

石质文物生物风化机理及其防治对策研究^{*}

冯楠

(吉林大学边疆考古研究中心, 长春, 130012)

一、引言

石质文物在全部文物类别中占有极其重要的地位,种类繁多。石窟寺、摩崖造像、石雕、石刻、石碑等都是石质文物中的精华,都属于多孔类文物,且常年暴露于露天环境下,极易受到外界自然因素的破坏。一般来说,石质文物的风化过程备受关注的是物理和化学作用,例如酸雨、冻融以及有害气体,而生物的作用尤其是微生物的作用常被忽视。但其实岩石的微生物风化作用是地球表生环境中广泛存在的一种地质作用,主要是指微生物代谢产物会将矿物中的一部分物质溶解流失,另一部分物质残留,伴随这一过程,不同类型的矿物和岩石在成分和结构上发生改变。微生物的污染和腐蚀不仅影响文物的外观和结构,也对石质文物表面的一些文字、雕刻、岩画等传递历史文化信息的载体造成损坏,最终,会将这些坚硬的石质文物演化成具有生物活性和疏松多孔的土壤。根据 Giacomo 的研究表明,石质表面存在大量菌丝及生物体的表层土壤中小颗粒物质的比例明显大于下部各层,也足以说明生物有促进矿物风化的倾向^[1],这些因风化而遭到破坏的石质文化遗存是人类历史不可挽回的损失。

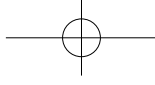
二、侵蚀石质文物的微生物种类

一般来说,侵蚀露天石质文物的生物种类从微生物到高等植物、动物都有可能。目前,已被初步确认对岩石具有侵蚀能力的微生物有细菌、真菌、地衣和藻类^[2]。准确鉴定微生物的种属是有针对性地防治微生物对石质文物侵蚀的研究基础。

三、微生物侵蚀石质文物的机理

根据生物破坏的特征,石质文物的生物腐蚀过程可分为生物风化化学作用和生物风化物理作用:微生物通过生命活动的黏着、穿插和剥离、菌丝生长的物理穿透破坏、

^{*} 吉林大学 2012 年基本科研业务费 2012BS008。



植物根部生长劈裂破坏、动物钻洞破坏等物理风化作用使石质文物的组成矿物颗粒分解,被认为是微生物物理风化作用;微生物通过自身分泌及死后遗体析出的物质,对石质文物的腐蚀被称为微生物化学变化,分泌的酸类络合分解石材中金属离子的化学破坏作用^[3]。1983年 Berthelin 曾把微生物的侵蚀作用分成可溶解机理与不可溶解机理,其中可溶解机理主要也是指酸性分泌物与岩石基体产生的络合反应、分解反应。地衣共生菌对露天石质文物的破坏作用最大,原因就在于地衣代谢之后分泌的混合物成分非常复杂,包括草酸、柠檬酸、葡萄糖酸、乙醛酸及无机的碳酸^[4、5]。这些酸也可以跟石材中的金属离子发生螯合作用,其中有机酸性分泌物破坏性比无机酸要大得多。许多微生物都能分泌这些酸^[6、7]。

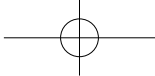
微生物的活动可以导致组成石质文物的矿物成分如硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐、氧化物和硫化物矿物被破坏,并使一些重要元素如导致 Si、Al、Fe、Mg、Mn、Ca、K、Na、Ti 等从石质文物的矿物中溶出^[8]。微生物代谢的分泌物成分很复杂,包括草酸、柠檬酸、葡萄糖酸、乙醛酸及无机的碳酸。这些酸也可以与石材中的金属离子发生螯合作用,其中有机酸性分泌物破坏性比无机的要大得多,许多微生物都能分泌这些酸,但地衣对露天石质文物的破坏作用最大。

1. 真菌及真菌的风化机理

真菌是化能异养菌有机体,少数为低等类型单细胞生物,大多数是纤细管状菌丝构成的菌丝体。真菌没有叶绿素,因此没有能力靠阳光能量制造生长所需营养。石材作为无机物,不会给真菌提供营养,是残留在石材表面的物质提供真菌生长的营养,真菌一旦生长起来,就会造成化学的和物理方面的破坏。大理石、石灰岩、花岗岩及玄武岩的风化作用,都是由于纤维状真菌分泌的草酸、柠檬酸所造成的^[9]。不同种类真菌分泌的酸通过螯合作用置换出的是石材表面的钙离子、镁离子、铁离子^[10]。

2. 细菌的风化机理

细菌是所有生物中数量最多的一类,据估计,其总数约有 5×10^{30} 个。即为原核生物是指一大类细胞核无核膜包裹,只存在被称作拟核区(nuclear region)(或拟核)的裸露 DNA 的原始单细胞生物。细菌的营养方式有自营及异养,当石质文物表面存在水分时,细菌极易生长繁殖,但必须靠显微镜或给石质带来化学反应时才能发现。热带地区的环境中,有几种常见细菌种群会给石材造成损坏,有化学自养硫氧化细菌、硝化细菌、光合自养藻青菌和异养细菌—放射菌等。硫氧化细菌在有氧气存在的环境下会产生酸性分泌物,他们将土壤中的硫离子氧化成硫磺酸,这些硫磺酸与石材反应成硫酸钙即结壳,被雨水冲刷或沉积在石材气孔中,会产生极大的压力^[11]。自养硝化细菌可以将氨氧化成亚硝酸盐和硝酸盐,他们可以形成含氮的酸,使石质溶解、粉末化并形成可溶性硝酸盐^[12]。其他自养细菌可以氧化铁、锰等的矿物质,导致阳离子



从石材中分解出来,并导致表面着色。异养细菌对石材产生的破坏机理,包括生物活动产生的酸,具有螯合作用,分解出石材中的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{3+} 离子,并且使石材表面变色^[13]。

藻青菌会在石材表面形成有色的微生物膜,不仅影响石材的外观,而且生物膜还含有可以溶解石材基层矿物质如石英、碳酸钙、黏土等的成分,这层黏滑的生物膜可以吸附空气中的粒子、灰尘、花粉、油脂、煤灰等,产生硬壳,更加难以去除;这些长在石头上的藻青菌可以营造出微环境,会由呼吸和光合作用产生副反应物,因此会腐蚀矿物质成分和黏结物,特别是对于碳酸盐来说。藻青菌还会分解大理石周围的矿物质而形成金属点状腐蚀,增强石质的持水性,进一步有利于藻青菌繁殖。被藻青菌腐蚀后石英黏附性降低,雨水冲刷使石英晶体脱落,产生点状腐蚀。藻青菌也会产生物理风化,藻青菌黏滑的茎衣会经过干燥和潮湿的循环而收缩、膨胀产生压力,使石材表面的矿物颗粒松懈^[14]。

放射菌类一般伴随真菌、海藻和硝化细菌一同出现,实验室证明其分解的酸(如草酸、柠檬酸)可以分解碳酸盐、水解某些硅酸盐矿物质或与金属离子发生螯合作用,使矿物溶解。

3. 地衣的风化机理

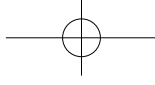
地衣是由真菌和藻类组合形成的复合共生有机体,地衣可以分成三类:壳状地衣、叶状地衣和枝状地衣。还可以根据其生长特征分为两类:紧贴生在石质文物表面的,岩隙中生长的。地衣产生的有机酸可以螯合钙离子、镁离子和铁离子,含有硅酸盐的矿物譬如云母、正长石,导致石材表面曾现蜂窝状。有时有机酸会侵蚀颗粒间的胶结物质,导致矿物颗粒松动^[15]。

地衣的生物物理风化作用主要是由于菌体的生长穿透石材的气孔和加剧扩大这些裂隙原本就存在的缝隙、裂隙,菌体由于湿度波动产生的周期性脱落还会导致有黏附力的矿物碎片脱落,尽管是由于化学风化而产生的矿物微粒松动,但最终石材表面分离是由于地衣的生命活动^[15]。多孔的石灰质石材特别容易遭受地衣的物理穿透破坏,因为附着的多叶子、壳状的地衣是最为有害的生物体。

4. 藻类的风化机理

藻类植物是植物界中没有真正根、茎、叶分化的一大类群。绝大多数的藻类和高等植物一样,都能在光照条件下,利用二氧化碳和水合成有机物质,以进行无机光能营养。藻类在自然界中几乎到处都有分布,主要是生长在水中(淡水或海水)。但在潮湿的岩石上、墙壁和树干上、土壤、养面和下层,也都有它们的分布。藻类在石材表面的生长条件是:潮湿、温暖、光照、无机营养,特别是有钙和锰离子的存在。

藻类对石质文物带来的主要是审美上的外观破坏,藻类很易于辨认,大部分是青绿



色的膜、片状的不同厚度、颜色。在光线好并且相对干燥的环境下,青绿色膜比较薄,大部分为灰色或黑色。而在光线不好并潮湿的环境下(石质文物内部、洞穴的墙上),比较厚,呈胶黏状,有很多种颜色如绿色、黄色、紫色或红色。这些着色来自于藻类内含有的不同颜色的色素,他们直接在石材上着色而带来破坏影响。

尽管由藻类带来的直接破坏并不明显,但藻类的存在会给其他会产生风化腐蚀的生物(地衣、苔藓、苔类植物或其他高等植物)的生长提供便利。

藻类也会产生生物化学的风化破坏,它们产生一系列的代谢物,大部分是有机的酸类。这些酸类或直接分解石材材料、或增加石材水溶解性、或加速盐类在石材内部的迁移,产生表面粉末状破坏。石材水溶解性增强会导致石材成分改变,例如热膨胀系数。该系数能改变石材物理风化的敏感性,藻类新陈代谢会分泌产生对螯合作用置换石材的金属离子。藻类的生长伴随着溶解状态的水的影响,可以导致微孔洞损伤或者孔洞伤痕。

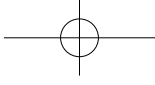
岩隙内的藻类会通过自身体积的增长、持水性的增加而加剧原本存在的裂隙,但石质文物表面的生物物理风化作用中,藻类是伴随着菌类的生长而存在的。因此,不能断定是否是藻类独自造成的,还是真菌的活动造成的。

四、鉴定侵蚀石质文物的微生物的方法

为了有效地防治严重的生物风化,我们必须充分了解生长在石质文物上的生物种群形态学和物理特征,了解其侵蚀石质文物的方法和机理,才能选择最好的预防及根除微生物侵蚀的办法,准确鉴定微生物的种属是有针对性地防治微生物对石质文物侵蚀的研究基础。而鉴于石质文物的不可再生性及其具有极为重要的历史文化价值,建立无损或微损的微生物检测技术对于保护文物就显得尤为重要。

1. 传统的微生物种属鉴定方法

石质文物微生物的传统鉴定方法是可培养技术和显微镜鉴定技术。地衣、藻类、地钱(苔类植物)和高等植物比较容易辨认,在现场或实验室显微镜下可以通过对其微观特征及物理特征,例如地衣及藓苔类植物的扁平体、生殖器官,叶子、花朵、果实等进行观察和辨认。只有少数微生物菌才能直接目测鉴定。大多数情况下,必须用光学、电子、荧光显微镜观察样品。细菌、放射菌类及海藻不易经过显微观察辨认,必须在实验室内进行培养皿基本培养生理生化试验进行鉴定。荧光显微镜和荧光染料、荧光抗体等一同使用,可以更好地对生物体进行鉴定。但是由于现有培养技术的限制和典型形态学特征的缺乏,用传统的微生物培养和鉴定方法不足以代表微生物环境中的真实情况,而自然界中绝大多数微生物是不可培养的,而且某些培养基也许不能鉴定出样品中所有的种类,因为每种培养基中只有一定的营养成分,导致传统方法对石质文物的微生物的鉴定方法的研究受到制约。



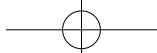
2. 分子生物学技术对微生物种属鉴定

近年来,利用分子生物学方法直接检测样品的 DNA 对微生物种类鉴定的技术得到较大发展,无需对微生物进行培养,更能够快速、准确地反映微生物种群的多样性。核糖体 rDNA ITS 序列分析应用于侵蚀石质文物微生物的种属鉴定有很多优点,首先微生物在 rDNA 的 ITS 区段既具保守性又在科、属、种水平上均有特异性序列的特性,对于形态特征不易掌握、生理生化指标随着环境变化而不稳定的部分微生物可以精确到科、种、属,并且对于未知菌可以达到免培养直接鉴定,此技术快速、灵敏、准确,避免对不常见菌的遗漏^[16]。其中核糖体 RNA 基因序列分析常用于未知菌分类和鉴定,编码核糖体的基因有 16SrDNA、28SrDNA、5SrDNA、18SrDNA 等,它们在染色体上头尾相连、串联排列,相互之间由间隔区分隔。间隔区是位于核糖体大小亚基基因之间的核苷酸序列。四种核糖体基因及间隔区有不同的进化程度,有的序列比较保守,有的序列进化较快,因此可以根据它们的序列,将真菌鉴定到属及属以上种、亚种的水平。核糖体具有不同的序列分类等级,其中 5srDNA 可以精确鉴定到科 (family); 5.8srDNA 可以精确鉴定到属 (genus); 18srDNA 可以精确鉴定到属、种 (species), 由于 18srDNA 这些独有的特征,近年来它被广泛地应用到分类学和进化遗传学的研究中; 25srDNA 可以精确到属、种 (variety); ITS 可以精确到种、亚种 (sister species), 在细菌的 rDNA 基因中, 16SrDNA (真核生物为 18SrDNA) 和 23SDNA 之间的基因间隔序列 ITS 没有特定的功能, 利用 16SrDNA 在所有细菌菌种中, 保守区序列高度一致, 而可变区序列则随菌种的不同有较大的变化这一特点^[17]。

五、保护方法综述

潮湿环境下砖石上附着的生物种类繁多,有地衣、苔藓和霉菌,而且生物风化面积较大,如不加以阻止,生物风化有愈演愈烈的趋势,故必须及时清除并人为地控制其生长。

生物体在石质文物表面的生长受生物种类、环境条件及石质文物表面性质这三个因素的影响,改变某一种条件都可以起到抑制生物生长的作用。而通过简单的日常维修措施来控制生物生长,效果其实很显著,其中包括控制湿度、消除带来高湿度的因素;修房顶、排水沟、修缮排水系统、安装防潮系统、控制湿度增高等措施;高等植物一般生长在石质文物原有的裂隙、洞穴、裂缝中,因此,经常检查并且重嵌细缝,会自动防止植物生长,但有时植物生长可以用做预防性保护措施,在石质文物周围栽种植物可以更改微环境而减低其他生物体的生长机率,合适的植物可以降低地下水位、降低蒸发量,减少空气含盐量和污染,减少腐蚀。但是,必须小心选择植物种类,以免植物地下根部生长而破坏到石质文物的稳定性^[18]。



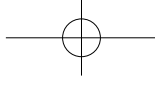
对于危及石质文物寿命的生物风化现象,首先可以通过清除石质文物表面现有的生物体,并且周期性地清理灰尘、生物孢子和植物种子。既然微生物生长通常都伴随潮气聚集,那么可以将防水剂施加在使用杀菌剂杀菌之后的砖石表面,从而改善石质文物表面的性质,降低石质文物表面的含水率,使生物在其表面生长的几率降低^[19]。

六、评述和展望

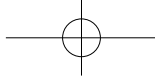
石质文物的微生物侵蚀研究尚待深入探讨。宏观方面要以元素或生物体为主线,将石质矿物、生物体及其所处环境联系起来,深入了解生物与矿物之间的相互作用机理,从而了解微生物破坏矿物晶格结构的物理化学作用。微观上针对传统微生物鉴定方法中现有微生物培养技术的限制和典型形态学特征的缺乏,不足以代表微生物环境中的真实情况的现状,应建立石质文物微生物的无损或微损快速准确检测技术。随着对侵蚀石质文物的微生物种群种属的精确鉴定,才能越来越了解微生物腐蚀石质机理,一些更有效的防治措施才会不断诞生。对于进一步清理石质文物的微生物污染,有效防治微生物对石质文物的腐蚀,保护我国宝贵的文化遗产具有重要的意义。

注 释

- [1] Giacomo C, Colin D C, Anthony C E. Rock fragments in soil support a different microbial community from the fine earth [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2004, 36:1119-1128.
- [2] 张秉坚. 石质文物微生物腐蚀机理研究 [J]. *文物保护与考古科学*, 2001, 13 (2) : 16-20.
- [3] Warscheid Th, Braams J. Biodeterioration of stone a review. *Internationa biodeterioration & Biodegradation*, 2000, 46 (4) : 343-368.
- [4] 杨蕾蕾. “生物—文物”保护技术体系:一个前瞻性话题 [N]. *中国文物报*, 2006-07-07 (8).
- [5] 于淼,朱旭东,潘皎. 石质文物微生物检测技术的研究发展 [J]. *微生物学报*, 51 (11) : 1447-1453.
- [6] 孙延忠,陈青. 微生物技术在文物保护中的应用研究述略 [J]. *文物保护与考古科学*, 2008, 20 (3) : 68-72.
- [7] 范秀容,李广武,沈萍编. *微生物学实验* [M]. 高等教育出版社, 1989: 155-156.
- [8] 陈骏,姚素平. 地质微生物学及其发展方向 [J]. *土壤学报*, 2002, 39 (2) : 341-350.
- [9] May E, Lewis F J, Pereira S, Tayler S, Seaward MRD, Allsopp D. Microbial deterioration of building stone: A review [A]. *Biodeterioration Abstracts*, 7 (2) : 109-213.
- [10] Caneva G, Altieri A. Biochemical mechanisms of stone weathering induced by plant growth [A]. In 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Poland: Nicholas Copernicus University Press Department, 1988 (1) : 32-44.



- [11] Mishra A K. Microbiological deterioration of stone :An overview [A] . In *Conservation, Preservation and Restoration: Traditions, Trends and Techniques* . Hyderabad, India: Birla Archeological and Cultural Research Institute, 217-218.
- [12] Jain saxena and singh. Mechanisms of biologically induced damage to stone materials [A] .In *Biodeterioration of cultural property: Proceedings of the international conference on Biodeterioration of cultural property, February 20th-25th, 1989, Held at National Research Laboratory for conservation of cultural property, in Collaboration with ICCROM and INTACH. New Delhi:Macmillan India, 249-258.*
- [13] Realini, sorlini, and bassi 1985.The Certosa of Pavia, a case of biodeterioration [A] . In 5th international congress on deterioration and conservation of stone. Proceedings, Lausanne, September 25th-27th, 1985. Lausanne, Switzerland: Presses polytechniques romandes, 627-629.
- [14] Caneva. The pitting of Trajan's column, Rome: An ecological model of its origin [A] . *Conservazione del patrimonio culturale. Contributi del centro linceo interdisciplinare. Rome: Accademia Nazionale dei lincei. 1994,78-102.*
- [15] Lichen flora of Lucknow with special reference to its historical monuments. In *biodeterioration of cultural property: Proceedings of the international conference on biodeterioration of cultural property, February20th-25th.*
- [16] Pangallo D, Chovanova K. Application of fluorescence internal transcribed spacer-PCR (f-ITS) for the cluster analysis of bacteria isolated from air and deteriorated fresco surfaces [J] . *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009:63.
- [17] Gurtner C, Heyrman J. Comparative analyses of the bacterial diversity on two different biodeteriorated wall paintings by DGGE and 16 SrDNA sequence analysis [J] . *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000:46.
- [18] Descheemaeker P. Swings J. The application of fatty acid methyl ester analysis (FAME) for the identification of heterotrophic bacteria present in decaying Lede-stone of the St. Bavo Cathedral in Ghent [M] , 1995:37.
- [19] Schabereter-Gurtner C, Pinar G, lubltz W. An advanced molecular strategy to identify bacterial communities on art objects [M] . *Journal of Microbiological Methods*, 2001:45 (2) .



The Study of Efflorescence Mechanism of the Stone Cultural Heritage and Effective Conservation

Feng Nan

Stone cultural heritage exposed to weathering are subject to biological colonization and consequently to biofilm formation, causing biodeterioration. This article overviews the main factors that affect the weathering and the efflorescence mechanism of the stone cultural heritage caused by insects, algae, lichens, fungi and bacteria. Different approaches to investigate the microorganisms responsible for the biodeterioration of the stone cultural heritage are available. In the recent years, different molecular methods were developed to discriminate the members of mixed bacterial populations. These methods are advantageously used to assess the biodiversity of microbial populations associated to any types of affected surfaces which have provided the foundation for effective conservation.