

石质修补材料试验设计中文物保护原则的应用

——以南京瞻园明代石狮修复为例

李 玮 王光明

(南京市文化遗产保护研究所, 江苏南京, 210004)

摘要 石质文物是世界各民族历代先民创造的物质财富精华, 具有十分重要的历史、艺术、科学价值, 也是珍贵的文化遗产。本文拟从瞻园明代石狮修复保护研究角度出发, 深入探讨了在修复保护过程中, 石质文物保护原则在材料试验环节中的运用问题。

关键词 石质文物 保护原则 材料试验 设计

1 文物概况

石质文物是世界各民族历代先民创造的物质财富精华, 具有十分重要的历史、艺术、科学价值, 也是珍贵的文化遗产。坐落于南京市城南的瞻园, 原为明中山王徐达府邸的一部分, 明嘉靖初年始建园, 迄今已近600年历史。清代时, 其为布政使衙署, 乾隆皇帝下江南时曾驻蹕斯园, 并赐匾“瞻园”。民国时, 江苏省省长公署、国民政府内政部、水利委员会等政府机关曾设于园内。1982年3月被江苏省人民政府公布为江苏省省级文物保护单位。2006年5月被国务院公布为全国重点



图1 坐落于瞻园大门两侧的石狮原状

文物保护单位。作为全国重点文物保护单位的瞻园, 其大门外东西两侧有一对石狮, 是瞻园文保单位所属最为重要的历史文物, 见图1。由于2009年8月中旬的一场交通事故, 将位于大门外西侧的石狮撞成“重伤”, 石狮的上颌、尾下部已碎裂成几段。位于大门外东侧的石狮虽保存完好, 但经岁月的侵蚀, 石刻表面的风化也较为严重。2010年6月在江苏省文物局的精心组织下, 瞻园两尊明代石狮的修复与保护正式开始。本文拟在石狮修复研究中, 对石质文物保护原则和材料试验环节设计运用问题做深入探讨。

2 文物保存现状

两尊石狮采用石灰岩（青石）雕琢，西侧石狮损毁严重，东侧石狮保存完整，但表面风化严重。两尊石狮质地均为石灰岩，西侧石狮怀抱小狮，通高135.3cm，长82.4cm，宽55.5cm，下有石质基座，座高26.1cm，长74.2cm，宽55.5cm。东侧石狮怀抱石球一枚，通高135.7cm，长81.4cm，宽55.2cm，下有石质基座，座高25.2cm，长73.6cm，宽55.3cm。西侧石狮的主要损伤有两处，一处位于石狮头部上颌位置，另一处位于石狮尾下部。两处损伤均为外力撞击所致，散落的石块残片也较多。西侧石狮头部上颌残损面积400mm×180mm，损伤面积达72000mm²，尾下部位颌残损面呈梯形，上边800mm，下边320mm，宽540mm，损伤面积达302400mm²，见图2。

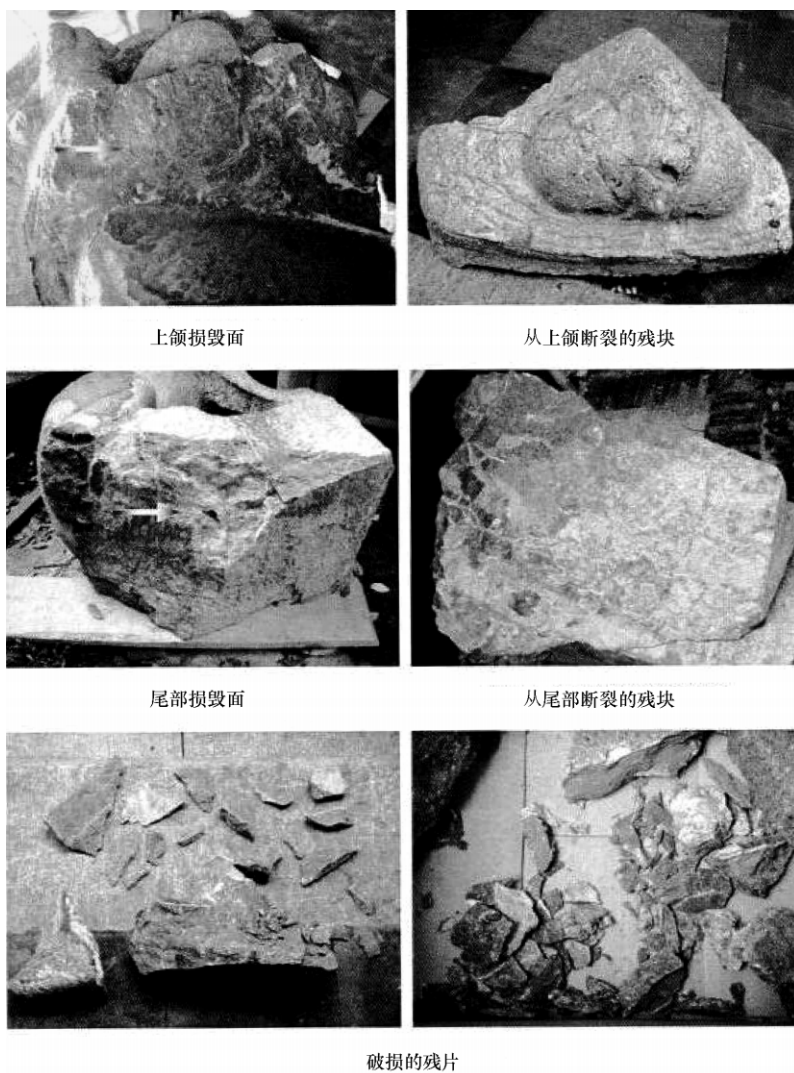


图2 拍摄的石狮损毁现状照片

依据两尊石狮的保存状况，并结合相关仪器检测分析，瞻园明代石狮的病害主要有结构病变、表面完整性病变、不当修补病变等。结构病变以石质残损、裂隙、断裂为主。残损总面积约3860cm²，石刻表面裂隙总面积约为756cm²。表面完整性病变以粉化脱落、片状剥落和人为污染覆盖为主。其中粉化脱落与人为污染覆盖面积分别约占石刻总面积的13%和9%。不当修补病变主要源于20世纪50~60年代用水泥拌和黄沙对石狮爪部弯曲部位和腹部缝隙填充，以及石狮下部基座表面的填充抹平处理。其不当修补面积约占石刻总面积的7.5%，见图3。



图3 绘制的石狮损毁面积图示

3 修复依据及指导原则

通过对上述石狮保存现状和病害的综合分析得出，石狮本体的残损与裂隙所造成的病变已经严重影响到石刻的完整性、稳定性以及本体的安全性。另外，风化与人为污染覆盖等所造成的石质表面的粉化脱落，又使得石狮本体雕刻纹饰变得模糊不清，其艺术价值和观赏性也将受到严重影响。为此，针对石狮本体的全面科学系统修复与保护尤为迫切。

修复与保护的目的是还原被修复文物真实的历史面貌，修复与保护工作必须严格遵守“不改变原貌”的基本原则，根据《中华人民共和国文物保护法》第四十六条规定“修复馆藏文物，不得改变馆藏文物的原状；……”，在实施修复过程中，一定要忠实于文物本体的原状与原貌，在需要进行补配、做色、补绘、补刻图案纹饰等工艺时，应有确凿的参照物或实物图片、影像资料等。在没有确切依据的情况下，绝不能凭主观臆造，随意加以改变。另外，在修复工作中，采用的修复技术和保护处理的措施必须经过实践证明，且对文物本体无不良后果。所选用的修复材料和保护技术要具备可逆性，任何添加在文物本体上的材料都可随时取下和重新进行修复处理。

4 设计文物修复流程

遵照上述修复依据和基本指导原则，并结合两尊石狮本体信息资料概况和保存现状，修复工作将按照分析检测、实验室验证、破损残片比对拼接、断裂石块锚固、清除不当修补材料、表面清洗、补配加固、表面做旧、表面封护和吊装复位等技术步骤实施。

分析检测、实验室验证作为两尊石狮文物修复保护技术流程中客观分析与科学评估环节，其主要目的不但是要弄清石质文物的保存状况及病害情况（类型、分布、面积）以及制作工艺等，更为重要的是它进一步明确部分长期模糊的历史信息和存疑，进一步深入了解石质文物本体存在的病害及发展规律，为今后长期、持续研究石质文物劣化机理储备基础数据，为总结表征岩体和石质风化程度的量化指标提供科学依据，也为后期对造成文物病害的可能因素的研究和修复保护实践提供经验与有效的预防措施。

由于石质文物长期受自然和人为因素的影响，本体自身的稳定性与安全性已经处于濒危临界点，因此在对石材取样分析时，必须依照最小干预原则、准确性原则和典型性原则进行操作。最小干预原则是指在对病害调查和样品取样过程中避免采集数据和样本造成对本体的干扰，应尽量采取无损或微损检测技术。准确性原则是指为保证数据和分析结论的准确性，应采用两种以上无损检测技术互相补充、互相印证，尽量减少人为因素的影响，使测量误差降到最低水平。典型性原则是指样品的位置选择和提取要集中反映调查对象普遍存在的病害。对于部分特殊或不能忽略病害的类型，应单独取样进行分析和研究^[1]。

5 实验室验证

为确定石狮材质状况，对石狮破损残片进行了相应物理和拉曼光谱、XRF检测。由检测结果分析，石狮材质为碳酸盐岩，三角度 $3.7 \sim 3.8$ ，吸水率 $\leq 0.75\%$ ，弯曲强度 $\geq 10.0\text{MPa}$ ，光泽度60左右，密度 2800kg/m^3 ，见图4。

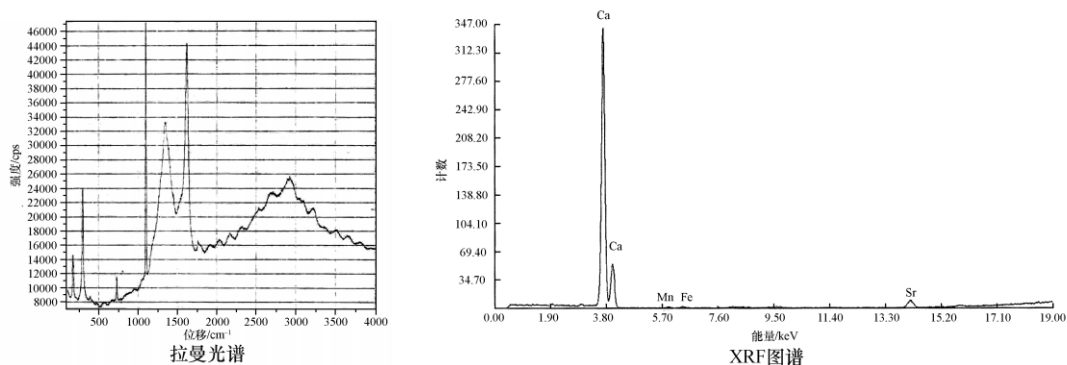


图4 残损石狮拉曼光谱、XRF检测图谱照

由于残损石狮的碎片较多，通过比对接，大部残损可复原。为此将进行相关试验以确定修补加固保护材料。

5.1 修补加固材料选择与试验

5.1.1 加固材料选择依据

首先，要保证加固剂能深层均匀渗透到石质风化区域的所有部位，并能有效提高石质的强度

(内聚力);其次,加固剂应与被加固石质不存在有害的理化作用;再次,加固剂应与石质有接近的膨胀系数,经加固剂加固后的石质还必须具有较好的透气性和防水性,确保石质具有良好的“呼吸”能力。最后,选择的加固剂具有耐老化和可再处理的能力,也不会引起岩石表面颜色的变化。

5.1.2 加固剂选配原则

总体上讲,石质文物保护材料主要分为无机保护材料和有机保护材料两大类。无机材料是最传统的石质文物保护材料,常用的无机保护材料有石灰水、氢氧化钡、硅酸盐等;各种研究资料和应用实例表明,石质文物无机保护材料加固保护成功与否,不仅仅看材料本身的特性,在很大程度上还取决于材料制备技术、适应条件、加固工艺和文物所处保存环境。而且无机保护材料渗透性差、加固强度低、在文物本体中产生可溶性盐等问题也是制约无机保护材料广泛应用的因素。随着材料学和文保技术发展,石质文物防风化加固材料由无机保护材料发展到有机保护材料及复合材料。目前,一些新型保护材料如纳米材料和仿生材料也在不断研发与试验中。因此,一些渗透性良好、耐老化性能强的有机保护材料经试验对比评估后用于石质文物保护中。有机保护材料主要有有机硅类、丙烯酸类、有机氟类、环氧树脂类。第一类是有机硅类,有机硅类材料具有较好的耐久性和不易变色的特点,硅树脂水解后形成硅烷或硅氧烷,容易与含Si—O—Si键的基材结合,含硅的土、石等材质的结合力较好,老化后对文物表面色泽影响小,在不可移动文物保护领域得到广泛运用。第二类是丙烯酸类,丙烯酸树脂在20世纪80~90年代曾广泛用于土、石、砖等多孔性材质文物的保护,经常使用的有溶剂型和乳液型两种,也是非常好的渗透加固剂。第三类是有机氟类,有机氟聚合物材料具有防水、抗氧、耐酸碱等特点,20世纪末就应用于石质文物保护。第四类是环氧树脂类,环氧树脂是目前岩石黏接与围崖裂隙灌浆补强有效的材料之一,但其易老化、可塑性较差以及与水不相溶的缺陷也是较明显的。经过改良后,其抗老化性、可塑性、与水相溶性以及可逆性都有显著提高。

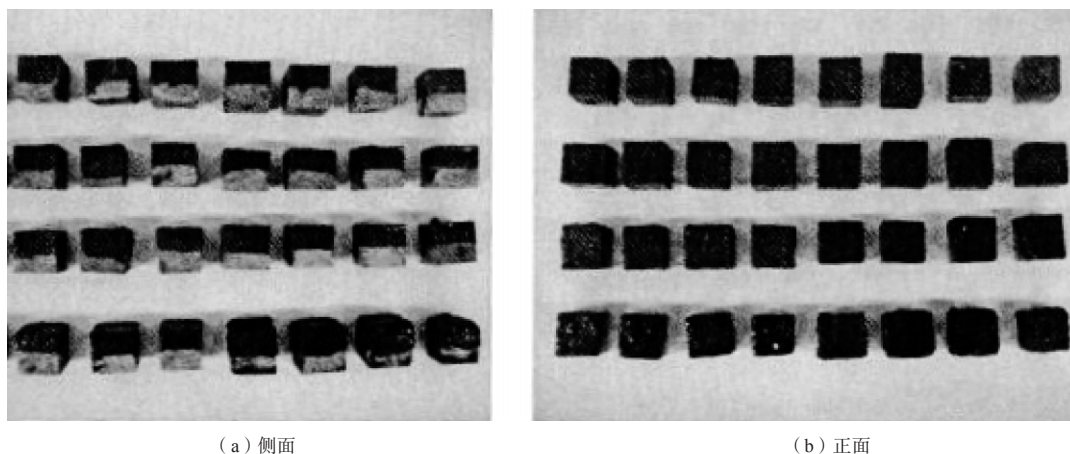
综合参考以上四类保护材料,总体而言,有机保护材料由于其具有较好的黏接性、防水性、抗碱性以及单体或预聚体的良好渗透性,已被广泛用于不可移动文物的保护,但近几年来研究发现,使用高分子保护材料可能出现保护时效短、与文物本体相容性较差等情况,从而产生一些保护性破坏的问题。因此,充分认识有机保护材料在不同环境条件下的各种优缺点、通过试验选择最“恰当”的材料、采用最合适的施工工艺应该是文保人员目前最需要做的事情^[2]。

5.1.3 黏接试件的制备

由于石狮残损面积较大需要重新补配,为此在补配工作开始前,我们将对补配石材黏接材料做相关匹配性能与耐候性能试验,以确定黏接材料的适用范围。黏接强度表明树脂黏接岩石的黏接力大小,本次试验采用20mm×20mm×50mm岩石构件,将两试件20mm×20mm端面用环氧树脂浆液黏接在一起,黏接层浆液厚度控制在1mm左右,室温下在空气中固化21天测定黏接强度。

半涂试件是将试件的一半用环氧树脂浆液涂覆,通过改变温度或其他环境条件来考察环氧体积安定性和耐候性能的一种方法,它可以反映出环氧体与岩石基体的热膨胀性是否匹配,涂试区域与非涂试区域的老化情况。制备好的试件放在室温下空气中固化21天,见图5。

将制备的试件室温放置21天,分别测定抗压强度、抗拉强度和石材黏接强度,其中抗压强度测定按GB/T 2569—1995《树脂浇铸体压缩性能试验方法》进行测定,抗拉强度和石材黏接强度的测定参照GB/T 2568—1995《树脂浇铸体拉伸性能试验方法》进行测定。具体信息可见表1。



(a) 侧面

(b) 正面

图5 半涂试件制备的照片

表1 试件的各项机械性能

材料名称	抗压强度/MPa	压缩弹性模量/MPa	抗拉强度/MPa	黏接强度/MPa
XH160A/B	92.71	1832	28.51	12.18

耐热试验：将半涂试件在烘箱中100℃烘16h，冷却8h，记录试块外观变化情况，如此往复进行，共做10个循环，测试结果显示半涂试件上的环氧树脂胶黏剂在100℃老化时，表面略泛黄，其他无裂纹、变形等现象，这是因为环氧树脂的耐热温度一般为80~150℃，高于此温度时，环氧树脂结构老化会产生变形和变色现象，本次试验在100℃出现变色，说明此种材料的耐热温度低于100℃，因此此种材料不能在高于80℃时使用，也不适宜在岩石表面变色。具体信息可见表2。

表2 试件半涂环氧树脂的耐热实验结果

材料名称	1个循环外观	10个循环外观
XH160A/B	环氧表面略泛黄	环氧表面略泛黄，其他无变化

耐冻融试验：首先将样块在水中浸泡8h，在-20℃冷冻16h，记录样块外观变化情况，共做10个循环，测试结果显示，经过10个冻融循环，半涂试件外观无变化，与岩石试件无剥离、无裂纹等破坏现象，表明全部配方材料均有良好的耐冻融性，见图6。

耐高低温交变试验：将试件在烘箱中100℃烘4h，取出在水中浸泡4h，在-20℃冷冻12h，取出后再在水中浸泡4h，记录试样外观变化情况，共进行了10个循环，经高低温交变循环试验后，表面略泛黄，外观基本与热循环试验相同，表明变色主要由高温老化引起，而与低温冷冻无关。

综上所述，XH160A/B具有较高的强度，其21天抗压强度为92.71MPa，抗拉强度为

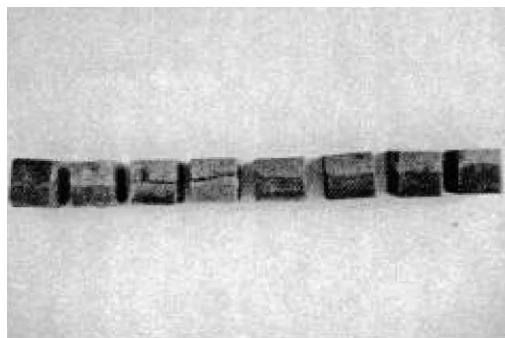


图6 10个冻融循环后半涂试件的照片

28.51MPa, 石材黏接强度为12.18MPa, 符合匹配石狮黏接要求。其次, 制备试件分别在经过热循环、冻融循环和高低温交替循环后, 树脂体与岩石体结合良好, 无剥离和裂纹等破坏现象, 这表明二者黏接体的体积安定性相匹配。试验结果还表明, 虽然环氧树脂具有良好的耐冻融性, 但在高温时易变色, 因此不适合在高温与露天文物表面加固中使用。

5.2 表面填缝材料试验

环氧树脂只能作为灌浆加固材料, 注入岩石的内部起到加固作用, 由于其在自然的条件下容易老化变黄, 因此不能直接暴露在石狮表面, 石狮表面的填缝处理材料应选用一些不受高温影响的无机保护材料, 同时要对此类材料做体积安定性和耐高温变化性能试验。

石狮表面填缝材料拟采用目前广泛用于石材表面处理的水硬石灰与水按一定比例配制而成。水与灰的质量比称为水灰比, 水灰比直接影响固体性能。水灰比过大, 粉浆容易搅拌, 但由于游离水的挥发性大, 灰浆成形后体积收缩大, 容易产生裂缝; 水灰比过小, 粉浆不易搅拌, 则影响硬化, 内部空隙率大, 强度降低。石灰类灰浆需水量的测定目前还无国家标准, 但其填缝处理的稳定性还需试验证明。本文参照GB 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测定。具体信息可见表3。

表3 表面填缝材料的工艺条件

材料名称	需水量(水灰比)	初凝时间/h	终凝时间/h
NHL	0.42	5	18

石狮处于季节温度变化明显、昼夜温差大的露天环境中, 因此对表面填缝灰浆材料耐热、耐水、耐盐蚀以及耐二氧化硫(空气污染物)情况做模拟试验。

将制备的试件室温放置21天, 分别测定试体的抗压强度、体积密度和吸水量。测试结果表明: 灰浆试体的基本性能抗压强度为1.47MPa, 吸水率近30%, 吸水性很强。

在灰浆基本性能测试完毕后, 依照煮沸法和烘干法测定体积安定性状态。结果表明: 灰浆试体无论在干燥和水浸、硬化时和硬化后均具有良好的体积安定性, 不随温度变化发生溃散、裂纹、鼓泡、变形等破坏。

耐水性能测定: 耐水浸蚀试验是在室温下, 将试体浸泡在水中1个月, 表面无明显变化, 因此, 灰浆体有良好的耐水性能。耐盐浸蚀试验是将试体浸泡在盐的饱和溶液中, 经过一定时间取出, 烘干后再次浸泡, 按此周期反复循环。由于盐溶液可通过孔隙侵蚀试体内部, 试体烘干后盐结晶产生较大压力, 从而使样块开裂溃散, 通过观察破坏出现的时间和程度, 能够测定试体的耐盐性能。为达到模拟试验逼真, 试验采用饱和硫酸钠溶液。具体操作为: 将试体用饱和硫酸钠溶液浸泡16h, 在105~110℃高温下烘干4h, 冷却4h后, 观察记录试体表面变化情况, 此为一个循环, 如此反复进行, 直至试体出现严重缺陷为止。试验结果表明, 试体可以抵御5次耐盐浸蚀循环, 10次循环后, 试体外观略变暗, 底层有轻微剥落^[3]。

耐二氧化硫侵蚀: 本试验目的是考察封护后的试体暴露在二氧化硫气氛中的变化情况, 可反映岩石抵抗大气中二氧化硫和酸雨侵蚀的能力。模拟试验是将亚硫酸氢钠饱和溶液放在干燥器下层, 试体放在干燥器上层, 亚硫酸氢钠会分解产生大量二氧化硫气体, 试件在这样的气氛环境中放置10天, 定时观察破坏情况。试验结果表明: 在浓二氧化硫气氛中, 灰浆件试体在96h出现泛黄, 其后

逐渐加深, 240h色差 $\Delta E=10.58$, 见图7。

我们还将灰浆试件同样采取与黏接试件体进行耐热、耐冻融试验以及耐高低温交变试验(试验方式等同于黏接试件试验)。

试验证明, 以天然水硬石灰为主要成分的NHL材料, 成形后试体吸水性高, 具有良好的耐水性, 在干燥和水浸条件下的体积安定性均达到石质文物加固填缝的指标要求。其固体21天的抗压强度达到1.47MPa, 且试体具有很强的耐热性, 较好的耐冻融、耐高低温交变和耐盐侵蚀性能, 各项指标明显好于环氧树脂在相同条件下的表现, 说明NHL材料可以作为填缝材料覆盖在容易老化的环氧树脂表面, 防止环氧树脂的老化变色。但在高浓度二氧化硫气氛中, 表面会出现轻微泛黄迹象, 此原因还需做深入地研究与试验证明。

另外, 黏接试件耐热性能良好, 但在耐冻融试验和耐高低温交变试验中灰浆有少许脱落现象, 其主要原因经分析主要有以下几点, 一是岩石试验试件表面比较光滑(不似石狮表面粗糙), 导致它与灰浆表面黏接强度较低。二是模拟试验采取的类似于半涂的效果, 由于膨胀系数的不同, 经过多次反复高低温变化, 容易出现脱落的现象。通过上述试验结论, 在对石狮实际修复中, 我们还将进一步细化研究, 并结合现场工艺操作实践, 进一步完善石狮修复环节科学化管理。

用科学分析和试验论证的方法对石狮修复过程中相关保护原则的贯彻应用, 是做好此次修复保护工作的关键, 也是从科学试验角度对石质文物相关保护原则做诠释的一次新的尝试。

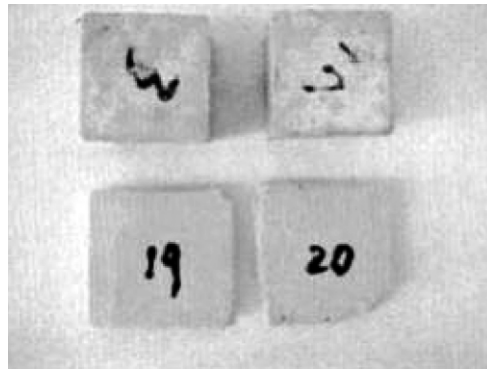


图7 耐二氧化硫试验240h后试体外观

参考文献

- [1] 王婷. 石质文物修复操作程序与评估方法[J]. 文物世界, 2015, (5): 48-53.
- [2] 张秉坚, 尹海燕, 铁景沪. 石质文物表面防护中的问题和新材料[J]. 文物保护与考古科学, 2000, 12(2): 1-4.
- [3] 郭宏, 韩汝邈, 赵静, 等. 水在广西花山岩画风化病害中的作用及其防治对策[J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19(2): 5-13.