研究进展快讯

DOI: 10.11835/j. issn. 2096-6717. 2022. 096



开放科学(资源服务)标识码OSID:



出土破损陶器文物活性生物泥粘接修复技术

刘汉龙¹,张涵¹,叶琳²,杨阳¹,张良帅²,韩绍康¹,肖杨¹,成亮^{3,4} (1. 重庆大学 土木工程学院,重庆 400045; 2. 重庆市文物考古研究院,重庆 400013; 3. 重庆大学溧阳 智慧城市研究院,江苏 常州 213332; 4. 江苏大学 环境与安全工程学院,江苏 镇江 212013)

Repair of unearthed damaged pottery relics using biocementation

LIU Hanlong¹, ZHANG Han¹, YE Lin², YANG Yang¹, ZHANG Liangshuai², HAN Shaokang¹, XIAO Yang¹, CHENG Liang^{3,4}

(1. School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Cultural Relics and Archaeology Research Institute, Chongqing 400013, P. R. China; 3. Chongqing University Liyang Smart City Research Institute, Changzhou 213332, Jiangsu, P. R. China; 4. School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, P. R. China)

陶器的发明是人类文明进程的里程碑,陶器充分展现了古代的社会活动、宗教信仰、风土人情和艺术文化等,成为后人研究古代文化、艺术、政治、经济等方面的重要依据和珍贵资料。然而,出土陶器多已呈破碎、酥粉状态,为了挽救珍贵的陶器遗产,考古出土的破碎陶器需要经过清洁表面污染物、粘接断裂碎片、补全修复完善形制等技术流程来复原陶器形制的直观历史信息。

目前针对出土陶器的粘接操作主要采用有机高分子材料进行,如以α-氰基丙烯酸乙酯为主料的"502"瞬干胶和由环氧树脂为基料的工程胶粘剂等。但随着在考古中的大范围使用,有机高分子材料的弊端逐渐显现,如有机合成材料具有毒性、胶结面结合力过大、柔韧性不足、耐候性不理想、可逆性难以实现等问题^[1],使其越发不适合陶器文物的修复。为了挽救珍贵的陶器遗产,选择合适的粘接修复材料逐步成为文物保护工作者亟需解决的问题。

活性生物泥是指具有高脲酶活性的泥状碳酸钙沉淀^[2],可以在土体和裂隙中起到预填充作用,再

通过微生物加固反应,即活性生物泥中的脲酶菌催化水解尿素形成碳酸根(式(1)),并与钙离子反应生成新的碳酸钙晶体(式(2)),可以起到填充、胶结陶土材料的作用^[3]。该技术具有扰动小、操作简单、施工较快、绿色环保等突出优点,对物体的粘接及裂缝的修补具有显著效果^[4]。

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{if the thirth}} CO_3^{2-} + 2NH_4^+$$
 (1)

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$$
 (2)

若能利用活性生物泥进行破损陶器文物的粘接修复,可加强历史文化遗产保护利用,促进文物保护修复材料的更新迭代,有利于微生物加固技术在文物保护中的推广应用。然而,目前利用活性生物泥进行破损陶器文物粘接修复的研究尚无报道。

笔者采用涂抹的方式将活性生物泥填充到陶器裂隙,然后浸泡到氯化钙和尿素的混合反应液中充分反应,反应一定时间后取出陶器洗净,以避免氯化钙盐对文物本身材质产生二次伤害,由此形成基于活性生物泥的陶器粘接修复方案(图1)。考虑不同反应液浓度和反应时间,通过宏观力学和微观结晶动力学分析,明确活性生物泥分布、生长形式

收稿日期:2022-06-29

基金项目:重庆市文物局文物科技研究项目计划(渝文物[2022]71号);重庆市技术创新与应用发展专项(JG2021072);重庆市科研机构绩效激励引导专项(cstc2021jxj00028)

作者简介:刘汉龙(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事岩土工程研究,E-mail:hliuhhu@163.com。 杨阳(通信作者),男,博士,E-mail:yyyoung@cqu.edu.cn。 和胶结强度对粘接性能的影响规律,揭示活性生物 泥粘接修复陶器碎片的微观机理。结合模型试验 开展可行性分析,对修复前后的陶器碎片进行ICT 扫描试验,并进行计算机层析成像分析,研究基于 活性生物泥的陶器文物粘接修复新方法。结果表 明,采用活性生物泥粘接修复后的陶器强度、整合 度、稳定性等基本能满足陶器文物粘接修复的需 要。粘接修复效果与反应液浓度、反应时间正相 关,较高的反应液浓度和较长的反应时间可以提高 矿化程度,使活性生物泥诱导产生更多的碳酸钙矿 物,提高抗拉、抗剪、抗渗等宏观力学性能。

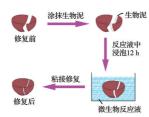


图1 基于活性生物泥的陶器文物粘接修复方法示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the bonding and restoration method of pottery using bioslurry

根据抗拉、抗弯和抗渗试验结果系统分析活性 生物泥矿化固结后的宏观力学特性,明确活性生物 泥的矿化程度与反应液浓度和反应时间的关系。 结果表明,较高的反应液浓度和更多的反应时间可 以提高固结活性生物泥的抗拉和抗剪强度,同时降 低渗透性。较高的抗拉和抗剪强度可以抵抗粘接 修复过程中的变形和承受拉力,较低的渗透性表明 固结后的活性生物泥具有一定的不透水性,可以保 证修复状态的稳定性和耐久性。

通过 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)等对活性生物泥矿化固结前后进行微观分析,研究活性生物泥粘接修复陶器文物的微观机理,发现活性生物泥在反应前是松散的圆形颗粒,为典型的球霰石晶体,属于碳酸钙(CaCO₃)的一种亚稳定形态;反应后的活性生物泥形成了一层致密的碳酸钙,包含圆形和菱形两种形态,主要是球霰石和方解石的混合物,球霰石来源于制备的活性生物泥,方解石则来源于活性生物泥新诱导生成的菱形碳酸钙晶体,是一种更稳定的碳酸钙形态,可以起到填充、胶结陶土材料的作用。因此,采用活性生物泥矿化固结后产生的碳酸钙进行破损陶器的粘接修复具有可行性,且粘接产物具有很好的稳定性和耐久性。

针对重庆市文物考古研究院的出土破损陶器文物碎片,开展基于活性生物泥的粘接修复试验

(图 2),通过电镜扫描观测胶结界面和胶结产物,发现活性生物泥可以进行粘接面的预填充,再通过活性生物泥诱导新生成的碳酸钙矿物作用于陶器破损界面,起到粘接修复的作用,实现陶器破损部分的拼接。通过能谱分析验证了主要胶结产物由碳酸钙组成,与活性生物泥的矿化固结结果对应。CT扫描重构图表明,经过活性生物泥粘接修复后的陶器文物碎片间的裂隙已被活性生物泥有效填充。同时,活性生物泥粘接修复效果明显,契合度高。

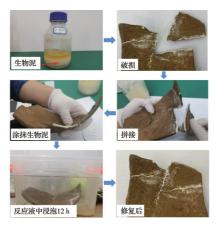


图 2 基于活性生物泥的明代陶器文物粘接修复试验

Fig. 2 Case study of bonding and restoration of pottery relics from Ming Dynasty using bioslurry

综合室内试验和陶器文物粘接修复试验,通过 对粘接修复效果进行跟踪监测与评价,初步验证了 在稳定保存环境中利用活性生物泥进行破损陶器 文物粘接修复的有效性。

参考文献

- [1] 卫国,李刚."502"瞬间粘合剂在文物修复中的危害 [C]//文物保护与修复纪实——第八届全国考古与文物保护(化学)学术会议论文集.2004:412-414.
- [2] YANG Y, CHU J, XIAO Y, et al. Seepage control in sand using bioslurry [J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 342-349.
- [3] CHENG L, SHAHIN M A. Urease active bioslurry: A novel soil improvement approach based on microbially induced carbonate precipitation [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2016, 53(9): 1376-1385.
- [4] YANG Y, CHU J, LIU H L, et al. Construction of water pond using bioslurry-induced biocementation [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(3): 06021009.

(编辑 胡英奎)