研究进展快讯
DOI：10.11835/j.issn.2096-6717.2025.086
开放科学(资源服务)标识码OSID:

微生物诱导羟基磷灰石粘接修复骨角质文物的方法

顾来沅[1]，张良帅[2]，杨阳[3,4]，李小龙[3]，叶琳[1]，张程[4]，刘远坚[1]，刘汉龙[4]
(1.重庆市文物考古研究院，重庆 400013；2.河南省文物考古研究院，郑州 450000；3.考古探测与文物保护技术教育部重点实验室(西北工业大学)，西安 710129；4.重庆大学 土木工程学院，重庆 400045)

A method for restoration of bone and antler relics by microbial-induced hydroxyapatite precipitation

GU Laiyuan[1], *ZHANG Liangshuai*[2], *YANG Yang*[3,4], *LI Xiaolong*[3], *YE Lin*[1], *ZHANG Cheng*[4], *LIU Yuanjian*[1], *LIU Hanlong*[4]
(1. Chongqing Cultural Relics and Archaeology Research Institute, Chongqing 400013, P. R. China; 2. Henan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Zhengzhou 450000, P. R. China; 3. Key Laboratory of Archaeological Exploration and Cultural Heritage Conservation Technology (Northwestern Polytechnical University), Ministry of Education, Xi'an 710129, P. R. China; 4.School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

骨角质文物主要由无机矿物羟基磷灰石和有机成分组成[1]，在经历地下水腐蚀、温度和湿度变化影响后，有机成分分解会产生松散的多孔结构，导致机械强度降低，出土后的立即失水和风化使其难以运输和保存。因此，需要对出土骨角质文物进行保护和修复。

目前用于骨质文物修复和保护的材料主要包括有机聚合物(Paraloid B72、聚醋酸乙烯酯等)和无机材料(硅胶等)等[2]，但这些材料特性存在不足，如Paraloid B72材料粘接强度差，提高浓度后修复外观易泛白；聚醋酸乙烯酯在紫外光辐照作用下易发生黄变，材料整体强度降低，同时出现明显脆化劣变；硅胶材料与骨角质文物存在材料差异性，难以兼容[2]。因此，骨角质文物亟需创新修复材料和方法。

近年来，随着微生物交叉学科的发展，微生物诱导磷酸盐沉淀(MIPP)引起了相关学者的关注，其原理是通过微生物脲酶催化尿素水解(式(1)、式(2))，促进碱性环境的形成，并与磷酸钙(式(3))反应生成新的羟基磷酸钙晶体(式(4))，该晶体能填充材料孔隙，并提高粘接强度。该方法具有绿色环保、材料相容性强、操作简便、低扰动等优点。其主要反应方程式为[3]

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{脲酶菌}} H_2CO_3 + 2NH_3 \quad (1)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow OH^- + NH_4^+ \quad (2)$$

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow CaHPO_4 \quad (3)$$

$$CaHPO_4 + 2H_2O + 4OH^- \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow + 2HPO_4^{2-} + 13H_2O \quad (4)$$

由此可见，微生物诱导磷酸盐沉淀技术在骨角质文物修复中具有应用潜力。不仅能在保持文物原貌的情况下提高修复效果，有效延长文物的寿命，而且符合文物保护的原则和可持续发展的理念。然而，目前对于骨角质文物修复还没有微生物诱导磷酸盐沉淀技术的相关研究。

混合磷酸铵溶液与氯化钙溶液得到絮凝状磷酸钙，将其涂抹在骨角质文物断裂面或填充到骨角质裂隙处，然后加入尿素和微生物菌液进行充分反应，待反应完成后对修复部位进行清洗，以避免文物本体被污染。上述即为基于微生物诱导磷酸盐

收稿日期：2025-05-12
基金项目：国家自然科学基金(52478326)；考古探测与文物保护技术教育部重点实验室(西北工业大学)开放课题(2024KFZ01)；重庆市科研机构绩效激励引导专项(CSTB2023JXJL-YFX0081)；河南省文物保护科研课题(25HNWWJ—KJ04)
作者简介：顾来沅(1987-)，女，副研究馆员，主要从事文物保护修复研究，E-mail：gulaiyuan101@163.com。
杨阳(通信作者)，男，副教授，E-mail：yyyoung@cqu.edu.cn。

沉淀的骨角质文物修复流程(见图1),具体修复过程如图2所示。

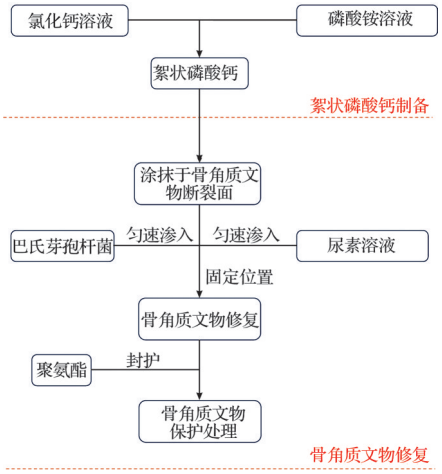

图1 基于MIPP修复骨角质文物流程图

Fig. 1 Flowchart of restoration of bone and antler relics based on MIPP

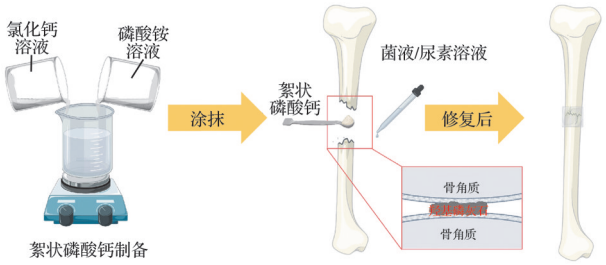

图2 基于MIPP修复骨角质文物示意图

Fig. 2 Schematic diagram of restoration of bone and antler relics based on MIPP

以哺乳动物骨骼和鱼骨为例,通过X射线衍射分析(XRD)探究其物质组分,结果表明,哺乳动物骨骼和鱼骨的主要成分均为羟基磷灰石和碳酸钙,如图3所示。骨角质的主要成分与微生物诱导磷酸盐沉淀物的组分具有一致性,同样含有羟基磷灰石,而絮状磷酸钙的主要成分有磷铵石和鸟粪石族矿物(铵-钙-磷酸盐复合物)。因此,采用微生物诱导磷酸盐沉淀技术修复骨角质文物不会引入异物,满足文物保护修复的“最小干预”和“科学性”等基本原则。

后续研究需考虑不同浓度的磷酸铵、氯化钙、尿素溶液和pH值等因素,通过开展骨角质文物修复试样宏观力学特性试验和微观检测分析,包括抗拉试验、渗透试验、扫描电镜、能谱分析等,探究羟基磷酸钙的分布、胶结强度对粘接特性的影响规律,并揭示微生物诱导磷酸盐沉淀粘接修复骨角质文物的微观机理。同时,需测试修复试样的基本物理特性,包括密度、吸水率、孔隙率和色差等,以进一步揭示骨角质文物修复试样的微观结构和宏观

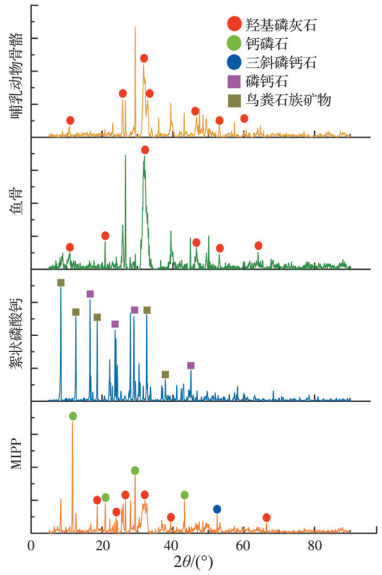

图3 不同材料的X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of different materials

性质。

另外,还需要通过骨角质文物修复试样的劣化试验,包括干湿循环、冻融循环、酸雨循环和盐侵试验等,探究微生物诱导磷酸盐沉淀技术修复骨角质文物的时效劣化机理,提出修复效果评估分析方法。

综合室内试验和X射线衍射分析(XRD)结果,证实了微生物诱导磷酸盐沉淀物与骨角质文物本体的一致性,初步验证了微生物诱导磷酸盐沉淀技术修复骨角质文物的可行性。未来,该技术不仅能为骨角质文物保护修复提供新的思路和方法,也能为微生物矿化修复材料的更新迭代做出贡献。

参考文献

[1] Shi C Y, Niu H Q, Zhao C Y, et al. Calcium-based mineralized hydrogels for temporary reinforcement and conservation of ancient Ivory relics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(42): 57946-57953.

[2] 王翀, 齐扬, 刘林西, 等. 骨角质文物保护研究进展[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(1): 118-125.
Wang C, Qi Y, Liu L X, et al. Status of research on the conservation of bone and antler relics[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016, 28(1): 118-125. (in Chinese)

[3] Yan Z, Avramenko M, Nakashima K, et al. Enhancing biocement performance via brushite-to-hydroxyapatite transformation from waste bones[J]. Acta Geotechnica, 2025, 20(6): 2721-2732.

(编辑 胡英奎)