶粒-溶液间的界面能, 即:  $(\sigma_{cs} - \sigma_{sl}) \leq \sigma_{cl} A_{cl}$ , 就利于异相成核<sup>[16]</sup>。通过在石材表面形成硫酸软骨素的薄膜, 降低了晶核和膜界间的净自由能, 使之小于晶核与溶液界面间的自由能, 故在石材表面控制生成了草酸钙晶体。

从正交试验的结果可以看出: (1)影响因素中, 硫酸软骨素的影响最大, 这是因为草酸钙亚稳过饱和溶液中的钙离子和硫酸软骨素分子中的带负电荷的活性基团— $SO_3H$  形成一种螯合配位结构, 使得钙离子由游离态变为化合态, 从而显著降低晶核和膜界间的净自由能。钙离子在有机模板分子主链附近的特定位置点上形成比其它位点较高的局域浓度, 并首先过饱和而形成排列有序的结晶中心, 由此形成结晶颗粒极为细密的草酸钙表面防护膜。而且随着硫酸软骨素浓度的增加, 带负电荷



的活性基团就越多, 结晶中心也越多. (2)草酸钙成矿离子前驱液种类的影响次之, 是因为无机成矿离子前驱液过滤后使用, 消除了亚稳过饱和溶液中的不良结晶中心, 使之尽可能在石材表面异相成核. (3)石材表面经有机溶剂预处理较之未处理的效果优, 是由于有机溶剂不仅可以清洁石材基底表面, 可能还影响了晶粒-基质间的界面能, 并且乙醇的极性强于丙醇, 故引入了更多的羟基, 有利于有机模板等与石材表面通过氢键相连. (4)保护膜层数的影响较小, 可能是因为随着层数的增加, 会改善保护膜的一些表面缺陷, 但由于制备条件的随机波动, 这些缺陷并不总是存在, 所以对于已经较完善的保护膜, 层数增加的意义不十分明显.

以下样品的制备处理均按此正交试验优化后的条件进行.

## 2.2 结构和形貌分析

图 1 为保护处理后石样的 XRD 图谱, 一水草酸钙系列特征峰的出现表明石样的表面已经被保护材料所覆盖, 保护材料的主要成分为一水草酸钙. 此外, XRD 图谱还出现有方解石的系列特征峰, 这是石材基底的衍射峰, 表明一水草酸钙的保护层较薄.

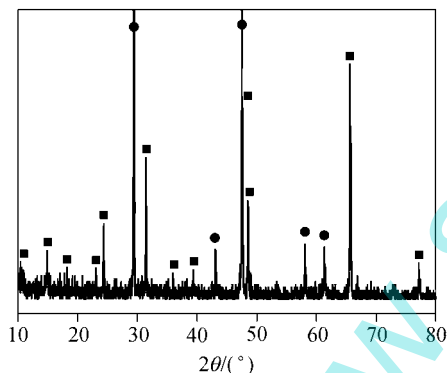


图 1 经保护处理的石样的 XRD 图

■—一水草酸钙石; ●—方解石

Figure 1 XRD image of treated sample stone

■—calcium oxalate monohydrate; ●—calcite

图 2 是保护处理后石样的 AFM 图, 成像模式为接触式成像, 扫描范围为  $24\ \mu\text{m} \times 24\ \mu\text{m}$ , 像素为  $440 \times 440$ . 扫描样品  $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ , 切割自是按“1.3 实验方法”保护处理的石样. 切割过程中, 为了保护刀具和切割的顺利进行, 边切割, 边流水冲洗. 由 AFM 图可以看出, 石材基底已经被约  $100\ \text{nm}$  厚的保护材料所覆盖, 保护材料呈现岛状. 经过刀具切割、流水冲洗和探针扫描, 保护材料仍能良好地附着在基底上, 这表明保护层和基底的良好附着力. 但是也有部分基底未被覆盖, 这一区域原来可能同样被保护材料覆盖, 但是在制样的过程中, 由于外力的作用被剥落掉; 或者是薄膜

生长过程中形成的表面缺陷, 若如此, 通过制备条件的改善则可消除.

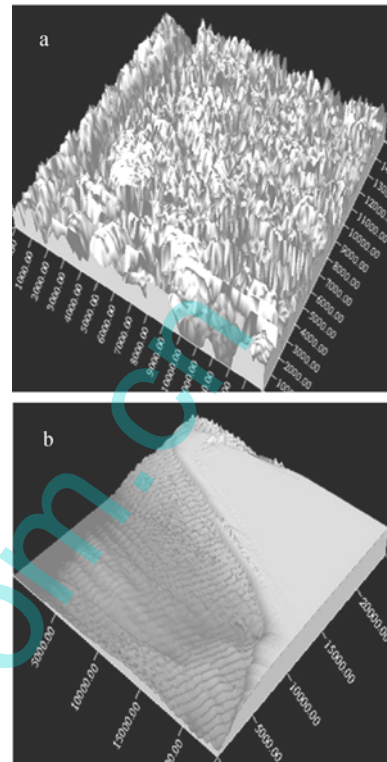


图 2 经保护处理石样与空白样的表面对比 AFM 图

a—未保护处理; b—已保护处理

Figure 2 Comparison of AFM images between the treated stone and the untreated one

a—untreated; b—treated

## 2.3 保护材料的性能表征

### 2.3.1 憎水效果

接触角的测量数据表明, 经保护处理的石样和未处理的空白石样的憎水性能明显不同. 未处理空白石样的接触角约为  $(25 \pm 5)^\circ$ , 而保护处理过的石样接触角增大为  $(60 \pm 5)^\circ$ . 经保护处理后, 石样的接触角有了一定程度的提高, 但仍然维持其亲水的特性, 避免或减小了以往有机物憎水保护材料在岩石表面造成的应力破坏作用.

### 2.3.2 防污效果

经保护处理的石样的耐污性测试表明其耐污能力达到 II 级, 这是由于: (1)表面憎水性能的提高使耐污性相应地得到提高; (2)在石材基底的表面形成了一层致密的一水草酸钙结晶薄膜, 石材表面的微孔被填充堵塞, 降低了石材的孔隙率, 相应提高了石材的耐污性能.

### 2.3.3 防酸效果

仿生制备的保护材料的主要成分是一水草酸钙, 其在水中的溶解度小于碳酸钙, 特别是在酸性溶液中, 其

溶解度相对于碳酸钙几乎要低一个数量级。因此, 经保护处理后石样的耐酸性得到了改善。实验测得其耐酸性为0.8, 即在其表面滴加pH=0.8的酸性溶液, 放置2 min无气泡产生, 而空白石样表面滴加相同的酸液, 会有大量气泡持续冒出。

### 3 结论

综上所述, 本工作采用仿生合成法在石样表面合成了结构致密的一水草酸钙保护薄膜, 并且不会改变原岩石基底的外观、颜色和手感。通过正交试验优化了保护膜的制备条件, 即: (1)有机模板硫酸软骨素的浓度为3%; (2)石材表面用乙醇预处理; (3)前驱液为过滤的草酸钙亚稳过饱和溶液; (4)保护膜层数可以为多层。测试结果表明经保护处理的石样的憎水性、耐污性和防酸性都得到一定的改善和提高。

而且本方法还具有其它一些显而易见的优点: (1)草酸钙防护膜的材料及其合成过程与被保护的石材没有直接关系, 不受基底岩石种类的限制, 能适用于各种类型的岩石; (2)作为一种无机成矿材料, 草酸钙与岩石的物理化学性质较为接近, 兼容性好, 结合牢固; (3)仿生合成膜结构致密, 膜厚约100 nm, 没有以往无机盐保护材料的成壳问题; (4)草酸钙是很稳定的无机化合物, 耐候性好, 不会发生有机高分子保护膜的老化泛黄现象; (5)尤为重要, 仿生合成法的操作是在常温常压的生理条件下进行, 对环境友好, 较好地符合了文物保护的要求。总之, 本工作为开拓新型石质文物保护材料和方法提供了一种实验室技术和新的思路。

### References

- 1 *The Law on the Conservation of Culture Relics in People's Republic of China*, China Democracy & Law Press, Beijing, **2002**, pp. 1~28 (in Chinese).  
(《中华人民共和国文物保护法》, 中国民主法制出版社, 北京, **2002**, pp. 1~28.)
- 2 Lu, S.-L. In *Scientific and Technological Research on Cultural Relics*, Vol. 1, Ed.: China National Institute of Cultural Property, Science Press, Beijing, **2004**, p. 11 (in Chinese).  
(陆寿麟, *文物科技研究*, 第一辑, 中国文物研究所编, 科学出版社, 北京, **2004**, p. 11.)
- 3 Ballester, M. A. B.; Gonzalez, R. F. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *43*, 258.
- 4 Striegel, M. F.; Guin, E. B.; Hallett, K.; Sandoval, D.; Swingle, R.; Knox, K.; Best, F.; Fornea, S. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *48*, 281.
- 5 Price, C. *Stone Conservation: an Overview of Current Research*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, **1996**, pp. 13~24.
- 6 Tabasso, M. L. *Sciences of Conservation and Archaeology*, Translated by Yang, J.-C.; Huang, J.-Z. **1996**, *8*, 54 (in Chinese).  
(Tabasso, M. L. 著, 杨军昌, 黄继忠译, *文物保护与考古科学*, **1996**, *8*, 54.)
- 7 Zhang, B.-J.; Yin, H.-Y.; Tie, J.-H. *Sci. Conser. Archaeol.* **2000**, *12*, 1 (in Chinese).  
(张秉坚, 尹海燕, 铁景沪, *文物保护与考古科学*, **2000**, *12*, 1.)
- 8 Melo, M. J.; Bracci, S.; Camaiti, M.; Chiantore, O.; Piacenti, F. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *66*, 23.
- 9 Mosquera, M. J.; Pozo, J. J. *Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 1227.
- 10 Bracci, S.; Melo, M. J. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 533.
- 11 Zhang, B.-J.; Yin, H.-Y.; Chen, D.-Y.; Shen, Z.-Y.; Lu, H.-M. *Chin. J. Inorg. Mater.* **2001**, *16*, 752 (in Chinese).  
(张秉坚, 尹海燕, 陈德余, 沈忠悦, 卢唤明, *无机材料学报*, **2001**, *16*, 752.)
- 12 Zhang, B.-J.; Yin, H.-Y.; Shen, Z.-Y.; Lu, H.-M. *Acta Mineralogica Sinica* **2001**, *21*, 319 (in Chinese).  
(张秉坚, 尹海燕, 沈忠悦, 卢唤明, *矿物学报*, **2001**, *21*, 319.)
- 13 Monte, M. J. *Cult. Herit.* **2003**, *4*, 254.
- 14 Fu, L.-H.; Cheng, J.-Q.; Lai, G.-L. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1626 (in Chinese).  
(付丽红, 程惊秋, 来国莉, *化学学报*, **2005**, *63*, 1626.)
- 15 Fu, Y.-B.; Zhang, L.-D.; Zheng, J.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 911 (in Chinese).  
(付玉彬, 张立德, 郑纪勇, *化学学报*, **2004**, *62*, 911.)
- 16 Liu, H.-J.; Wu, Q.-S.; Ding, Y.-P.; Liu, L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 946 (in Chinese).  
(柳华杰, 吴庆生, 丁亚平, 刘璐, *化学学报*, **2004**, *62*, 946.)
- 17 Aksay, I. A.; Trau, M.; Manne, S.; Honma, I.; Yao, N.; Zhou, L.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Gruner, S. M. *Science* **1996**, *273*, 892.
- 18 Fendler, J. H. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 365.
- 19 Bunker, B. C.; Rieke, P. C.; Tarasevich, B. J.; Campbell, A. A.; Fryxell, G. E.; Graff, G. L.; Song, L.; Liu, J.; Virden, J. W.; Mcvay, G. L. *Science* **1994**, *264*, 48.

(A0601115 LU, Y. J.; DONG, H. Z.)