

石质文物表面污染物破坏或保护作用的探索性研究^{*}

张秉坚^{1, 2} 石美凤³ 马易敏¹

(1. 浙江大学化学系, 浙江杭州, 310027; 2. 浙江大学文物与博物馆学系, 浙江杭州, 310028;
3. 山西省博物院, 山西太原, 037007)

摘要 石质文物表面污染物直接附着在文物本体上, 不同程度地影响了文物的展示效果, 是否应当去除, 首先必须考虑这些污染物是否有害? 浙江大学文物保护材料实验室以云冈石窟石雕为研究背景, 采用现场调查和实验室模拟实验方法, 分别对粉尘沉积、墨汁遗迹、烟熏黑垢和手摸油迹四类污染物的作用过程进行了一系列探索性研究。通过SO₂气体腐蚀实验、可溶盐破坏循环实验和吸水性实验等, 并利用电镜等多种仪器, 实验考证了四类污染物在环境酸蚀和盐蚀条件下对基底岩石的影响, 从样品的宏观和微观变化分析了它们的作用机理。结果发现, 从保护岩石对抗SO₂气体腐蚀和硫酸盐结晶破坏的角度, 岩石表面的粉尘沉积有加速破坏的作用, 而墨汁遗迹、烟熏黑垢和手摸油脂对岩石本体具有一定保护作用, 可以缓解酸性气体的侵蚀和可溶盐的结晶破坏。这些结果提示, 保护工作者需要科学地认知石质文物表面污染物的作用, 谨慎使用清洗手段。

关键词 石质文物 污染物 清洗 保护作用 破坏作用

1 引言

石质文物, 特别是长期暴露于野外自然环境中的石窟造像和摩崖题记等大型石质文物, 其表面在漫长的历史中留下了种类繁多的污染物, 这些污染物尽管不同程度地影响了文物的展示效果, 但在一定程度上反映了文物悠久的历史, 按照“最小干预”的保护原则, 一般情况下最好不要清洗。但是, 当污染物会缩短文物寿命时, 保护工作者就需要采取适当清除措施^[1, 2]。因此, 了解哪些污染物对岩石本体有害是十分重要的研究课题。

以云冈石窟为例, 经本实验室与云冈石窟研究院联合调查统计: 窟内各种污染物共有12类, 总面积达6944m²。具体污染物名称和所占比例见图1^[3]。

^{*} 基金资助: 国家科技支撑计划课题资助(2009BAK53B05)和国家重点基础研究发展计划(973计划)课题资助(2012CB720902)。

在上述污染物中,有些污染物的危害性已经比较清楚,如盐碱结晶、生物繁殖等^[1]。而有些污染物已经发现具有保护作用,如草酸钙类生物黑垢。例如,杭州灵隐寺双塔(公元960年建)在其中下部位,发现塔体表面有一层半透明膜,膜层下一千多年前在岩石上雕刻的刀痕都隐约可见,本实验室曾做过大量草酸钙生物矿化膜作用机理的研究^[4-9]。这种天然形成的具有一定保护作用的矿化膜在国内外许多石质文物上都有发现^[10]。若将这类能防酸雨、与岩石相容性好的表面垢层清除,很可能会加速文物的腐蚀。但是,有些污染物,如粉尘沉积、墨迹污染、烟熏黑垢、手摸油脂污迹等,对岩石本体是否有危害?或者说是否有缓解岩石风化的作用?一般都不太清楚或者有所争议。它们在云冈石窟中的污染面积和所占比例见表1。

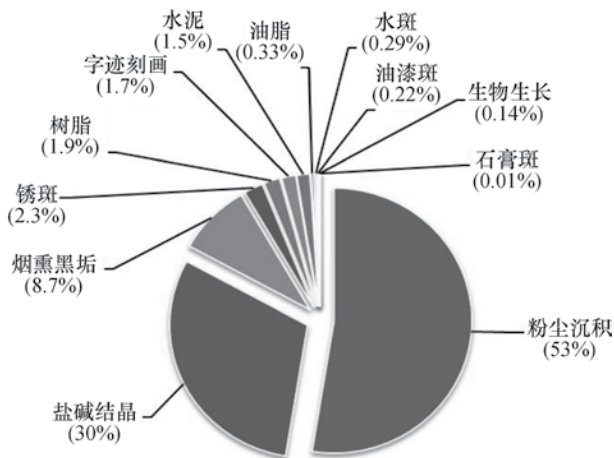


图1 云冈石窟12种污染物及所占比例^[3]

表1 云冈石窟中四种污染物的面积和在污染物中的比例^[3]

污染物名称	面积/m ²	占比/%
粉尘沉积	3650	53
烟熏黑垢	604	8.7
墨迹污染	116	1.7
手摸油脂	24	0.33

对于这些污染物的作用,国内外还很少有研究报道。在国家科技支撑计划课题“石窟文物表面有害污染物清除技术研究”的资助下,浙江大学文物保护材料实验室以云冈石窟石雕为研究背景,采用现场调查和实验室模拟实验的方法,分别对粉尘沉积、墨迹遗迹、烟熏黑垢和手摸油迹四类外源性污染物的作用过程进行了近四年的探索性研究。在国内外发表了数篇有影响力的研究论文^[11-12],为使国内文物界从整体上对这些污染物的作用有所了解,特整理综述如下。

研究思路:主要从三方面开展研究工作:一是实验室模拟研究。由于酸性气体(来自外部)和盐碱结晶(来自内部)是石窟造像和摩崖题记的最大破坏威胁,因此可以通过实验室模拟来证实这些污染物是否具有抵抗酸性气体或酸雨侵蚀的作用?是否可以缓解可溶盐结晶的破坏?二是通过实际案例,即到石质文物现场进行仔细观察,比较由于这些污染物存在所起的作用。三是检测分析,即利用各种现代仪器来检测、表征和显微观察,以探讨这些污染物作用的结果并分析原因。无疑,这些工作都是文物保护的基础科学问题。

2 实验部分^[11-12]

2.1 现场采样与分析

文物现场岩石表面污染物样品采自云冈石窟。选择已没有石刻的洞窟壁面的粉尘砂岩、烟熏砂

岩、墨汁砂岩、油脂砂岩四种污染物，捡拾或用工具轻轻撬取岩石样块，作为现场样品进行观察和检测。

检测仪器：视频显微镜KEYENCE VHX-1000（日本）；扫描电镜（SEM）SIRION-100，FEI(美国)；偏光显微镜Nikon Eclipse E600 POL（日本）；X射线衍射（XRD）AXS D8 ADVANCE（德国）；傅里叶变换红外光谱（FT-IR）NICOLET 560（美国）；照相机CanonDigital IXUS750

2.2 污染物样块制作

实验室模拟研究需要大量污染物样品。从文物现场附近取样，一是数量有限，二是样品的均匀性达不到实验比较的要求，因此必须制作具有代表意义的试验样块。

砂岩取自云冈地区，由当地石材厂切割成5cm×5cm×3cm，清水浸泡后，低温烘干，作为基本样块。

粉尘沉积样块：从云冈石窟采集粉尘，低温烘干、过筛、研磨，加水调成稀浆。然后涂到砂岩表面，待渗入，低温烘干，重复三次。

墨汁遗迹样块：墨汁是以油烟或烟尘为黑色颜料，以动物胶为胶结物制成的。模拟采用北京“一得阁”牌墨汁均匀涂抹在砂岩块表面，晾干后，于清水中浸泡、晾干、再浸泡、再晾干，至墨汁不再溶解，得到墨迹实验样块。

烟熏黑垢样块：自制烟熏炉，底部电热丝加热，使用杂木柴火，控制无明火燃烧，顶部湿敷降温，放入砂岩样块，烟熏3~5天，使样块的颜色从原色变为烟黄色、紫褐色，直至黑色。

手摸油迹样块：选用纯净羊毛脂。羊毛脂是由羊的皮脂腺分泌的一种天然油性物质，与人体皮脂腺分泌的油脂有相似的成分（甘油三酸酯、脂肪酸、蜡酯、角鲨烯、胆固醇及胆固醇酯等），将羊毛脂加热融化后均匀擦抹在砂岩样块的表面，刮擦至类似手摸油迹的薄层状。

2.3 SO₂腐蚀破坏实验

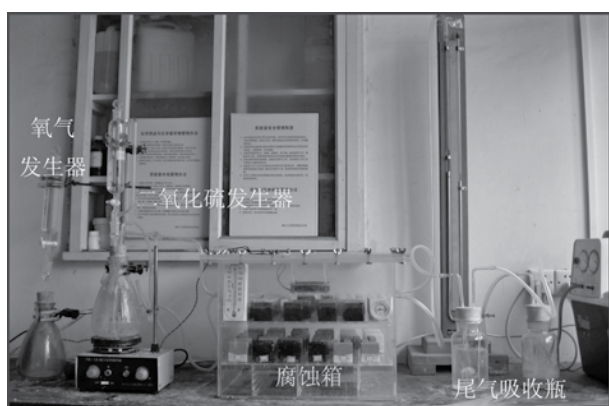
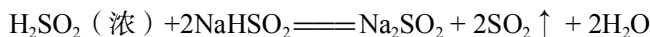
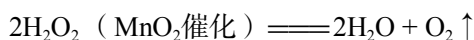


图2 SO₂腐蚀破坏实验装置^[11-12]

考虑到我国大部分地区空气中腐蚀性气体的主要成分为SO₂，SO₂也是云冈石窟空气的主要酸性气体，制作了经典的SO₂腐蚀破坏实验装置（图2）。①用8mm厚有机玻璃板制成35cm×35cm×45cm空间的密封箱体；②在箱体内存装电风扇（使气体均匀分布）、恒温板、温度计和湿度计，接U形汞压力计；③在箱体前端接SO₂和O₂发生器；④在箱体后端接2个串联的饱和KOH溶液尾气吸收瓶；⑤后面再接真空泵。SO₂和O₂采用如下化学反应产生：



每种样品5块，用保鲜膜密封样块下2/5部分以便手取和比较。

SO₂腐蚀破坏循环实验步骤为：①润湿：样块立于平底盘内，蒸馏水浸渍深度2~3mm，让毛

细水向上迁移润湿岩石, 时间0.5h。②SO₂腐蚀: 将样块放入腐蚀箱, 控制恒定的SO₂浓度和-5mHg负压; 箱中湿度15%~25%, 温度25~30℃, 时间4h。③干燥: 将岩石样块放入干燥箱, 于50℃条件下烘10h。循环过程中记录样块的外观和质量变化。循环次数为45次, 耗时45天。

2.4 盐迁移破坏实验

洞窟造像的主要破坏因素之一是盐碱结晶。云冈石窟内呈现盐碱结晶的有2236 m²。根据云冈石窟的条件设计盐迁移破坏循环实验。步骤: ①盐浸: 将样块底面浸入饱和硫酸钠水溶液的平底盘中, 浸没2~3mm, 让盐溶液以毛细作用向上迁移, 历时4.5h(模拟岩体中盐溶液向外迁移); ②冻融: 将样块取出, 放入-10℃冰箱中冷冻2.5h(模拟冬季严寒); ③热干: 将样块置于50℃烘箱中烘2h(模拟夏季酷热); ④涂酸: 取出样块, 向样块表面喷或刷少许pH 3~4的稀硫酸溶液(模拟酸雨或酸雾); ⑤烘干: 将样块置于40℃烘箱过夜(模拟水蒸发干燥过程); ⑥称重: 取出称重完成一次循环(24h)。然后进入下一次循环, 直至样块表面破损。共计进行了55个循环。

2.5 吸水率实验

岩石表面污染物改变了砂岩表层的物理性能, 其中最主要是水力学性质。岩石样块吸水量 Q 与吸水时间 t 之间具有以下关系:

$$Q=CA\sqrt{t}$$

其中, C 为水吸收系数; A 为测试面的面积。采用欧洲标准EVS-EN 1925(2001)进行实验。

3 结果与讨论^[11-12]

3.1 粉尘沉积

粉尘沉积样块与空白样块的SO₂腐蚀破坏实验的失重曲线见图3。从图3的实验结果可以发现, 粉尘沉积样块在实验初期增重较比没有粉尘沉积的空白样块要快, 在实验后期失重也较快。粉尘沉积样块与空白样块经SO₂腐蚀破坏45个循环后的表面状况见图4。很明显, 粉尘沉积样块比空白样块的破损面要大。

粉尘沉积样块与空白样块经盐结晶破坏55个循环后的表面状况见图5。很明显, 粉尘沉积样块比空白样块表面层要更疏松, 破损更多。

为什么粉尘沉积砂岩比空白砂岩的破坏更严重? 原因分析:

(1) 吸水吸湿作用增大: 粉尘使砂岩表面吸水系数从14.5变到16.3, 吸水吸湿作用增大, 湿表面更容易吸附SO₂, 使酸浓度更大。

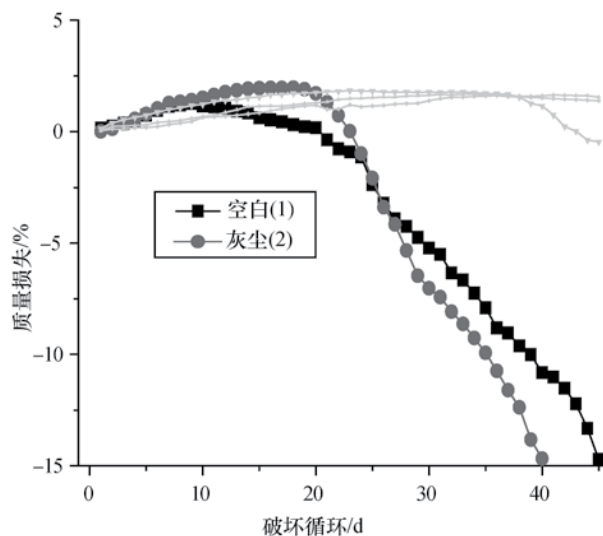


图3 粉尘沉积样块与空白样块的SO₂破坏失重曲线

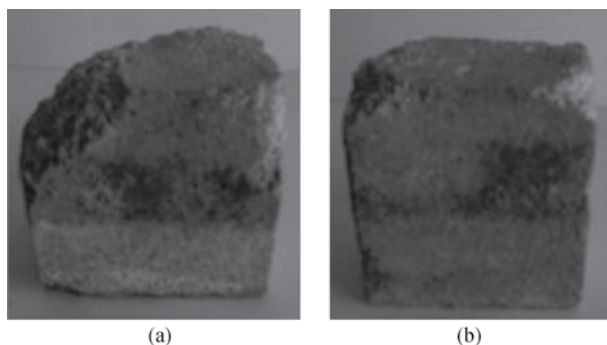


图4 粉尘沉积样块 (a) 与空白样块 (b) 经SO₂腐蚀破坏45个循环后的表面状况

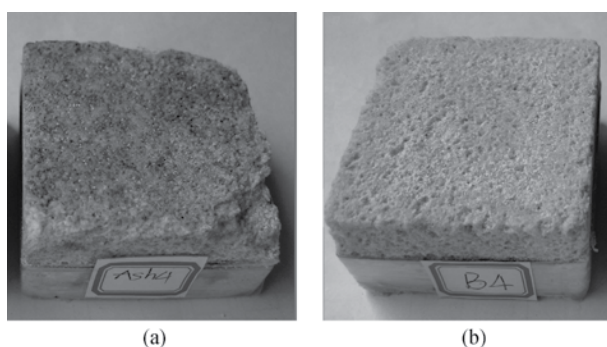


图5 粉尘沉积样块 (a) 与空白样块 (b) 经盐结晶破坏55个循环后的表面状况

(2) 催化作用: 反应 $SO_2+O_2 \rightarrow SO_3$ 需要催化剂, 由于砂岩上沉积的粉尘中含有大量金属离子, 会加速砂岩表面 SO_3 的生成速率。加上吸湿作用, 生成更多硫酸, 不断渗入砂岩微孔隙, 与钙质胶结物进行反应, 破坏胶结结构, 并生成盐类 (图6)。

(3) 保持作用: 粉尘覆盖使催化生成的酸和反应生成的盐, 更容易滞留在砂岩表面。随着环境变化, 水分在岩石内外迁移, 砂岩表面粉尘层聚集的酸和盐持续产生继发性破坏, 使酸蚀作用和反复的盐结晶作用更持久。

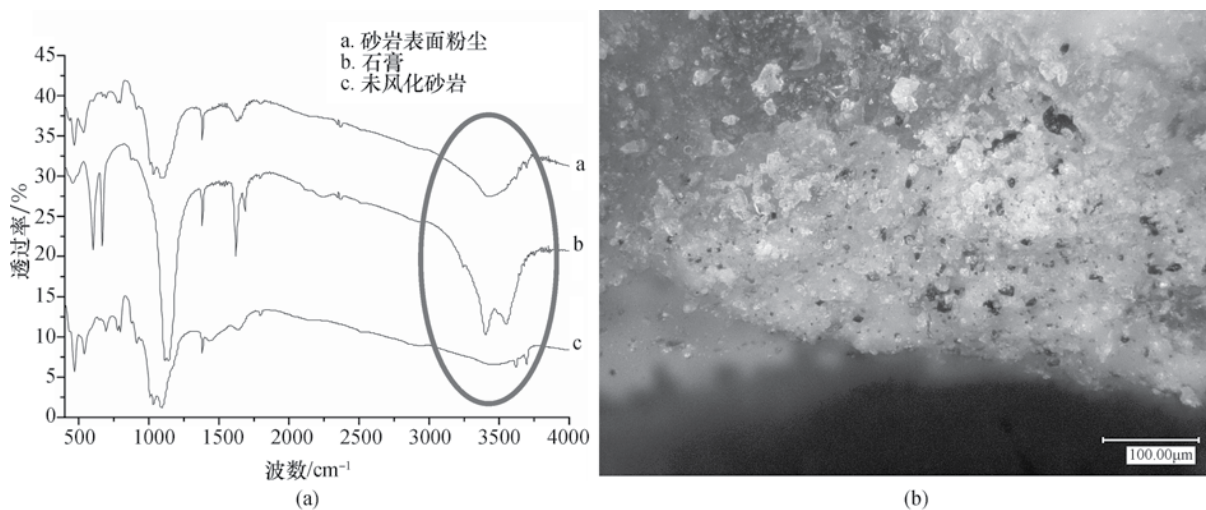


图6 砂岩表面粉尘层聚集的硫酸盐
(a) FT-IR图谱; (b) 视频显微镜照片

通过文物现场粉尘沉积实例的观察也可发现，岩石积尘面比立面的破坏更严重（图7）。

以上实验和观察表明：岩石上的粉尘沉积具有加速岩石风化的作用，原因是粉尘使砂岩吸水率增大、硫酸生成更多、酸蚀速率加快，并使酸蚀和盐结晶的破坏更持久。



图7 文物现场粉尘沉积实例

3.2 墨汁遗迹

墨汁遗迹样块与空白样块的 SO_2 破坏失重曲线见图8。从图8的实验结果可以发现，在 SO_2 破坏循环实验（图9）中，墨迹覆盖使砂岩的腐蚀大为延缓（空白样块第8个循环开始破损，而墨迹覆盖使砂岩的破损推迟到约38个循环）。

墨汁遗迹样块与空白样块经盐结晶破坏55个循环后的表面状况见图10。从图10的比较可以发现墨迹有缓解可溶性硫酸盐破坏的作用。

为什么墨汁遗迹砂岩比空白砂岩要更耐酸腐蚀和盐结晶破坏？原因分析：

（1）使砂岩吸水率减小：墨迹的覆盖使砂岩的吸水系数从14.5降低到10.7，使砂岩微孔吸入的酸减少。

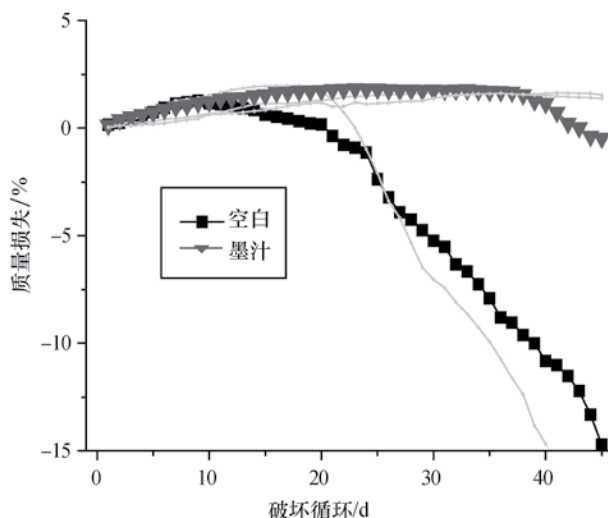


图8 墨汁遗迹样块与空白样块的 SO_2 破坏失重曲线

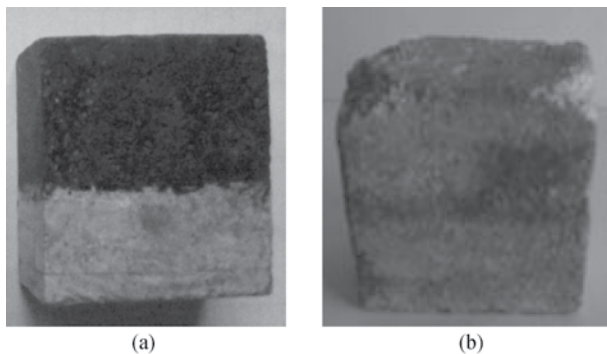


图9 墨汁遗迹样块 (a) 与空白样块 (b) 经SO₂腐蚀破坏45个循环后的表面状况

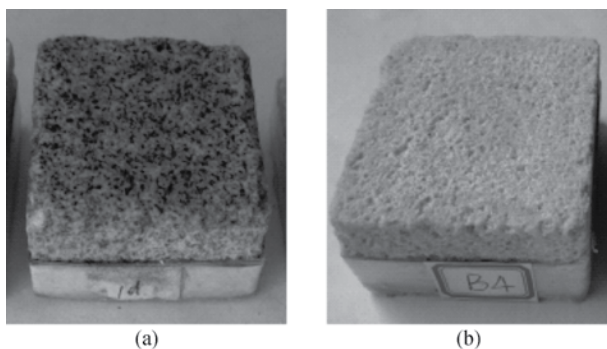


图10 墨汁遗迹样块 (a) 与空白样块 (b) 经盐结晶破坏55个循环后的表面状况

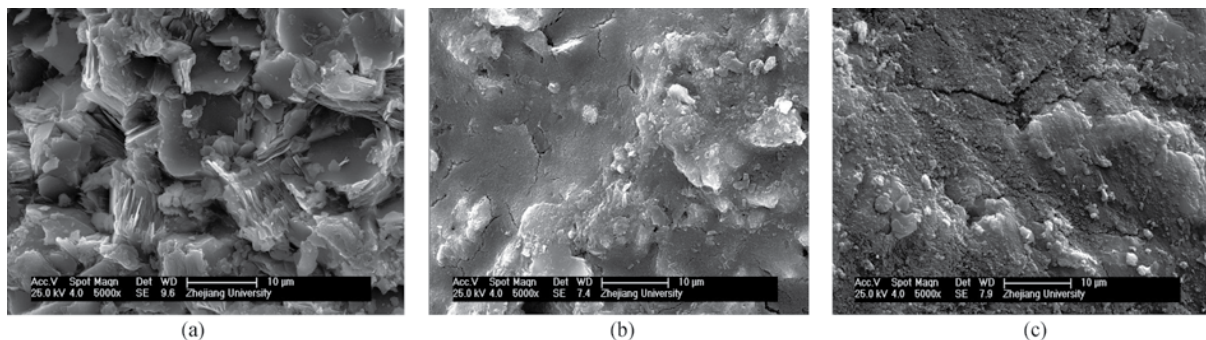


图11 放大5000倍的SEM照片

(a) 空白样块；(b) SO₂腐蚀前的墨汁样块；(c) 经SO₂腐蚀破坏45个循环后的墨汁样块

(2) 墨迹层的遮蔽作用：墨迹具有明显的填充微裂隙和覆盖遮蔽作用，当墨迹砂岩经SO₂腐蚀破坏后尽管表面不断粗糙溶蚀，但未暴露出砂岩的微结构，起到一定遮蔽作用（图11）。

(3) 较好的透盐作用：发现经盐结晶破坏循环后，硫酸钠盐结晶主要出现在墨迹层上表面，对墨迹下面砂岩的胀破作用相对较小（图12）。

对文物现场墨汁遗迹砂岩石刻做实例观察，如浙江衢州仙岩洞摩崖题记（图13），也可发现墨汁遗迹有缓解风化的作用。

墨汁遗迹对石刻具有一定保护作用的现象已在许多石刻上发现，这种经验历代相传，保留拓片墨痕已成为目前石刻碑廊保存展示的主要风格，如杭州放鹤亭石刻和杭州文澜阁碑廊（图14）。

以上实验和观察表明：石刻表面遗留的中国墨确实具有一定的阻止空气中SO₂侵蚀的作用，同时也可缓解可溶性硫酸盐对石材的酥碱破坏。

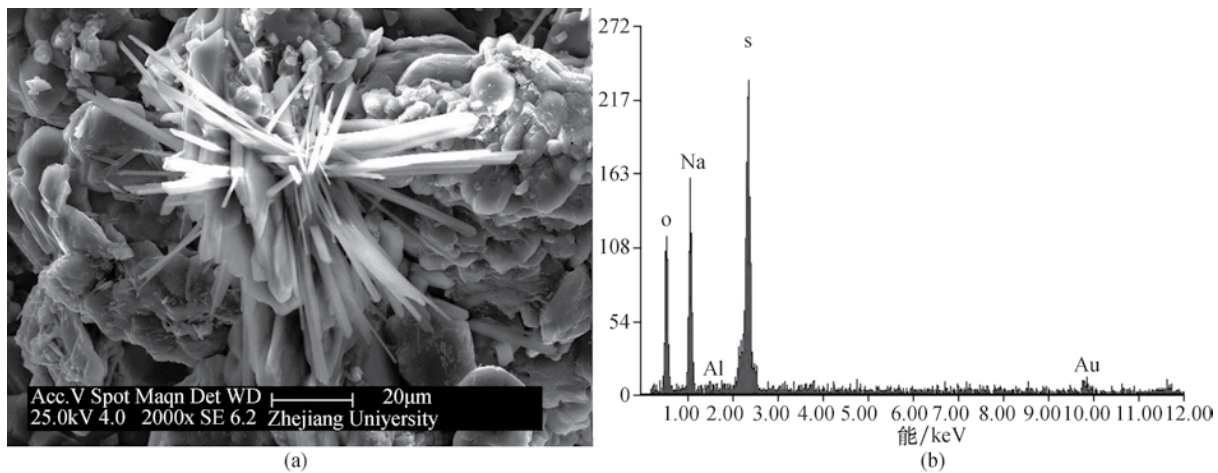
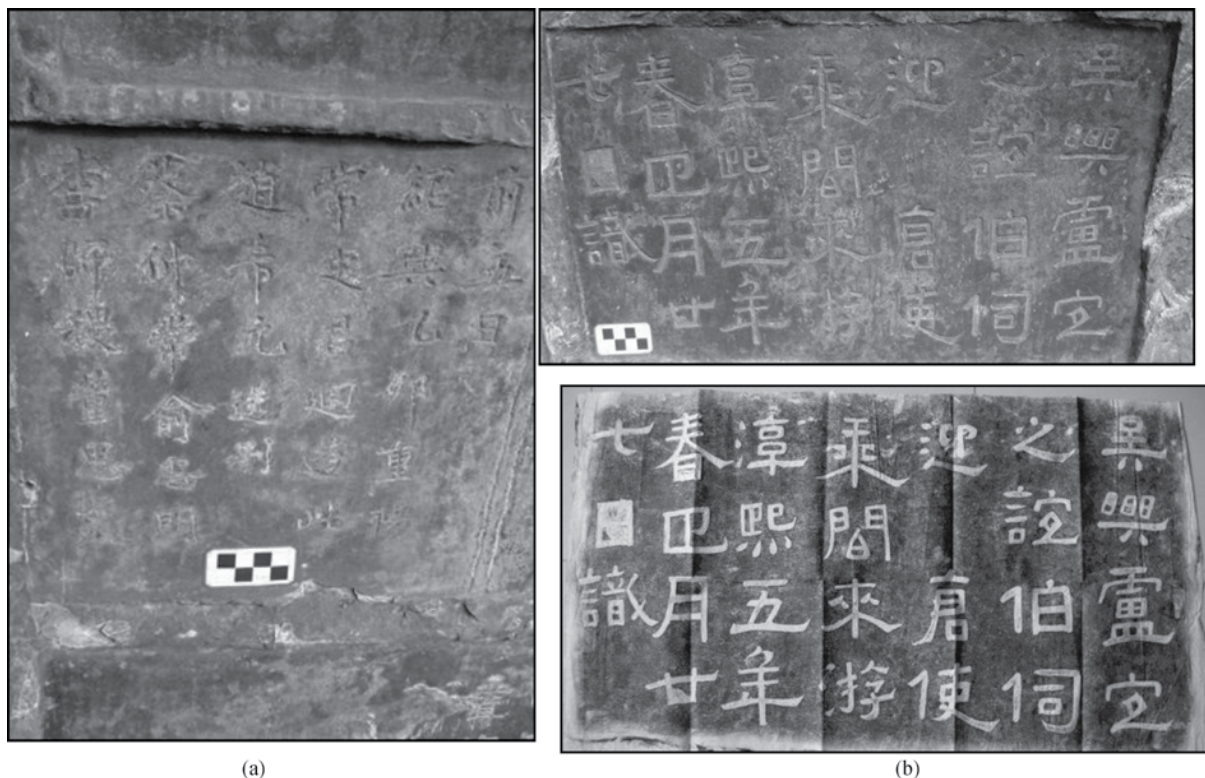


图12 迁移到墨迹层上表面的针状结构的硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

(a) 放大2000倍的SEM照片; (b) XRD图谱



(a)

(b)

图13 浙江衢州仙岩洞摩崖题记

(a) 未拓片过的第7号题刻; (b) 卢宜1178年所书的第3号题刻和拓片

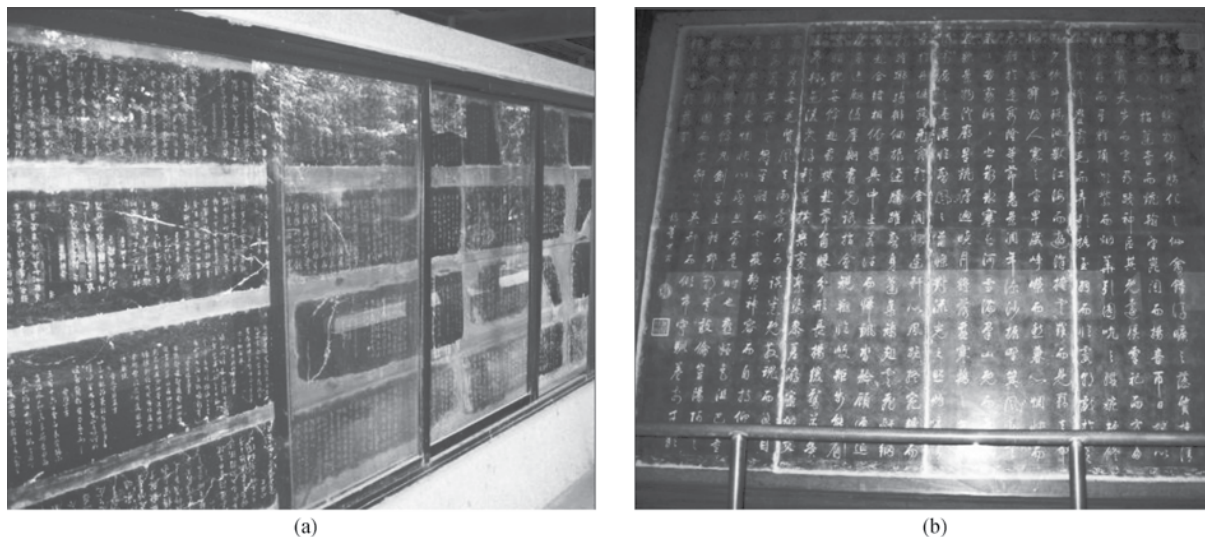


图14 保留拓片墨痕的杭州文澜阁碑廊 (a) 和杭州放鹤亭石刻 (b)

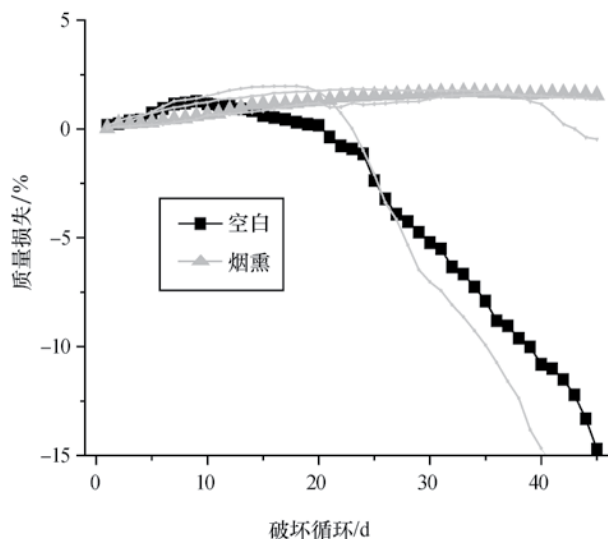


图15 烟熏黑垢样块与空白样块的SO₂腐蚀失重曲线

3.3 烟熏黑垢

烟熏黑垢样块与空白样块的SO₂腐蚀失重曲线见图15。可以发现，经过SO₂腐蚀破坏45个循环以后，烟熏样块仅有微小增重 (<0.8%)，外观几乎没有发生变化 (图16)。

烟熏黑垢样块与空白样块经盐结晶破坏55个循环后的表面状况见图17。从图16的比较可以发现烟熏黑垢砂岩几乎看不到破坏现象。

为什么烟熏黑垢砂岩比空白砂岩要更耐酸腐蚀和盐结晶破坏？原因分析：

(1) 吸水率明显减小：烟尘使砂岩表面吸水系数从14.5 减小到 3.67，小了近4倍。有阻止酸和盐溶液渗入岩石内部的作用。

(2) 碳纳米颗粒层：表面生成了粒径20~80nm的碳纳米颗粒的致密表面层 (图18)，隔离了酸性气体等物质的侵蚀。

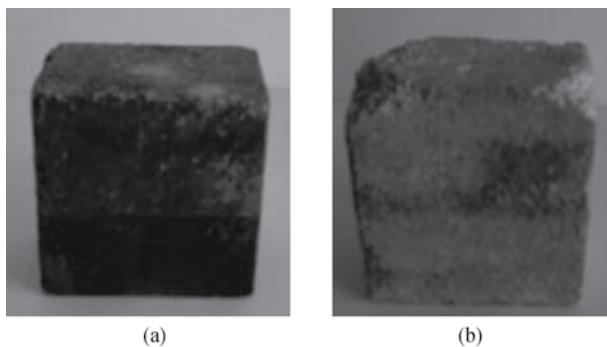


图16 烟熏黑垢样块 (a) 与空白样块 (b) 经SO₂腐蚀破坏45个循环后的表面状况

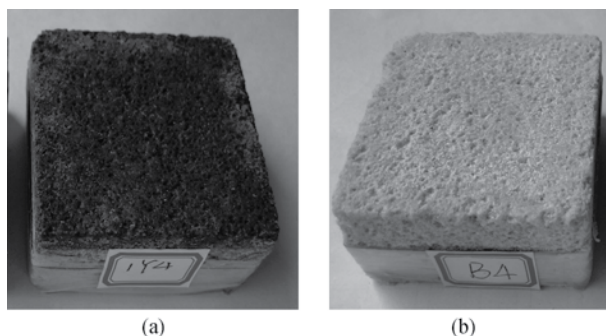


图17 烟熏黑垢样块 (a) 与空白样块 (b) 经盐结晶破坏55个循环后的表面状况

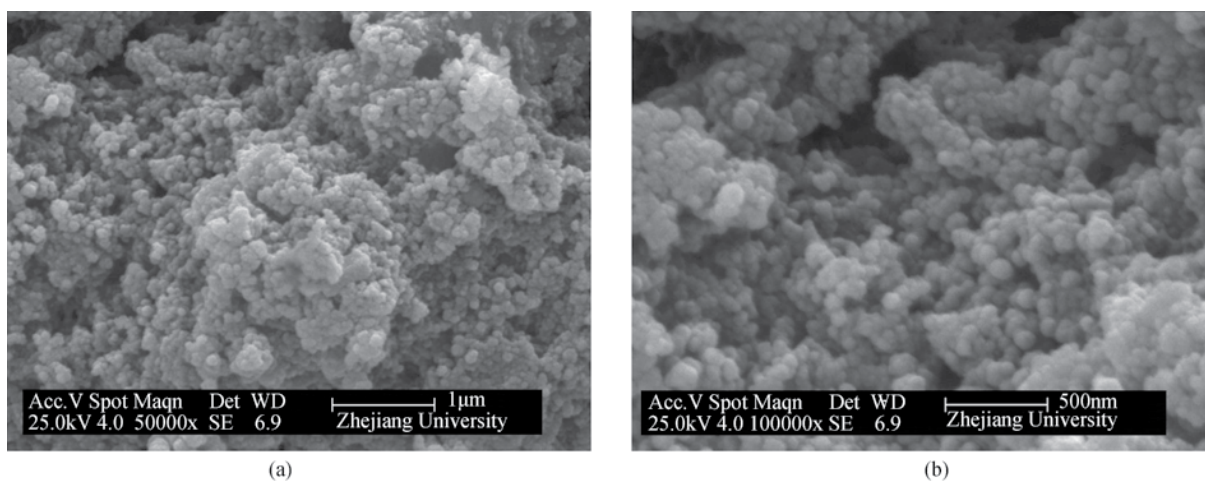


图18 烟熏黑垢放大5万倍 (a) 与放大10万倍 (b) 的SEM照片

(3) 烟熏黑垢层的理化性质：烟熏的碳纳米颗粒层化学性质稳定、透气、有一定憎水性、覆盖致密、能钻入和填充细小裂隙（图19）、与本体结合牢固。具有较好防化学腐蚀效果。

通过文物现场烟熏黑垢实例的观察可以发现，烟熏部位比没烟熏部位石刻保存状况要好（图20）。

以上实验和观察表明：石刻表面的烟熏层有一定的缓解岩石风化的作用，原因是致密的碳纳米颗粒层具有较好的防酸蚀、防盐结晶破坏的效果。

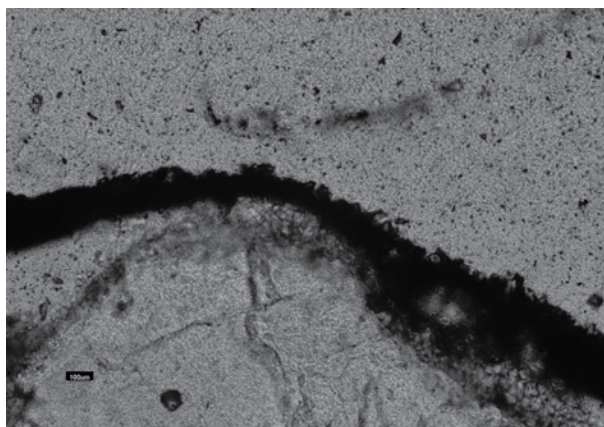


图19 烟熏黑垢砂岩横切面放大800倍的偏光显微照片

3.4 手摸油迹

手摸油迹样块与空白样块的 SO_2 腐蚀失重曲线见图21。从中可以看到， SO_2 腐蚀破坏45个循环以后，手摸油迹样块几乎没有失重，明显减缓了 SO_2 的破坏作用（图22）。

手摸油迹样块与空白样块经盐结晶破坏55个循环后的表面状况见图23。从图23的比较可以看到

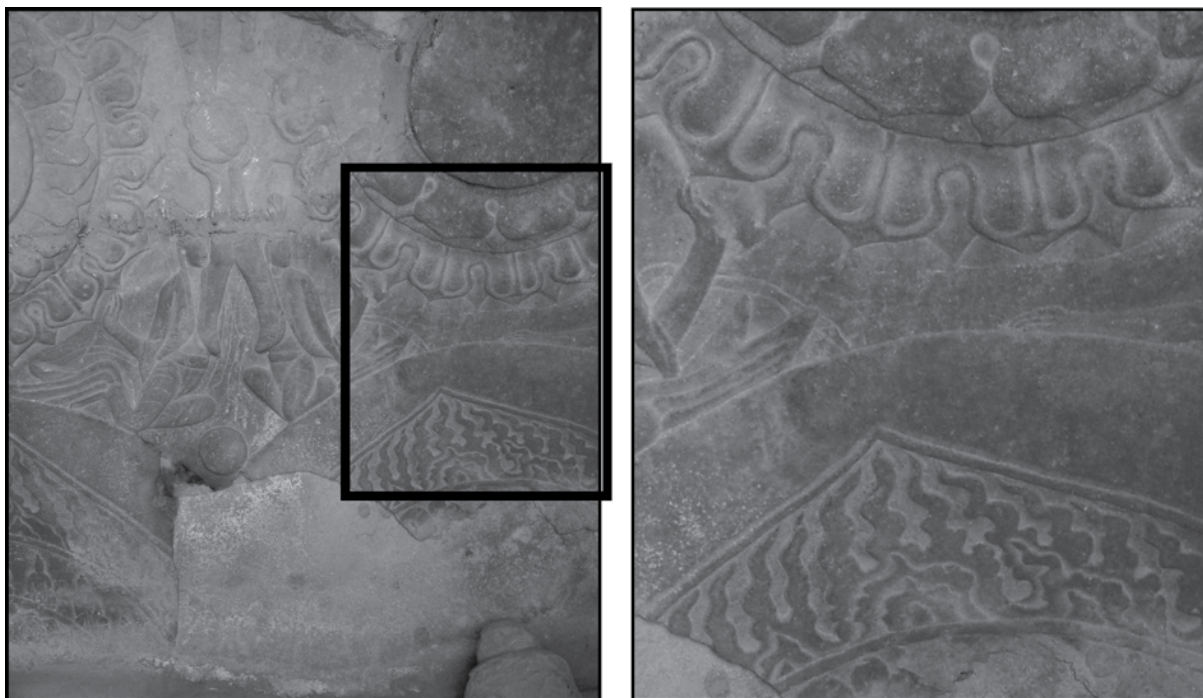


图20 云冈37窟烟熏部位比没烟熏部位石刻保存状况要好

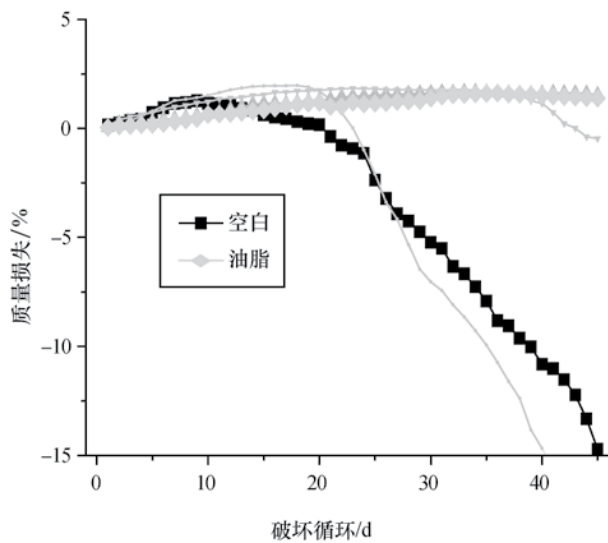


图21 手摸油迹样块与空白样块的SO₂腐蚀失重曲线

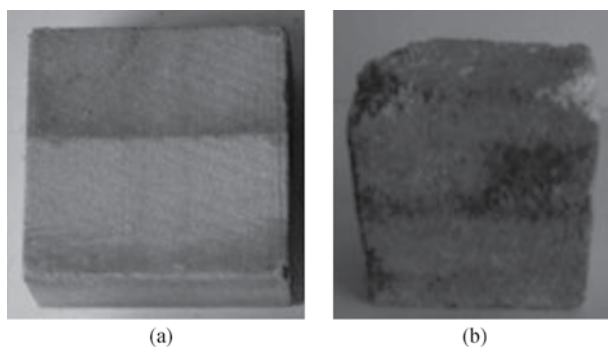


图22 手摸油迹样块 (a) 与空白样块 (b) 经SO₂腐蚀破坏45个循环后的表面状况

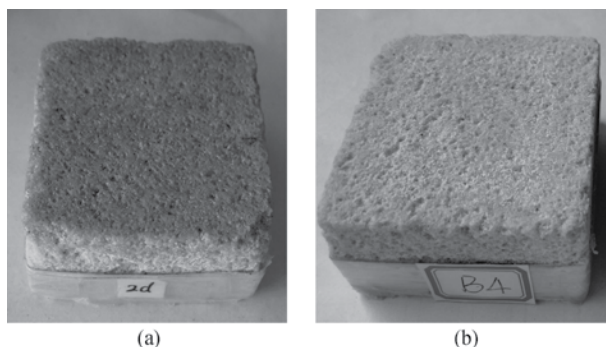


图23 手摸油迹样块 (a) 与空白样块 (b) 经盐结晶破坏55个循环后的表面状况

手摸油迹砂岩没有明显破坏现象，盐结晶量减少，盐分主要在油脂表面析出。

为什么手摸油迹砂岩比空白砂岩要更耐酸腐蚀和盐结晶破坏？原因分析：

(1) 吸水率明显减小：手摸油迹使吸水系数从14.5显著减小到1.08，结果是岩石表面不容易被水润湿， SO_2 在岩石表面生成 H_2SO_4 的几率明显降低，从而缓解了酸蚀作用。

(2) 渗入覆盖作用：油脂层渗入砂岩表层深达数百微米（图24），与砂岩结合紧密。在岩石的凸出部位，油脂覆盖层很薄，约 $10\mu\text{m}$ （图25（a））；在岩石凹陷处，油脂污垢有填补作用（图25（b）），形成整体上平整的外表面；在微观上，油脂污垢填补了砂岩晶体结构间的空隙，形成基本平整的光滑面（图26）。

(3) 手摸油迹改变了岩石表面的理化性质：首先手摸油迹具有一定透水透气性，保留了某种程度的盐迁移通道，未发现憎水性保护剂的亲水/憎水界面破坏问题^[13-18]；同时手摸油迹与岩石相容性好，但与盐结晶不相容，盐结晶碎屑从油脂表面掉落，缓解了盐结晶的破坏力；再有手摸油迹

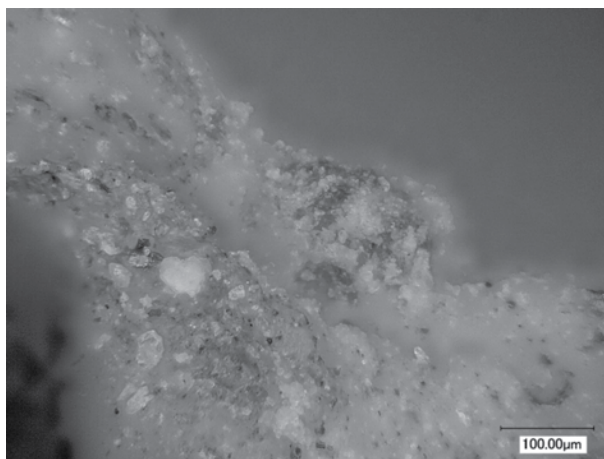
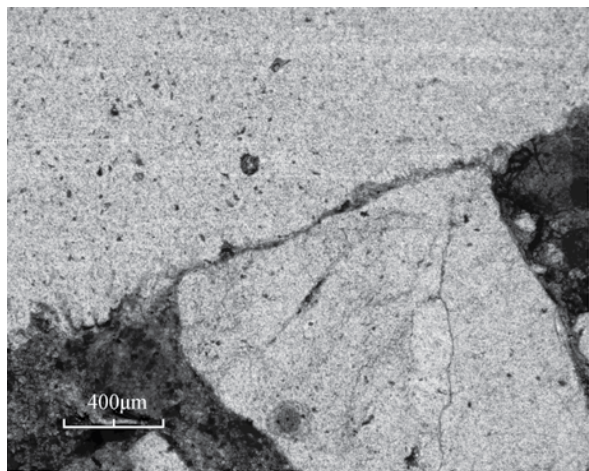
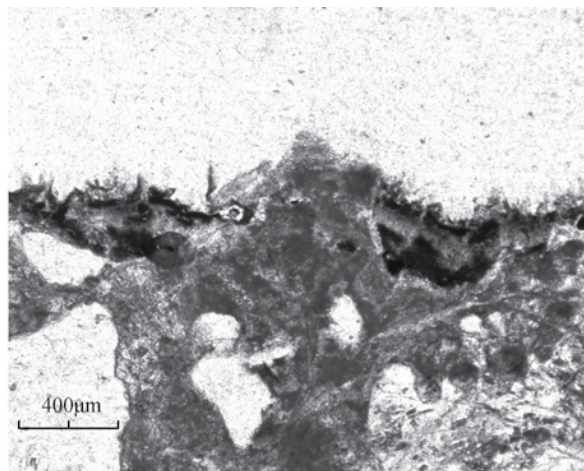


图24 手摸油迹砂岩纵切面的视频显微镜照片



(a)



(b)

图25 偏光显微照片显示油脂在岩石凸出处 (a) 覆盖约 $10\mu\text{m}$ ，在凹陷处 (b) 填补

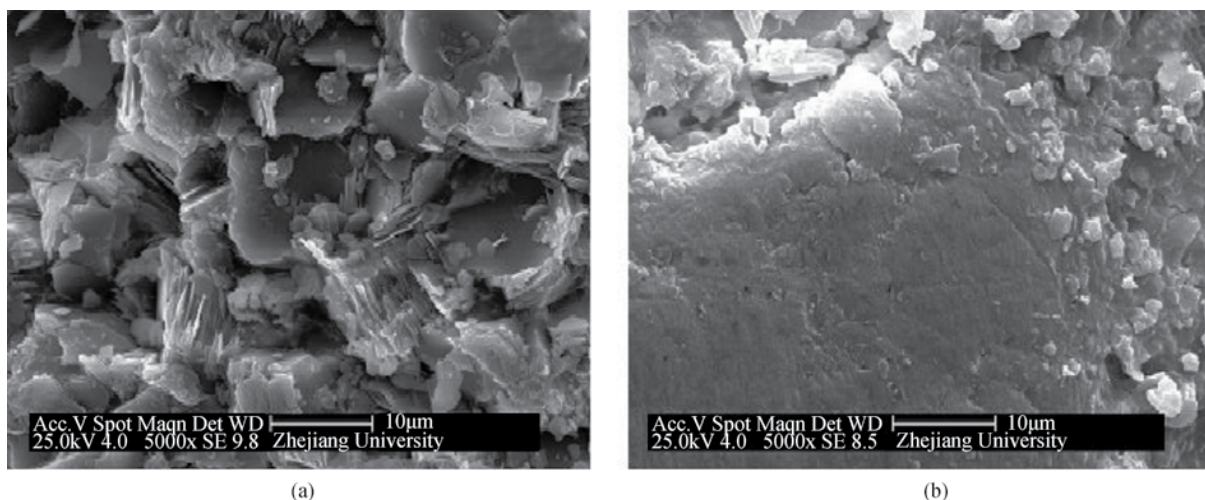


图26 空白样块 (a) 与手摸油迹样块 (b) 放大5000倍的SEM照片

形成半固化包浆层，具有较好的抗磨和抗腐蚀作用。

对文物手摸油迹石刻做实例观察。例如，杭州灵隐寺理公塔元代造像——宝藏神因被游人经常触摸而形成包浆层，风化程度较轻（图27）。游人触摸不到的元代造像：风化相对严重（图28）。

类似的情况也能在云冈石窟（图29）与其他石质文物上发现。不仅如此，手摸油迹的保护现象也可以在金属文物、泥塑等其他材质的文物上发现。

以上实验和观察表明：手摸油迹具有填充、光滑、覆盖和一定防护作用，使岩石表面呈现一定憎水性，且无亲水/憎水界面破坏现象，未影响盐迁移通道。



图27 杭州灵隐寺理公塔元代造像宝藏神上的手摸油迹

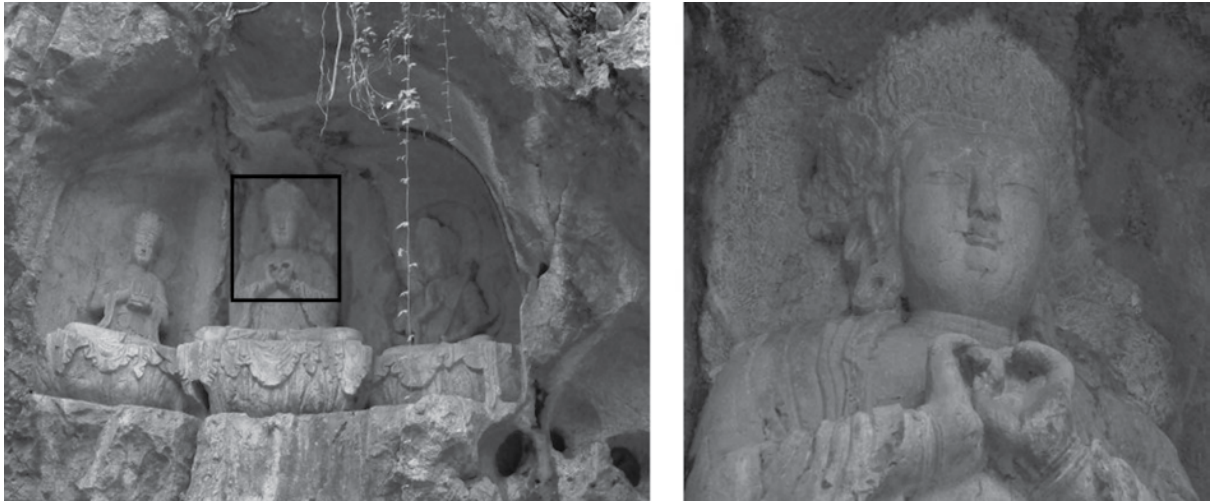


图28 杭州灵隐寺华严三圣坐像的表面风化

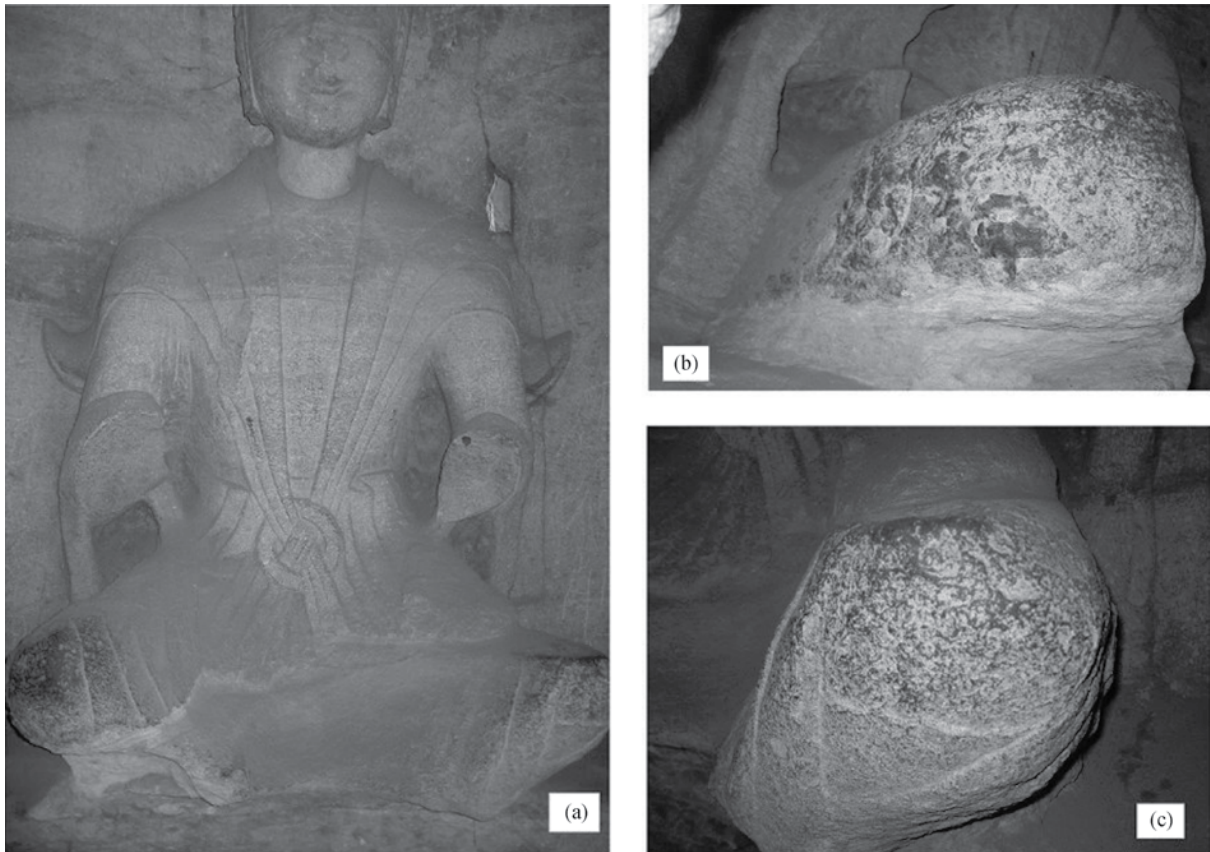


图29 大同云冈石窟第40窟东壁造像 (a) 及其左右两侧腿部 (b) (c)

4 结 论

(1) 通过 SO_2 气体腐蚀实验和硫酸盐结晶破坏实验,发现岩石表面的粉尘沉积有加速岩石表面风化的作用,而墨汁遗迹、烟熏黑垢和手摸油迹对岩石本体具有(不同程度的)缓解酸性气体侵蚀和可溶盐结晶破坏的作用。

(2) 这些结果并不支持使用某些污染物来保护石质文物,因为它们会改变文物的原貌;只是提示:保护工作者需要科学地认知文物表面污染物的作用,谨慎使用清除手段,否则可能加速文物本体的腐蚀。

(3) 以上结果对于开发新型石质文物保护材料具有一定启示作用。

参考文献

- [1] 石美凤, 陈刚, 张秉坚. 石质文物保护中的化学清洗技术. 文物保护与考古科学, 2011, 23(1): 89-96.
- [2] 张秉坚, 铁景沪. 大型石质文物表面清洗技术的现状和发展趋势. 石材, 2007, (11): 19-22.
- [3] Liu Renzhi, Zhang Bingjian, Zhang Hui, et al. Deterioration of Yungang Grottoes: Diagnosis and Research. Journal of Cultural Heritage, 2011, 12: 494-499.
- [4] 张秉坚 尹海燕, 沈忠瑞, 等. 一种生物无机材料——石质古迹上天然草酸钙保护膜的研究. 无机材料学报, 2001, 16(4): 750-756.
- [5] 张秉坚, 尹海燕, 沈忠瑞, 等. 草酸钙生物矿化膜的形成机理和化学仿制. 矿物学报, 2001, 21(3): 319-324.
- [6] Liu Qiang, Zhang Bingjian, Shen Zhongyue, et al. A crude protective film on historic stones and its artificial preparation through biomimetic synthesis. Applied Surface Science, 2006, 253: 2625-2632.
- [7] 刘强, 张秉坚. 石质文物表面生物矿化保护材料的仿生制备. 化学学报, 2006, 64(15): 1601-1605.
- [8] Liu Qiang, Zhang Bingjian. Syntheses of a novel nanomaterial for conservation of historic stones inspired by nature. Materials Letters, 2007, 61: 4976-4979.
- [9] 潘昌初, 张秉坚, 杨富巍. 鸟粪层磷灰石矿化过程模拟及新型膜保护材料的制备研究. 化学学报, 2009, 67(22): 2559-2565.
- [10] Monte M. Oxalate Film Formation on Marble Specimens Caused by Fungus. Journal of Cultural Heritage, 2003, 4(3): 255-258.
- [11] Zhang Hui, Shi Meifeng, Shen Wei, et al. Damage or Protection? The Role of Smoked Crust on Sandstones from Yungang Grottoes. Journal of Archaeological Science, 2013, 40(2), 935-942.
- [12] Ma Yimin, Zhang Hui, Zhang Bingjian, et al. The Protective Effect of Grease Stains Caused by Hands Touching Stone Relics. International Journal of Conservation Science, 2014, 5(1): 9-20.
- [13] 马易敏, 张秉坚, 石美凤. 石质文物表面墨迹的保护作用. 文物保护与考古科学, 2015, 27(2).
- [14] 刘强, 张秉坚, 龙梅. 石质文物表面憎水性化学保护的副作用研究. 文物保护与考古科学, 2006, 18(2): 1-7.
- [15] 张秉坚, 铁景沪, 刘婷, 等. 化学保护的副作用及其对策的探索性研究(I): 多层化学保护. 文物保护与考古科学, 2008, 21(1): 1-7.
- [16] 张秉坚, 魏国锋, 杨富巍, 等. 不可移动文物保护材料研究中的问题和发展趋势. 文物保护与考古科学, 2010, 22(4): 102-109.
- [17] 张秉坚, 铁景沪, 刘婷. 防止化学保护的破坏性破坏//中国古迹遗址保护协会石窟专业委员会, 龙门石窟研究院编. 石窟寺研究. 第一辑. 北京: 文物出版社, 2010: 207-213.
- [18] Zhang Hui, Liu Qiang, Liu Ting, et al. The Preservation Damage of Hydrophobic Polymer Coating Materials in Conservation of Stone Relics. Progress in Organic Coatings, 2013, 551: 20-26.