

基于羟基磷灰石材料的风化脆弱骨质文物加固保护研究

刘妍^{1,2,3}, 张宇帆^{1,2,3}, 王茜蔓^{1,2,3}, 李婷^{1,2,3}, 马文婷^{1,2,3},
杨富巍^{1,2,3}, 陈靓^{1,2,3}, 赵东月^{1,2,3}, 严小琴^{1,2,3}

(西北大学 1. 中国-中亚人类与环境“一带一路”联合实验室; 2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室;
3. 文化遗产学院, 西安 710127)

摘要: 考古发掘出土的风化骨质文物通常疏松多孔、力学强度低、质地脆弱, 易出现翘曲、开裂、酥粉化等现象, 亟需探索脆弱骨质文物加固保护的新方法。本研究采用羟基磷灰石前驱材料氧化钙-磷酸氢钙的醇分散液渗入脆弱骨质内部, 再用蒸馏水渗入引发氧化钙与磷酸氢钙反应而生成羟基磷灰石连续相。该连续相能填充脆弱骨内部的孔隙和裂缝, 并通过桥连黏接而加固骨质。利用电镜、能谱、XRD、色差、质量、孔隙率、密度和断面强度等研究考察了悬浮分散液中氧化钙与磷酸氢钙的质量配比(1:1、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7)和施加方式(刷涂、滴渗和浸泡)对加固效果的影响, 结果表明, 悬浮分散液中氧化钙和磷酸氢钙的质量配比为 1:3, 且施加方式为刷涂时, 加固处理效果最佳。经加固处理后, 脆弱骨的孔隙率下降了 17.3%, 质量、密度和表面强度分别提高了 38.39%、34.49% 和 16.32%, 且其色差 ΔE 也小于 3.0, 符合文物保护要求。本研究为脆弱骨质文物的加固保护提供了新的有效方法。

关键词: 脆弱考古骨; 加固保护; 加固剂; 加固方式; 羟基磷灰石

中图分类号: TQ174; K876; Q981 文献标志码: A

Consolidation of Fragile Weathered Bone Relics Using Hydroxyapatite Material as Consolidant

LIU Yan^{1,2,3}, ZHANG Yufan^{1,2,3}, WANG Ximan^{1,2,3}, LI Ting^{1,2,3}, MA Wenting^{1,2,3},
YANG Fuwei^{1,2,3}, CHEN Liang^{1,2,3}, ZHAO Dongyue^{1,2,3}, YAN Xiaoqin^{1,2,3}

(1. China-Central Asia “the Belt and Road” Joint Laboratory on Human and Environment Research, Northwest University, Xi’an 710127, China; 2. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation, Northwest University, Xi’an 710127, China; 3. School of Culture Heritage, Northwest University, Xi’an 710127, China)

Abstract: Archaeological weathered bones are usually porous and fragile, easily to warp, crack and crumble. To

收稿日期: 2022-11-03; 收到修改稿日期: 2023-06-01; 网络出版日期: 2023-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(B050121975202, 52108031); 国家哲学社会科学基金(20BKG038, 18CKG027); 国家哲学社会科学基金(20BKG038, 18CKG027); 国家大学生创新创业训练计划(S202110697043); 陕西省哲学社会科学重点研究基地项目(17JZ072); 陕西省自然科学基金(2023-JC-2024-YB-097); 2022 年西北大学学术繁荣计划开放课题(2023-JC-YB-097); 国家重点研发计划(2022YFF0903800)

National Natural Science Foundation of China (B050121975202, 52108031); National Social Science Foundation of China (20BKG038, 18CKG027); National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202110697043); Key Research Base Project of the Social Science Foundation of Shanxi Province (17JZ072); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2023-JC-2024-YB-097); Open Project of the Academic Prosperity Program of Archaeology of Northwestern University in 2022 (2023-JC-YB-097); National Key Research and Development (2022YFF0903800)

作者简介: 刘妍 (1977-), 女, 教授. E-mail: liuyan@nwu.edu.cn

LIU Yan (1977-), female, professor. E-mail: liuyan@nwu.edu.cn

通信作者: 杨富巍, 男, 教授. E-mail: yangfuwei@nwu.edu.cn

YANG Fuwei, male, professor. E-mail: yangfuwei@nwu.edu.cn

avoid these relic damages, consolidation technology is badly needed. Here, we explored a new consolidation method for weak bone relics using hydroxyapatite as protectant. Briefly, dispersion of calcium oxide mixed with calcium hydrophosphate in alcohol was used firstly to permeate into the fragile bones as precursor of hydroxyapatite consolidant. Then pure water was used to trigger the reaction between calcium oxide and calcium hydrophosphate, which leads to formation of a continuous phase of hydroxyapatite consolidant. By filling and bridging the pores or fissure inside the fragile bones, hydroxyapatite consolidant can act as a reinforcement material. Effects of the mass ratio of calcium oxide to calcium hydrophosphate (1 : 1, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7) and the application ways (brushing, drip infiltration and soaking) on the protective performance were investigated by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and characterizations of color difference, weight increment, porosity, density and cohesive strength determination. The results showed that the best consolidation performance could be obtained when the mass ratio of 1 : 3 and the brushing consolidation method were adopted. In this case, porosity of the fragile bones decreased by 17.3%. Mass, density and cohesive strength of the fragile bones increased by 38.39%, 34.49% and 16.32%, respectively. Moreover, the color difference of bones is less than 3.0, which is allowable in the field of heritage conservation.

Key words: fragile archaeological bone; consolidation; consolidant; consolidation way; hydroxyapatite

出土骨质文物对于考古、古人类、古地质和古环境等研究具有重要的科学价值^[1], 但通常非常脆弱, 不易保存。这与其在地下埋藏过程中发生的风化降解有关。其间, 占骨骼总质量 30%左右的胶原蛋白等有机物^[2]发生流失, 以磷灰石为主要成分的无机残体变得多孔而疏松, 力学强度大为降低^[3-4], 出土后易出现翘曲、开裂和酥粉化等现象^[5], 亟需作加固保护处理。

通常采用聚乙二醇、丙烯酸树脂、聚醋酸乙烯酯、有机硅等合成有机高分子材料对这样的脆弱骨质文物进行加固处理^[6-8], 但效果并不理想。使用上述有机高分子材料加固处理的古象牙及骨质文物存放一定时间后仍会出现开裂、粉化等现象^[9-10]。这与有机保护材料在光、热、氧及微生物等条件下易老化降解而导致耐候性差^[11-12], 以及与以无机成分为主的脆弱骨质文物间相容性不良有关^[13-16], 无法为骨质文物提供长久保护。

相比之下, 无机保护材料具有良好耐候性和相容性, 更适合于加固保护骨质文物^[17-18], 其研究与应用也逐渐兴起。葛丹阳等^[19]探索利用微生物沉积碳酸钙加固考古骨的方法, 发现巴士芽孢杆菌能在考古骨表面生成碳酸钙, 弥合其表面裂隙。Palazzo等^[20]研究发现纳米氢氧化钙的丙醇分散液可渗入风化骨片中的微小孔隙, 并起到填充加固作用。杨富巍等^[21]则将纳米氢氧化钙的醇悬浮分散液和磷酸铵溶液先后渗入骨质文物, 利用两者间的化学反应在其内部生成具有加固作用的磷灰石连续相。如前所述, 磷灰石本身就是骨质文物的主要化

学成分, 从材料相容性角度, 这种“以骨补骨”的方法更加安全有效^[22]。但是, 磷酸铵溶液与氢氧化钙反应时会释放对操作人员有害的刺激性氨气, 而且将钙和磷分别导入的方法会导致两者在骨质文物内部分布不均匀, 造成加固效果不稳定。

为解决上述问题, 本研究按一定计量比混合亚微米氧化钙-磷酸氢钙制备成乙醇悬浮分散液, 以此作为骨质文物加固保护材料, 取得了优良的加固效果。

1 实验方法

1.1 试剂与材料

二水磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR), 氧化钙(CaO , AR), 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR)均购自国药集团化学试剂有限公司。用于制作模拟风化脆弱骨样品的猪新鲜肩胛骨为市售。发掘出土的风化脆弱骨片来自西北大学古人类骨骼标本库。

1.2 氧化钙-磷酸氢钙乙醇悬浮分散液制备

将二水磷酸氢钙在真空中加热至 195 °C, 保温 45 min, 得到无水磷酸氢钙。然后将无水磷酸氢钙、氧化钙分别放入球磨机中, 在 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速、0.85 球料比下球磨 5 h 得到亚微米级粉体^[23-25]。将二者分别按 1 : 1、1 : 3、1 : 4、1 : 5、1 : 6、1 : 7 的质量比混合均匀后, 超声分散于无水乙醇即可得到外观呈乳白色的氧化钙-磷酸氢钙乙醇悬浮分散液(图 1)。



图 1 25%悬浮浓度的氧化钙-磷酸氢钙乙醇分散液
Fig. 1 Calcium oxide-calcium hydrogen phosphate dispersion in alcohol at concentration of 25%

1.3 模拟风化骨样品制备

实验采用烧制法制作模拟风化文物骨样品^[26]。首先,用手术刀将新鲜猪肩胛骨表面的筋肉剔除,然后置于 500 °C 马弗炉中煅烧 4 h,煅烧结束后冷却至室温^[27]。经此处理,骨中胶原蛋白等有机成分已经完全除去,仅剩以羟基磷灰石为主要成分的无机物残体,结构疏松多孔,与出土脆弱骨质文物在化学成分和力学性能上基本一致^[28]。为避免测试误差,选用猪肩胛骨外边缘厚薄、密度及强度一致的部位制备 3 个平行样品(2 cm×2 cm×1 cm),测定性能并取平均值。

1.4 模拟风化骨样品加固

将氧化钙-磷酸氢钙的乙醇分散液分别以滴渗、涂刷、浸泡的方式引入脆弱骨样品内部。然后,使用蒸馏水对脆弱骨样品进行二次渗透处理,使氧化钙、磷酸氢钙发生反应生成羟基磷灰石连续相而达到加固的目的。

1.5 实验步骤

首先,按照表 1 配比制备质量分数为 25%的氧化钙-磷酸氢钙乙醇悬浮分散液备用。

然后,利用下述三种方式施加悬浮分散液。

(1)涂刷 利用软毛刷将悬浮液反复涂刷于脆弱骨样品表面,直至脆弱骨样品不再吸收悬浮液。

(2)浸泡 将脆弱骨样品置于悬浮液中浸渗处理,直至脆弱骨样品不再吸收悬浮液。

(3)滴渗 利用胶头滴管吸取悬浮液,将其滴加于脆弱骨样品表面,直至脆弱骨样品不再吸收悬浮液。

最后,将蒸馏水滴加于脆弱骨样品表面直至其不再吸收,并在 25.0 °C、60.0%湿度环境中静置 1 d。

1.6 加固效果表征方法

采用分析天平(FA2204C,上海天美天平仪器有限公司,精度 0.0001 g)测得样品质量变化。分别称取脆弱骨样品加固后的质量(记为 m_1)和加固前脆弱骨样品质量(记为 m_0),使用以下公式计算质量增长率 ΔM 。

$$\Delta M = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

采用精密色差计(WSC-2B,上海电物理光学仪器有限公司)测得样品色差,脆弱骨样品加固前后外观的改变采用色差变化表示:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2)$$

其中, ΔE 为色差, L 为亮度值, a 为黄绿值, b 为黄蓝值。利用孔隙率测试仪(MZ-C300,秒准科技(深圳)有限公司)测得样品开放孔隙率(PO)、密度(SG);通过样品断面的胶带试验(STT)测定加固后样品的强度,加固强度(Strength, Str)按下式计算:

$$\text{Str} = \frac{1 - \frac{m_1 - m_0}{m_0}}{S} \quad (3)$$

式中, m_0 、 m_1 分别代表样品初始质量和胶带从样品断面上黏接下颗粒或碎块后的质量, S 代表胶带的

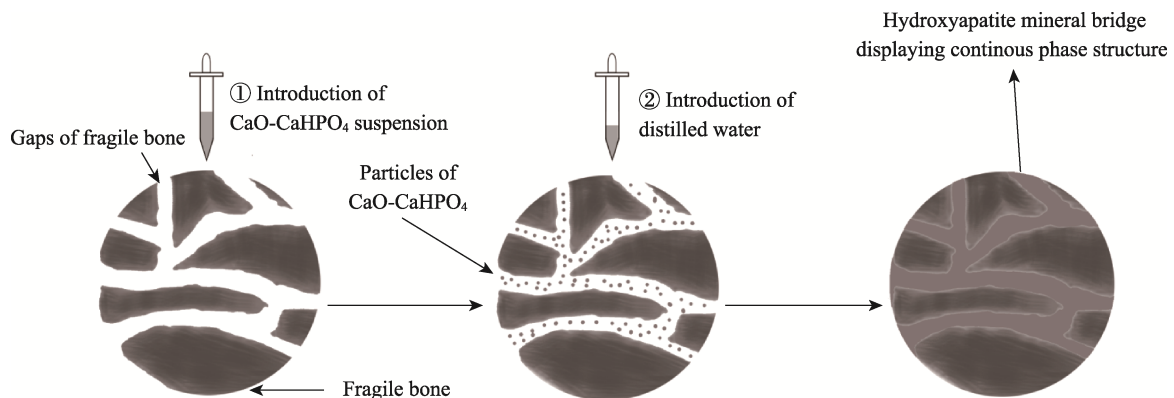


图 2 基于氧化钙-磷酸氢钙乙醇分散液的风化脆弱骨样品加固机理示意图
Fig. 2 Consolidation mechanism of weathered bones using calcium oxide-calcium hydrogen phosphate dispersion in alcohol as consolidant

表 1 实验分组方案

Table 1 Experimental groups of different mass ratios

Group	Mass ratio					
	1 : 1	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7
Brushing	1	2	3	4	5	6
Soaking	7	8	9	10	11	12
Dripping	13	14	15	16	17	18

Note: The blank control group was labeled as 19

面积。利用扫描电子显微镜(TESCAN MIRA3, 捷克 TESCANA 公司, 加速电压 10.00 kV, 工作距离 7.6~11.9 mm)测定样品微观结构和元素组成;利用 X 射线衍射仪分析样品物相组成 (XRD, SmartLAB, 日本株式会社理学公司, 管电压为 40 kV, 管电流为 150 mA, 扫描范围为 5°~90°, 步长 0.01°, 扫描速率为 10 (°)·min⁻¹)。采用便携式超景深显微镜观察样品截面(4800-b, 深圳市宗源伟业科技有限公司)。

2 结果与分析

2.1 加固前后脆弱骨样品外观变化

加固所使用的 25%悬浮氧化钙-磷酸氢钙乙醇分散液(图 1), 按图 2 所示风化脆弱骨样品加固方法作加固处理。脆弱骨样品加固前后外观的改变采用色差变化显示(图 3), 加固处理后大部分脆弱骨样品的 ΔE 都在 2.0 以下, 远低于允许的阈值 5.0^[29], 说明加固保护处理基本不影响脆弱骨样品的外观。这应该与加固材料良好的渗透性有直接关系。通常, 渗透性差的加固材料会在被加固物质的表面沉积而改变原有的外观; 而渗透性好的加固材料会大部分

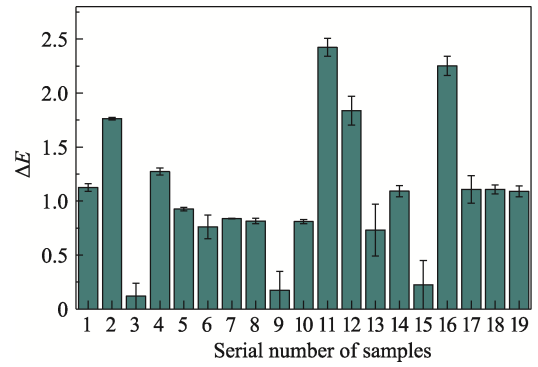


图 3 脆弱骨样品加固处理前后色差

Fig. 3 Color difference of fragile bone samples after consolidation treatment

Samples 1 to 19 are introduced in Table 1, respectively

进入被加固物质的内部, 仅有少量沉积在其表面, 不会改变其原有的外观。

2.2 加固前后骨样品质量增长率

加固剂在脆弱骨样品内部的留存量可用质量增长率表示。质量增长率越大, 证明加固材料留存于脆弱骨样品中的量越大, 加固效果越好; 反之则加固效果越弱。

由图 4(a)可知, 在刷涂、滴渗两种加固方式下, 氧化钙和磷酸氢钙的配比为 1 : 3 时, 加固剂进入脆弱骨样品的质量最大。在滴渗方式下, 配比为 1 : 3 的加固剂进入脆弱骨的质量较高, 仅次于配比为 1 : 6 的加固剂。由图 4(b)可知, 在三种施用方式中, 刷涂法雷达曲线包围的面积最大, 表明刷涂法是加固剂引入量最大的加固方式。综合来看, 配比为 1 : 3 的氧化钙-磷酸氢钙加固液与涂刷方式的组合, 在脆弱骨样品中引入加固剂的效果最好。

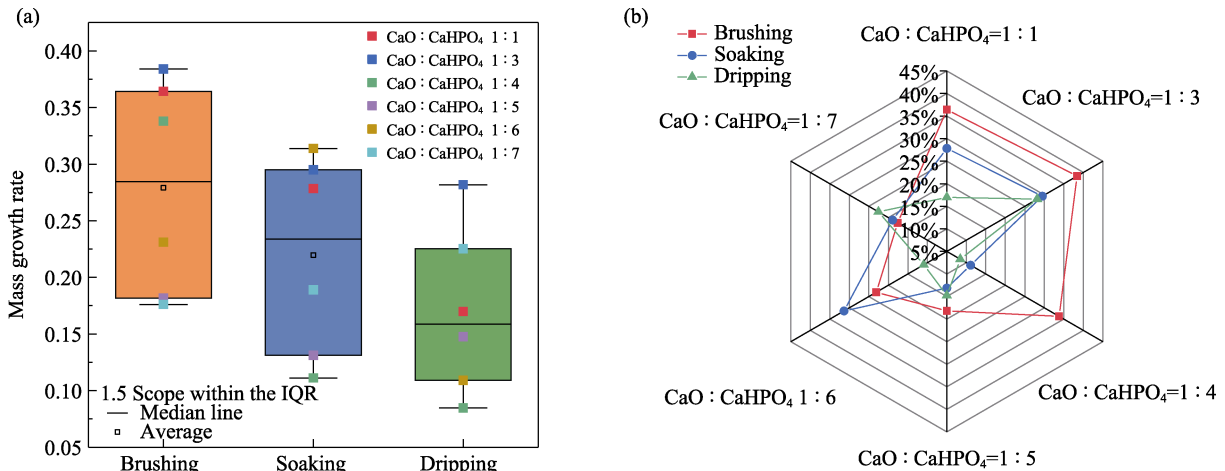


图 4 加固方式和加固剂配比对脆弱骨样品质量增长率的影响

Fig. 4 Effects of consolidation way and consolidant ratio on the bone weight increment (The rectangle is Interquartile Range (IQR), which is used to mark data outliers)

(a) Consolidation way; (b) Consolidant ratio

不同加固方式造成加固剂渗入量的差异应该是多种因素综合作用的结果。涂刷方式下, 毛细吸收和重力是加固剂进入脆弱骨样品内部的双重动力, 而且刷涂方式下加固剂在脆弱骨表面分布相对均匀, 不会因局部集中而阻塞孔隙, 影响后续渗透。浸泡方式下加固剂仅靠毛细吸收作用进入脆弱骨样品内部, 效果不如双重动力促进渗透的刷涂法。而滴渗方式下, 加固剂渗入脆弱骨样品虽然也是毛细吸收和重力双重动力, 但难以避免加固剂局部集中而快速阻塞孔隙, 影响加固剂的后续渗入, 致使其效果不如浸泡法。

2.3 加固前后孔隙率和密度变化

脆弱骨样品孔隙率采用水浸法测试。由图 5(a) 可知, 加固剂中氧化钙和磷酸氢钙的配比为 1:3 时, 三种施加方式均能减小脆弱骨样品的开放孔隙率, 并以刷涂方式最为显著。这与质量变化分析中样品质量增长的规律一致, 说明孔隙率降低是加固剂进入脆弱骨内部的直接结果。

由图 5(b) 可知, 在刷涂方式下, 不同配比的加固剂均能降低开放孔隙率, 其中以加固剂配比为

1:3 时脆弱骨样品孔隙率降低最大。这与质量变化分析中样品质量增长的规律基本一致。密度测试结果(图 6)显示, 当加固剂的配比为 1:3 时, 采用刷涂方式的脆弱骨样品密度增加最为明显。图 6(b) 表明, 在刷涂方式下, 加固剂的配比为 1:3 时, 脆弱骨样品密度的增加量最大。总体上, 物质的密度与其开放孔隙率结果成反比, 即孔隙率下降, 密度升高, 反之亦然^[30-31]。故脆弱骨样品中的开放孔隙率减小和密度增加表明, 孔洞和裂缝得到填塞, 脆弱骨样品因而变得更加致密。

2.4 强度分析

从公式(3)可知, $(m_1 - m_0) / m_0$ 越小, 即胶带从脆弱骨样品断面上粘接下来的颗粒或碎块越少, 表明脆弱骨样品的内聚力越大, 加固强度越好。由图 5 可知, 加固剂 1:3 的配比和涂刷加固方式用于提高脆弱骨样品的表面内聚力和强度比较有利。该结果与前述质量及孔隙率变化结果一致。

2.5 形貌分析

经烧制处理后, 由于样品中胶原蛋白等有机物^[32] 被去除, 脆弱骨样品变得脆弱多孔^[33-35], 甚至会出

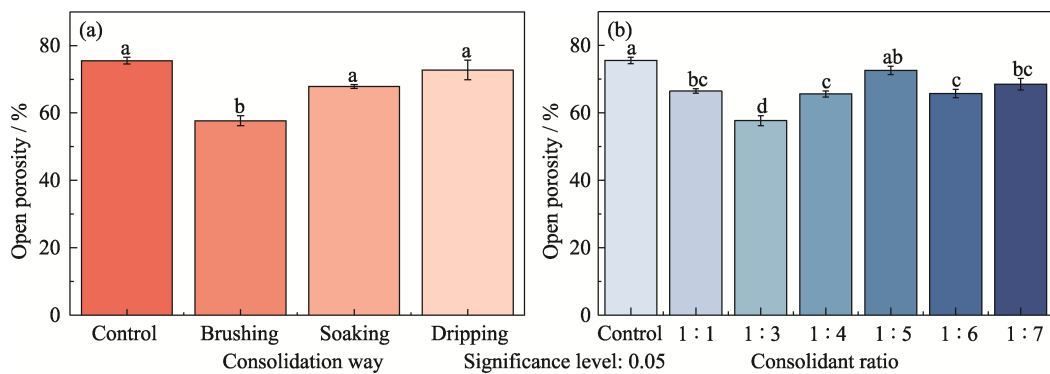


图 5 加固方式和加固剂对比对脆弱骨样品孔隙率的影响
Fig. 5 Effects of consolidation way and consolidant ratio on the bone porosity
(a) Consolidation way; (b) Consolidant ratio

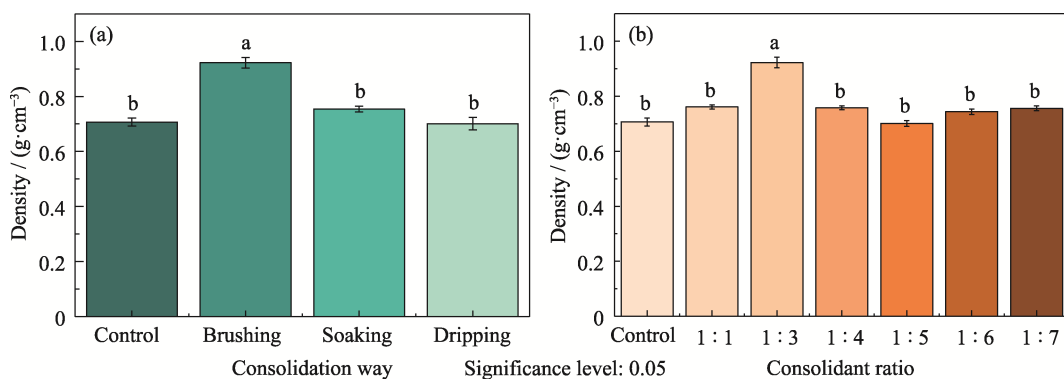


图 6 加固处理方式和加固剂对比对脆弱骨样品密度的影响
Fig. 6 Effects of consolidation way and consolidant ratio on the bone density
(a) Consolidation way; (b) Consolidant ratio

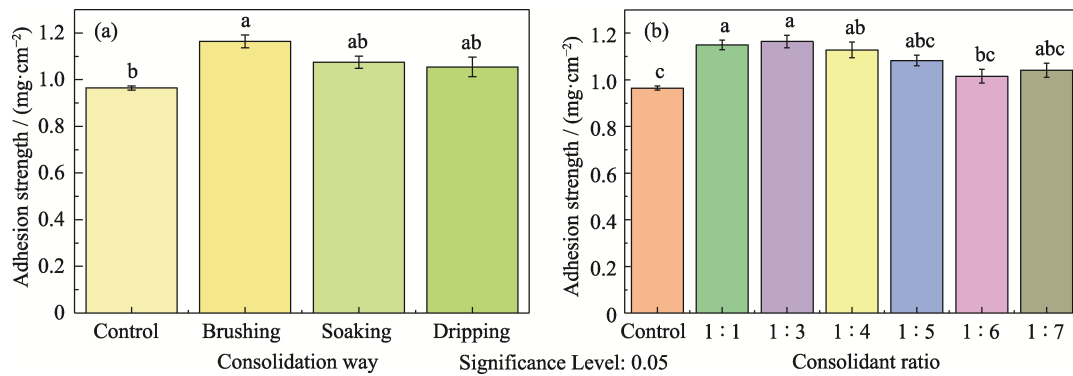


图 7 加固处理方式和加固剂比对脆弱骨样品表面强度的影响

Fig. 7 Effects of consolidation method and consolidant ratio on surface strength of the bones
(a) Consolidation way; (b) Consolidant ratio

现多处开裂(图 8)。

图 9(a~f)依次表示加固剂的配比分别为 1:1、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7 时脆弱骨样品经刷涂方法加固处理后的显微结构。图 9(a, b)中脆弱骨样品的孔洞结构几乎被完全填充。图 9(c~f)中脆弱骨的孔洞并未填实。一般来说,多孔材料中的孔隙被填充后不但致密性会增强^[16],而且强度也会有一定提高,尤其是填孔材料同时又具有固结能力的情况^[36]。

加固前(图 8)后(图 9)脆弱骨样品的 EDS 分析更证实了加固剂在脆弱骨中形成了新的填充物。图 8 及图 9(b)的 EDS 面扫结果(图 10)显示:经加固处理后脆弱骨中 Ca、P 元素的分布更为均匀,说明脆弱骨样品中的孔洞已经完全被由 Ca、P 元素组成的物质所填充。显然,这些 Ca、P 元素组成的物质应该来源于引入的氧化钙-磷酸氢钙加固剂。

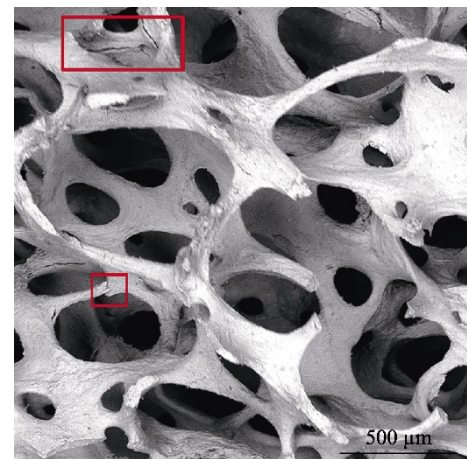


图 8 加固前脆弱骨样品的显微形貌

Fig. 8 Morphology of fragile bone sample before consolidation treatment
The areas in red-framed indicate the fractures

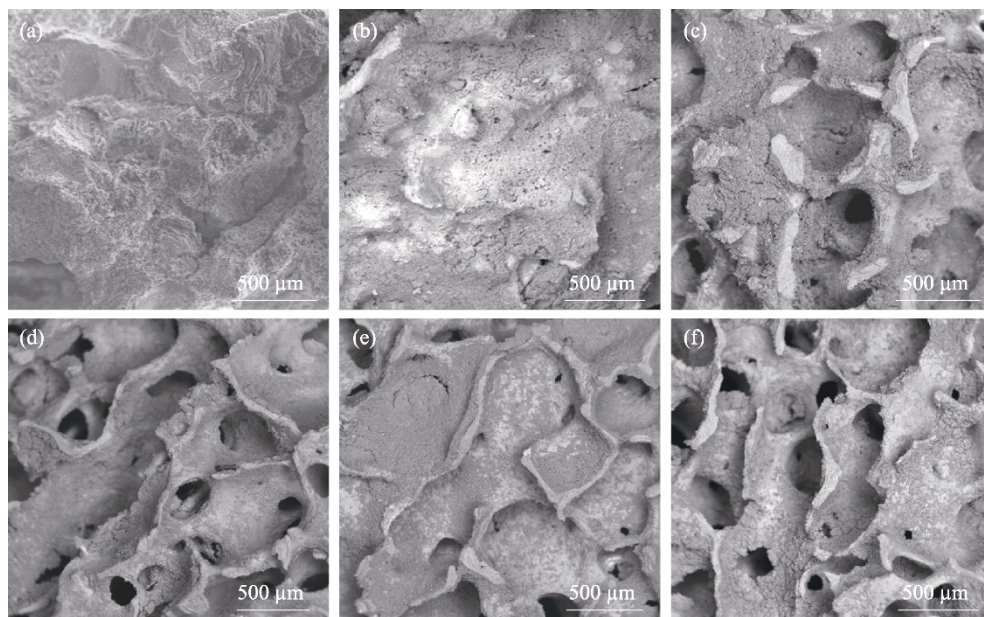


图 9 加固处理后脆弱骨样品显微形貌

Fig. 9 Morphologies of fragile bone samples after consolidation treatments with mass ratios of calcium oxide to calcium hydrogen phosphate at 1:1 (a), 1:3 (b), 1:4 (c), 1:5 (d), 1:6 (e) and 1:7 (f), respectively

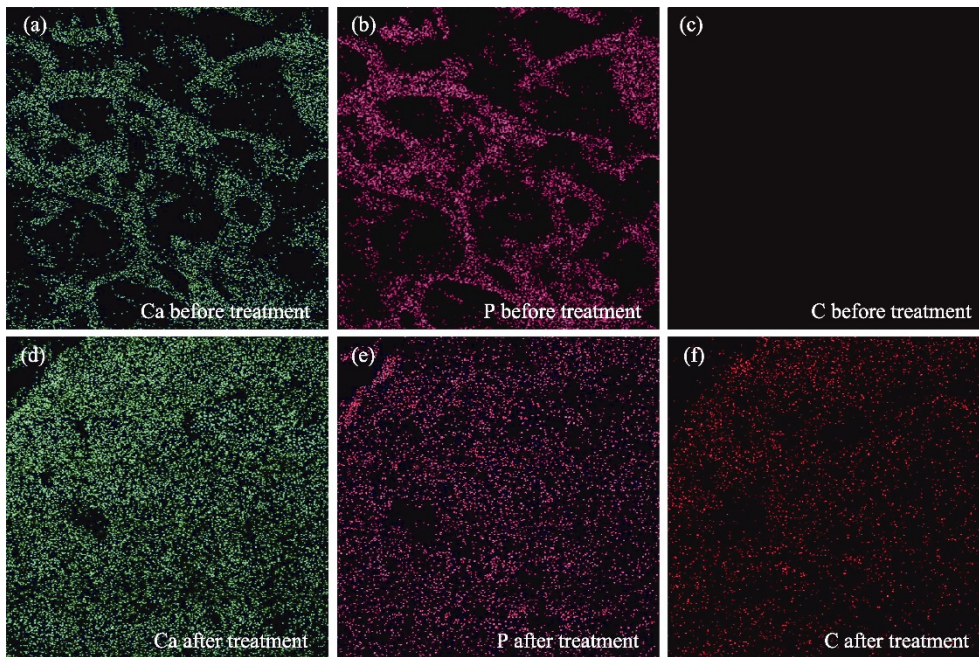


图 10 加固处理前后脆弱骨样品 EDS 元素面分布结果

Fig. 10 EDS analysis results of fragile bone samples before and after consolidation treatment (a, d) Ca; (b, e) P; (c, f) C, corresponding to Fig. 8 and Fig. 9(b)

EDS 元素分析如表 2 所示。加固前脆弱骨的主要元素为 Ca、P、O 和少量金属元素, 经加固后脆弱骨组成元素基本不变, 但是 Ca、P 的含量略有增加, 且新出现了 C 元素。它应该是加固剂中氧化钙水化并与空气中二氧化碳反应生成了碳酸钙所致。

脆弱骨样品断面的超景深显微镜观察结果(图 11)。未加固脆弱骨样品呈疏松多孔状(图 11(a)), 分别采用涂刷、浸泡、滴加方式, 以 1:3 配比的加固剂处理脆弱骨样品后的断面(图 11(b~d))显示, 样品内部的孔隙都不同程度地得到填充。从效果来看, 涂刷最好, 浸泡次之, 滴加最差, 这也与前述结果一致。

图 12 为刷涂方式下, 以 1:1、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7 六种不同配比加固剂处理后的脆弱骨样品的横截面图片。可见六种配比的加固剂都能不同

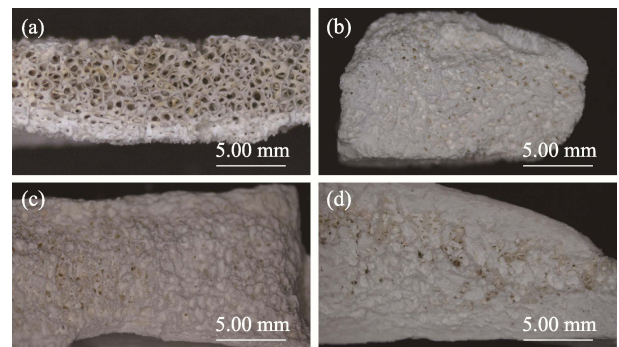


图 11 加固处理前后脆弱骨样品的截面形貌

Fig. 11 Cross-sectional topographies of fragile bone samples before and after consolidation treatments (a) Untreated; (b-d) Treated by brushing, soaking and dripping, respectively

程度地对脆弱骨样品进行填充加固。相比之下, 配比为 1:3 和 1:4 的加固剂填充效果最好(图 12(b, c)), 而其它配比的加固剂次之。

2.6 物相组成分析

脆弱骨样品的 XRD 分析结果(图 13)显示, 未加固处理脆弱骨样品的成分为羟基磷灰石, 特征衍射峰在 $2\theta=26^\circ$ 、 31.94° 、 32.34° 、 33.08° 、 39.98° 、 46.84° 、 49.62° 处(图 13 曲线 a)。经配比为 1:3 的加固剂处理后, 脆弱骨样品的 XRD 结果(图 13 曲线 b)表明, 其成分仍为羟基磷灰石, 与已有报道相同^[26,37]。此外, 加固剂处理后还出现了微弱的碳酸钙衍射峰($2\theta=29.08^\circ$), 说明加固过程中还生成了少量的碳酸钙。

表 2 加固前后脆弱骨 EDS 元素分析结果

Table. 2 EDS analysis results of fragile bone before and after consolidation treatment

Element	Weight ratio before consolidation/%	Weight ratio after consolidation/%
C	0	5.62
O	56.93	56.32
Na	9.57	2.56
Mg	0.91	1.12
P	12.04	13.23
Ca	20.55	21.15
Total	100.00	100.00

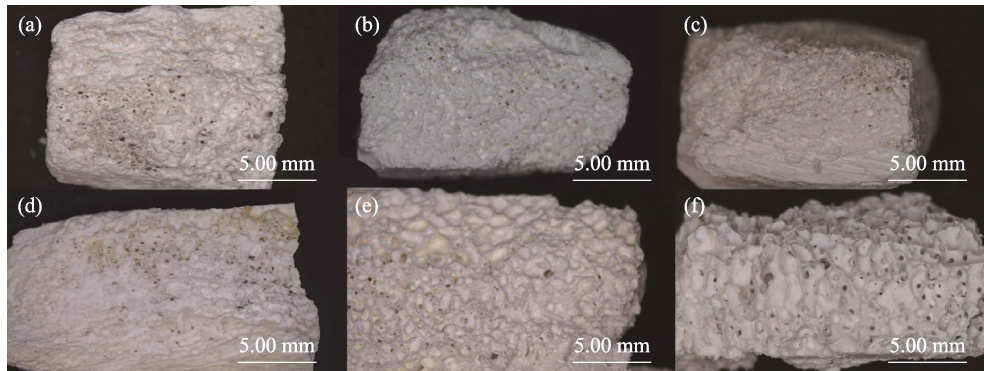


图 12 不同配比的加固剂对脆弱骨加固处理后的样品截面形貌

Fig. 12 Cross-sectional topographies of fragile bone samples treated by different mass ratios of calcium oxide to calcium hydrogen phosphate

(a) 1 : 1; (b) 1 : 3; (c) 1 : 4; (d) 1 : 5; (e) 1 : 6; (f) 1 : 7

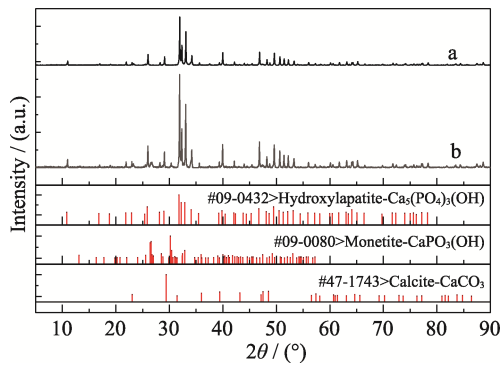


图 13 脆弱骨样品加固处理前(a)后(b)的 XRD 图谱

Fig. 13 XRD results of bones before (a) and after (b) consolidation treatment

不同配比氧化钙和磷酸氢钙混合物反应产物的 XRD 检测结果(图 14)表明, 不同配比氧化钙和磷酸氢钙反应后均有羟基磷灰石生成, 但生成量不同(表 3)。如配比为 1 : 1 时, 磷酸氢钙反应完全而氢氧化钙有剩余(其中, 氢氧化钙是由氧化钙遇水形成的); 配比为 1 : 3 时, 反应最彻底, 几乎没有剩余氢氧化钙和磷酸氢钙; 配比大于 1 : 3, 未反应磷酸氢钙的残余量越来越大。

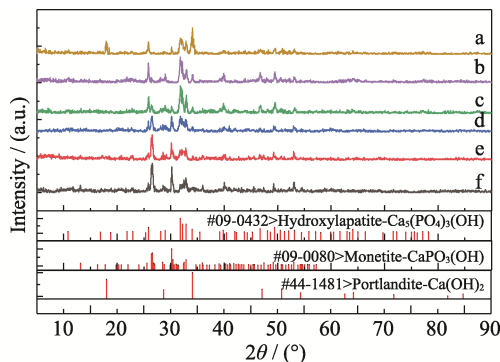


图 14 加固剂质量对比对产物成分的影响

Fig. 14 Effect of consolidant ratio on final product

Ratios of calcium oxide to calcium hydrogen phosphate in line(a-f) are 1 : 1, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 and 1 : 7, respectively

表 3 各配比下的物相比例

Table 3 Phases of products under different consolidant ratios

Ratio of CaO : CaHPO ₄	Ca(OH) ₂	CaHPO ₄	Ca ₅ (PO ₄) ₄ OH
1 : 1	+++	-	++
1 : 3	-	-	++++
1 : 4	-	++	+++
1 : 5	-	+++	++
1 : 6	-	+++	+
1 : 7	-	++++	+

-: indicating less than 10%; +: indicating 10%–30%; ++: indicating 30%–50%; +++: indicating 50%–70%; ++++: indicating more than 70%

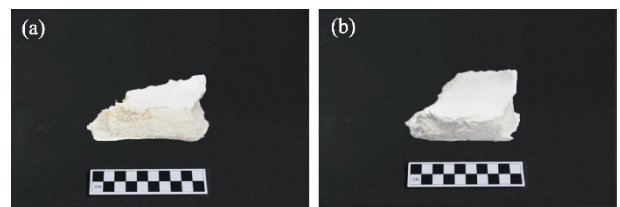


图 15 考古发掘出土脆弱骨片加固处理前(a)后(b)的照片

Fig. 15 Photos of archaeological bone before (a) and after (b) consolidation treatment

发掘出土风化脆弱骨片的加固效果见图 15。加固处理前该骨片疏松多孔, 已经有酥粉脱落。采用 1 : 3 配比的氧化钙–磷酸氢钙悬浮液, 以表面刷涂方式加固处理后, 脆弱骨片中的孔隙得到有效填充, 脆弱骨片的整体强度也得到明显提高, 不再有酥粉脱落现象。

2.7 讨论

研究采用氧化钙与磷酸氢钙混合物在乙醇中的悬浮分散液作为脆弱骨质文物的加固剂, 获得了良好的加固效果。设计这种保护方法基于以下三点: 首先, 在乙醇中, 氧化钙和磷酸氢钙不会发生反应, 保证了其悬浮分散液的稳定性; 其次, 乙醇的表面

张力 (0.0223 N/m) 较低, 常温下还不到水 (0.0727 N/m) 的 1/3, 使氧化钙和磷酸氢钙的混合物更容易渗入骨质文物内部; 再次, 氧化钙和磷酸氢钙间反应本质上是离子反应, 蒸馏水是这类反应的良好介质, 可促进反应物电离出钙离子、磷酸根离子和氢氧根离子, 并生成羟基磷灰石连续相。该磷灰石连续相通过填充、弥合脆弱骨中的孔隙和裂缝, 使破碎的脆弱骨块重新结合而起到加固作用。另外, 羟基磷灰石中 Ca/P 摩尔比为 1.67^[38]。故以氧化钙和磷酸氢钙作为羟基磷灰石前驱物时, 两者的摩尔比应为 2:3, 折合为质量比为 1:3.5。本研究中氧化钙和磷酸氢钙的最佳配比为 1:3, 说明此时氧化钙略微过量。这部分过量的氧化钙与水 and 空气中二氧化碳反应会进一步生成 CaCO₃, 起到协同加固的作用^[39]。

本研究利用电镜、能谱、XRD、色差、质量、孔隙率、密度和断面强度等评估保护材料的填充性和加固效果, 均证实该材料具有较好的加固效果, 因而该方法具有较好的保护作用。人眼难以辨别加固处的色差, 加固材料能顺利而均匀地渗入脆弱骨质样品内部, 体现了加固材料良好的渗透性和填充性, 基本实现填充骨质样品内部孔隙的实验预期。氧化钙和磷酸氢钙的质量配比为 1:3 时, 目标产物的产率较高。经加固后的样品整体内聚力增大, 可有效抑制样品的酥粉掉渣现象, 达到了较为理想的加固效果。

3 结论

本研究探索了以氧化钙-磷酸氢钙的醇悬浮分散液为加固剂保护脆弱骨质文物的新方法, 发现:

1) 当醇悬浮分散液中氧化钙和磷酸氢钙的质量配比为 1:3、施加方式为表面刷涂时, 加固剂能较好地渗入脆弱骨样品内部;

2) 加固剂中氧化钙和磷酸氢钙的反应产物羟基磷灰石能将脆弱骨样品内部的孔洞填充、黏接而起到加固保护作用。

3) 利用该方法对脆弱骨进行加固处理后, 脆弱骨的孔隙率下降了 17.3%, 质量、密度和表面黏结强度则分别提高了 38.39%、34.49% 和 16.32%, 与空白组对照有显著差异, 且其色差也小于 3.0, 符合文物保护要求。

参考文献:

[1] 王丽琴, 程德润, 党高潮, 等. 湿度对骨质文物的影响及最佳存放湿度的研究. *文物保护与考古科学*, 2002, **14(1)**: 10.

- [2] LUKASKI H C. Methods for the assessment of human body composition: traditional and new. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1987, **46(4)**: 537.
- [3] JANS M M E, NIELSEN-MARSH C M, SMITH C I, *et al.* Characterisation of microbial attack on archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 2004, **31(1)**: 87.
- [4] JACKES M, SHERBURNE R, LUBELL D, *et al.* Destruction of microstructure in archaeological bone: a case study from Portugal. *International Journal of Osteoarchaeology*, 2001, **11(6)**: 415.
- [5] TURNER-WALKER G. The mechanical properties of artificially aged bone: probing the nature of the collagen-mineral bond. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, **310(1/2)**: 17.
- [6] 王翀, 齐扬, 刘林西, 等. 骨角质文物保护研究进展. *文物保护与考古科学*, 2016, **28(1)**: 118.
- [7] 王有为. 福建县石山遗址出土骨质文物现场保护述略. *中国文物科学研究*, 2015, **39(3)**: 79.
- [8] 肖璘, 白玉龙, 孙杰. 金沙遗址出土古象牙的现场清理加固保护. *文物保护与考古科学*, 2004, **16(3)**: 24.
- [9] 赵星. 湿固化聚氨酯文物加固材料的制备与应用. 西安: 西北大学博士学位论文, 2019.
- [10] 王丽琴, 杨璐. 文物保护原则之探讨. *华夏考古*, 2011, **97(3)**: 143.
- [11] POLI T, TONIOLO L, SANSONETTI A. Durability of protective polymers: the effect of UV and thermal ageing. *Macromolecular Symposia*, 2006, **238(1)**: 78.
- [12] LAZZARI M, LEDO-SUÁREZ A, LÓPEZ T, *et al.* Plastic matters: an analytical procedure to evaluate the degradability of contemporary works of art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **399(9)**: 2939.
- [13] 刘晓清. 出土骨质文物保护现状概述. *旅游纵览(行业版)*, 2012, **2(4)**: 178.
- [14] 刘妍, 吕新妍, 杨富巍, 等. 无机材料在骨质文物加固保护中的应用. *无机化学学报*, 2022, **38(5)**: 777.
- [15] 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.
- [16] BAGLIONI M, GIORGI R, BERTI D, *et al.* Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience. *Nanoscale*, 2012, **4(1)**: 42.
- [17] 李依林, 凌雪, 杨利平, 等. 现代化学材料在骨角质遗物保护中的应用. *高分子材料科学与工程*, 2021, **37(2)**: 168.
- [18] GIORGI R, BAGLIONI M, BERTI D, *et al.* New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43(6)**: 695.
- [19] 葛丹阳. 微生物诱导碳酸钙沉积技术对考古骨的仿生加固研究. 长春: 吉林大学硕士学位论文, 2020.
- [20] PALAZZO A, MEGNA B, REICHE I, *et al.* Comparative study between four consolidation systems suitable for archaeological bone artefacts. *Archäometrie, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft*, 2015, 103.
- [21] 杨富巍, 刘妍, 张坤, 等. 羟基磷灰石材料在文物保护中的应用述评. *文物保护与考古科学*, 2021, **33(2)**: 105.
- [22] 刘妍, 杨富巍. 一种多孔骨角质文物的加固处理方法. CN201911073513.4. 2020-01-10.
- [23] 王补宣, 李春辉, 彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液稳定性分析. *应用基础与工程科学学报*, 2003, **11(2)**: 167.
- [24] 杨春光, 乔爱平, 侯金飏, 等. 纳米粉体团聚的原因及解决方法. *山西化工*, 2003, **23(1)**: 56.
- [25] 颜景平, 党根茂. 行星式球磨机最佳参数的理论分析. *电子工业专用设备*, 1990, **3**: 47.
- [26] 李依林. 羟基磷灰石加固脆弱骨质遗存的应用研究. 西安: 西北大学博士学位论文, 2021.

- [27] 王恺, 胡东波. 磷灰石—胶原仿生复合材料在甲骨文物保护中的应用. 中国国家博物馆馆刊, 2013, **116(3)**: 141.
- [28] 成小林, 原思训. 周原甲骨的加固保护研究. 中国国家博物馆馆刊, 2002, **4**: 81.
- [29] RODRIGUES J D, GROSSI A. Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage*, 2007, **8(1)**: 32.
- [30] TERZU R, BARAJ E, YU S, *et al.* An analytical study of marble consolidation by oxalate precipitation using density, FTIR and powder-XRD measurements. *Journal of Engineering & Processing Management*, 2016, **8(1)**: 21.
- [31] IBRAHIM M M, MOHAMED W S, MOHAMED H M. Evaluation of the efficacy of traditional and nano paraloid b72 for pottery consolidation. *International Journal of Conservation Science*, 2022, **13(1)**: 15.
- [32] CHATZIPANAGIS K, BAUMANN C G, SANDRI M, *et al.* *In situ* mechanical and molecular investigations of collagen/apatite biomimetic composites combining Raman spectroscopy and stress-strain analysis. *Acta Biomaterialia*, 2016, **46**: 278.
- [33] STINER M C, KUHN S L, WEINER S, *et al.* Differential burning, recrystallization, and fragmentation of archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 1995, **22(2)**: 223.
- [34] ADAMIANO A, FABBRI D, FALINI G, *et al.* A complementary approach using analytical pyrolysis to evaluate collagen degradation and mineral fossilisation in archaeological bones: the case study of Vicenne-Campochiaro necropolis (Italy). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **100**: 173.
- [35] FIGUEIREDO M, FERNANDO A, MARTINS G, *et al.* Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*, 2010, **36(8)**: 2383.
- [36] 王剑龙, 何由, 程哲, 等. 自固化磷酸钙骨水泥的制备及其性能评估. 中国组织工程研究, 2018, **22(18)**: 2800.
- [37] 赵璠云, 刘瑞来, 徐婕, 等. 原位合成羟基磷灰石/壳聚糖复合吸附剂及除氟特性研究. 高分子通报, 2021, **262(02)**: 54.
- [38] YANG F, HE D, LIU Y, *et al.* Conservation of bone relics using hydroxyapatite as protective material. *Applied Physics A*, 2016, **122(4)**: 479.
- [39] 袁广华, 房起凯, 房立民, 等. 利用高强无机纤维材料修复骨质文物的方法. CN202110415412.1. 2021-07-30.