DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.06.007
文献引用：张佳男，杨雪，陈北辰.实验室模拟石质文物老化试验的研究进展[J].首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（6）：62-73.
ZHANG J N，YANG X，CHEN B C. Progress of laboratory weathering tests of stone artifacts [J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（6）：62-73.

实验室模拟石质文物老化试验的研究进展*

张佳男[1]，杨　雪[2]，陈北辰[1**]

（1. 首都师范大学历史学院，北京　100048；2. 首都师范大学物理系，北京　100048）

摘要：石质文物是人类物质文化遗产的重要组成部分，由于其中很大一部分经常直接暴露于自然环境中，其老化问题一直是学术界的研究重点。本文通过总结近10年国内外相关实验文献，对石质文物人工老化实验方法以及石质文物老化效果检测技术进行分析研究。石质文物人工老化是指研究人员在实验室通过干湿循环、热冲击和盐结晶等方法模拟室外的风化老化进程，利用物理、化学方法如红外热成像、岩石介质超声波和核磁共振等技术，观察石质文物劣化的程度和表现，确定石材纹理结构、组成成分、孔隙率和热导率等信息，量化石材的老化程度，研究石质文物的劣化机理。这些工作为了解石材的老化机理和对未来石质文物的保护提供理论基础，有助于提高文物保护工作的科学性和有效性，为保护珍贵文化遗产提供有力支持。

关键词：石质文物；老化试验；石材类型；检测分析；文物保护
中图分类号：K877.4　　**文献标志码**：A

Progress of laboratory weathering tests of stone artifacts*

ZHANG Jianan[1]，YANG Xue[2]，CHEN Beichen[1**]

（1. School of History，Capital Normal University，Beijing 100048；2. Department of Physics，Capital Normal University，Beijing 100048）

Abstract：Stone artifacts can be seen as an important component of cultural heritage. A large portion of them is directly exposed to the natural environment，so their weathering process has long been a focus in academia. This paper summarizes the relevant experimental literature in the past ten years，analyzes and evaluates the experimental methods of artificial weathering of stone artifacts and the detection technology of their weathering effect. Artificial aging test of stone artificials refers to that researchers apply dry and wet cycling，salt crystallization，thermal stress and freeze-thaw weathering in laboratory to simulate outdoor environment，and use physical and chemical methods，such as infrared thermal wave imaging，rock medium ultrasound，nuclear magnetic resonance，and other technologies，to study the degradation mechanism，degree，and manifestation of stone artifacts. At the same time，by studying their texture structure，composition，porosity，thermal conductivity and other information，the weathering degree of the stone can be quantified. These works provide us with a theoretical foundation to understand the weathering mechanism of stone and help us protect stone artifacts in the future. It will help make the protection of cultural relics more scientific and effective，and provide strong support for

收稿日期：2023-07-21
*国家自然科学基金青年项目（62305234）；国家社会科学基金青年项目（19CKG024）；北京市社会科学基金青年项目（23LSC011）
**通信作者：chen_beichen@cnu.edu.cn

the protection of precious cultural heritage.

Keywords: stone artifact; weathering tests; stone type; analysis and testing; preservation
CLC: K877.4 **DC**: A

0 引 言

人类对天然石材的认识和利用从旧石器时代便已开始,并一直伴随着人类历史发展的始终。由于石材具有较强的物理和化学稳定性,一些重要的历史建筑往往以石材为首选的建筑材料,如大不列颠岛的巨石阵、古埃及的金字塔、古希腊的帕台农神庙建筑和欧洲中世纪的全石结构教堂等。石质材料在西方建筑,特别是地标性建筑中一直扮演着重要的角色,这些石质文物的岩石类型多样,有沉积碳酸岩、各种类型的石灰岩、沉积碎屑岩和变质碳酸盐岩等。相比之下,中国历史上的石质建筑未受到太多关注,自汉代以来及佛教进入中国后才出现了凿山而建的汉诸侯王陵墓以及在崖体上开凿佛教的石窟,如保定满城汉墓、徐州狮子山汉墓、敦煌莫高窟和大同云冈石窟等。

中国国内常见的石质文物石材类型包括大理石、花岗岩、砂岩、石灰岩和玄武岩等。自古以来,大理石在中国就被广泛用于建筑、雕刻和艺术品的制作之中,其多样化的颜色、独特的纹理以及各异的硬度特性,为文化遗产的研究和保护工作带来了诸多挑战。花岗岩是一种坚硬的石材,常用于文物建筑的构件和墓碑的制作,研究表明,中国花岗岩的颜色和纹理多种多样,不同产地的花岗岩在耐久性和抗风化方面也有差异。河北、山西和陕西等地拥有丰富的砂岩资源,砂岩在中国文化遗产中广泛使用,尤其是在石窟、古建筑和岩画中。目前研究多关注砂岩的物理特性、抗风化性能以及长期暴露于环境中的老化过程。石灰岩质地细腻而硬度不高,常用于雕塑和建筑中,其中比较著名的有洛阳龙门石窟和杭州飞来峰造像。玄武岩是一种黑色或深灰色的火山岩石,通常也被用于雕刻和石制构件。

无论中外,古建筑和与之相关的石质文物均是历史的亲历者,也是文化信息的重要物质载体。但是,就像其他材料一样,石材在与环境的相互作用中也会产生物理化学性能的改变,面临老化问题。这一现象很早便为人所知,如公元前5世纪希罗多德在埃及金字塔表面发现了盐的析出,并提出金字塔被盐“腐蚀”了的说法[1-2]。在对我国的建筑遗产进行预防和保护工作时,文物保护工作者很早就认识到石材的耐久性,既取决于其固有的属性,也取决于环境中的老化因素。对大多数石制材料如砖、砂浆和石头的研究,主要目的是评估其耐久性。为了更深入地研究石材材料的耐久性,首先将其暴露在自然环境中进行长期老化测试,然而,鉴于这一过程时间跨度长,且试验条件难以完全控制,研究者认为有必要在实验室环境中进行补充研究。早在20世纪70年代,Haynief[3]就通过实验室设置大气环境对大理石石材进行了人工老化试验;20世纪90年代Warscheid和Braams[4]在其文章中重点讨论了建筑用石材的生物侵蚀,包括微生物在石材腐蚀中的作用以及人工老化试验的方法,这项研究强调了微生物对石材腐蚀的重要性,为保护文化遗产提供了有价值的见解;Přikryl[5]、Grossi和Brimblecombe[6]关注了通过对欧洲建筑用石材腐蚀研究进行文化遗产环境影响评估的方法,强调了人工老化试验在评估文化遗产保护措施在环境影响方面的重要性。

目前,国内外对于天然石材老化的研究已建立了较为成熟的体系,其中既有实验室条件下的研究,又有完全暴露在自然环境中的研究,主要涵盖老化机理研究、老化模拟试验研究和防护与修复研究等。

了解石质文物的老化机理是进行人工老化研究的前提。研究表明,石质文物的老化主要由自然风化、环境污染以及微生物侵蚀等多种因素共同作用所致。例如:二氧化硫和氮氧化物等大气污染因子所产生的污染物会导致石材表面溶解、剥落和色彩变化;微生物的吸附、分泌物和代谢物等也会加速石质文物老化。

老化模拟试验是研究石质文物老化的重要手段。在了解老化机理的前提下,通过试验可以在较短时间内模拟出多种自然环境条件下的老化过程,以便进一步研究其机理和变化规律。目前,常用的石质文物老化模拟试验方法包括盐结晶、干湿循环、热冲击、紫外线照射和酸溶液浸泡等。

石质文物的保护与修复可分为多种:对石质文物所在地周边的“环境保护”;使用化学试剂和高分子材料减缓老化作用的“封护保护”;发现石材病害并及时修缮,以防其扩散影响整体结构稳定性的“修

复加固保护”;不刻意使用更改原工艺和现状的化学手段,重新整合已有残片完成的“物理手段修复”等。

石质文物人工老化研究对保护我国珍贵文化遗产具有重要意义。通过深入探索石质文物的老化机理、开展老化模拟试验以及采取有效的保护与修复措施,可以减缓石质文物的自然损坏,并帮助其恢复或接近原始状态。综上所述,老化模拟试验在整个研究链条中起到承上启下的作用。限于篇幅原因,基于此针对石质文物研究中老化模拟试验的部分,本文整理了近10年来与此相关的大量应用研究,从实验室老化试验方法和石质文物老化特征检测等方面进行综述。鉴于此前国内学界也很少见到针对石质文物老化模拟试验的综述,期望以此为将来的石质文物老化检测、评价和保护提供参考。

1 老化试验类型

影响石材老化的主要因素包括其所在环境的温度、湿度、无机盐、地下水以及空气中的有害气体等,因此实验室模拟石质文物老化测试也需要基于这些因素进行设计和研究。盐老化是最常采用的一种老化试验,其次是冻融老化,以及有关化学污染物的老化试验。而有关干燥-湿润、热冲击、紫外线辐射和生物风化等相关老化试验研究比例相对较小。

1.1 盐结晶人工老化模拟试验

盐结晶人工加速老化模拟试验是通过将文物样品暴露于高浓度盐水环境中,在不同条件下进行模拟天然环境中盐类侵蚀的过程,以加速文物的老化过程,以此研究盐渍化对石质文物的损伤程度和形成机制,并评估不同保护材料、方法或条件对文物保护效果的影响,从而寻找有效的防治措施[7]。

国内研究者主要关注文物材料的老化机制及其保护技术,探索不同环境条件下石质文物的耐受性,以及各种材料和方法对文物盐渍化的影响。崔鑫等[8]通过模拟试验探讨了不同类型的盐结晶对石质文物的损伤程度,并证实加入硅酸钙、硅酸镁和八硼酸钠可以抑制砂石质文物硫酸盐结晶;张虎元等[9]模拟研究在恒定温度和湿度条件下盐溶液在石材中的毛细上升过程,监测由此引起的石材盐害特征;吴海涛[10]对承德避暑山庄所采样品实验室模拟该地区石刻腐蚀环境,对石质样品进行了人工加速老化实验,经过可溶盐浸泡和融冻2种实验得出温度的变化、可溶盐的溶解与重结晶是病变发生的关键因素;马易敏[11]开展了可溶盐对砂岩样品的破坏循环实验研究表明,油脂和墨汁有缓解可溶盐破坏的作用,并通过计算机分子模拟实验,构建了二氧化硅纳米通道和受限硫酸钠溶液体系,为研究砂岩中盐结晶破坏的微观机理提供了新思路和新技术。

国外学者Çelik和İbrahimoglu[12]对来自土耳其和世界其他地方的3种石灰华石样品进行了耐盐结晶性测试,测试的石灰华石样品通过盐结晶(硫酸钠和氯化钠)循环进行老化测试,以模拟老化现象,结晶试验后,所有石灰华石样品的抗压强度和超声波速度均显著降低;Nogueira等[7]研究了盐溶液对4种石质建筑石灰基砂浆所造成的人工老化现象,实验装置如图1所示,实验表明盐作用会导致砂浆孔隙率的增加,且砂浆不同部位受盐破坏的形式存在较大区别;Heidari等[13]对伊朗西部坎加瓦尔寺庙中的石质构建进行冻融和盐结晶老化试验,表明盐结晶循环后样品的机械损失比冻融循环后损失更多,这可能是由于盐晶体的结晶压力相对于冰楔力更能够促进试样中微裂缝的发展;Sanmartín和Cappitelli[14]认为氯化钠和硫酸钠的盐结晶老化实验对石制文物表面油漆涂鸦的破坏最为严重;Fioretti等[15]对阿普利亚(意大利南部)卡罗维诺石的老化实验研究表明,岩石孔隙度的类型和数量决定此类岩石是否易于盐结晶风化;Thomachot-Schneider[16]将石灰岩样品放入硫酸钠、氯化钠和硫酸镁不同浓度的盐溶液中进行浸泡-干燥,表明当孔隙率和毛细管率较低时,孔隙中盐的摄入量较低,而与盐浓度无关,当初始孔隙率较高时,盐类会在孔隙网内结晶而与盐的种类无关。

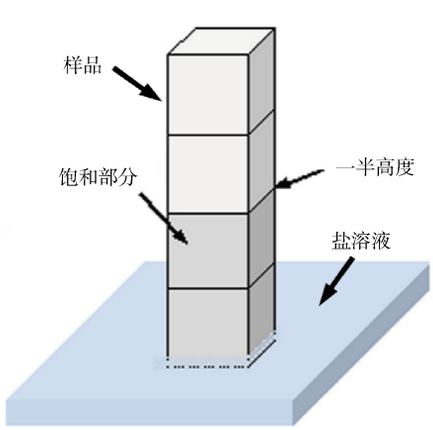


图1 将盐溶液引入样品的实验装置[7]

1.2 冻融干湿循环人工加速老化试验

在冻融干湿循环实验中,石材试样在不同湿度和温度条件下进行反复干湿交替处理,以模拟长时间内自然环境温湿度的变化和风化作用,从而研究

石质文物老化机理和性能变化规律[17]。石质文物干湿循环实验首先要进行试样制备,对符合实验要求的石材进行切割、打磨和抛光等处理,制备出大小均匀、表面平整的试样。将试样放置于模拟环境箱内,根据实际需要,确定实验的温度、湿度、时间、换水次数和通气时间等参数。对实验后的试样进行形态、色泽和硬度等方面的观察和分析,以及对数据进行统计和处理,从而得出实验结论。

我国对石质文物冻融干湿循环实验研究内容较少,多数为岩体力学的工程实验,但是对文物保护研究而言其结果也具有十分重要的参考价值。李宏岩[18]研究得出温度是影响砂岩破坏的重要因素之一;唐楠楠[19]对大理石样品的腐蚀冻融循环实验表明大理石样品的力学强度随着冻融次数的增加而减小;印宇澄等[20]、王伟等[21]、聂鹏[22]、唐明明等[23]和李春等[24]对砂岩花岗岩等所做的低温冻融实验也得出了相似的结果[25-26]。

在国外,石质文物干湿循环实验的研究较为活跃。不同国家和地区的实验方法和技术有所不同。在欧美等国家,冻融干湿循环实验已成为石质文物老化研究的重要手段之一,并取得了许多重要研究成果。Ruedrich等[17]对制备的岩石样品进行了1 400次的冻融循环,岩石在风化试验中的行为实验现象如图2所示,其中Kuaker样品有明显的裂纹增长,Lobejuen斑岩没有观察到损伤,Habichtswald样品的材料严重流失,Knaupsholz样品的边缘有轻微的糖状碎裂。实验得出样品在50个冻融循环之后出现了明显风化现象,其中水的结冰是重要的损伤过程,且在1 400次冻融循环之后不同样品对于冻融的敏感性是不同的;Martínez[27]在实验中对6种岩石样品进行不同次数的冻融循环,表明这些岩石样品显示出非线性的老化模式,长时间的明显稳定,然后是快速和突然的老化破坏。

1.3　大气污染因子及其他有害污染物的人工老化试验

大气中的二氧化硫是腐蚀岩石的主要污染因子[28]。此类酸性气体溶于水形成的酸性溶液会在碳酸盐类岩石表面沉积,并与碳酸钙发生反应形成白色的硫酸钙沉淀。这些白色沉淀物被外界污染后会变为一层黑色外壳,严重影响石质文物的外观,但有时这些黑壳的存在也能起到减缓岩石内部腐蚀速率的作用[29]。其他有害化学成分则包括氮氧化合物和酸性氧化物等气体混合物,研究表明二氧化氮会加速二氧化硫对岩石的腐蚀速率[30]。

国内学者曹潇潇[31]和霍润科等[32]关注砂岩受酸腐蚀后的微细观结构与宏观力学参数之间的相关性,针对不同pH腐蚀标本的各阶段质量及其力学参数进行实时监测,结果表明浸泡在酸性溶液中砂岩的质量和单轴抗压强度显著降低,具有明显的时间效应,同时受酸腐蚀砂岩平均孔径随着腐蚀时间逐渐增加;王苏然等[33]通过对花岗岩进行酸性溶液浸泡处理,证实酸性溶液对花岗岩试块存在劣化效应,主要以分解反应为主;苗子臻等[34]基于连续损伤力学和统计理论,借助CT扫描分析结果,引入化学-荷载共同作用损伤变量,建立考虑受酸腐蚀砂岩应力-应变曲线压密段的统计损伤本构模型,基于单轴压缩试验结果对模型进行验证。试验曲线与理论曲线的对比结果表明,所建立的统计损伤本构模型能够较好地反映受酸腐蚀砂岩在荷载作用下的变形特性。研究结果可为受酸腐蚀岩体的稳定

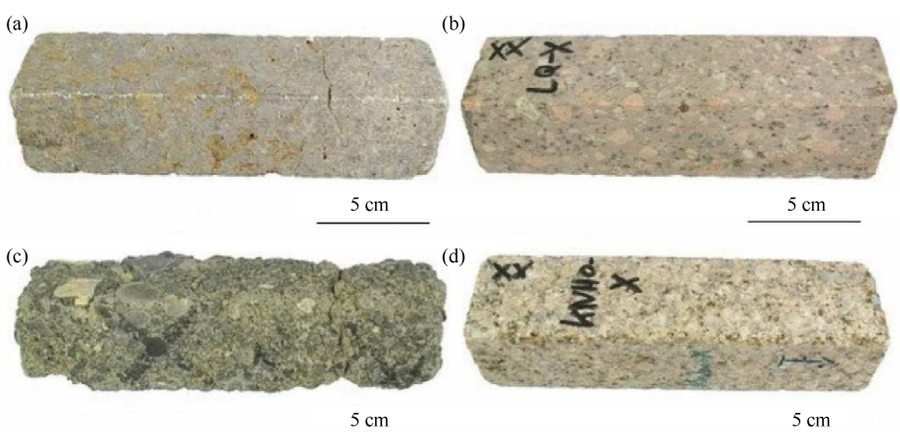


图2　1 400次冻融试验后岩石样品的破坏现象[17]

(a)Kuaker;(b)Lobejuen;(c)Habichtswald;(d)Knaupsholz

性及减防灾分析提供理论基础。王娇[35]对石质文物上的苔藓和地衣的生物风化、大气中紫外线风化进行了系列实验得出了初步结果。

在国外,巴黎圣母院受空气污染和酸雨造成的缓慢累积损害已经引起很多学者的关注。在雨水淋不到的区域,由于沉积了空气中的碳而变黑,而暴露于雨水的区域,表面受到了酸雨侵蚀[36-38]。Cetintas和Akboğa[37]研究了在湿度存在下,二氧化硫影响大理石、石灰岩和花岗岩等6种不同石材品种的表面微粗糙度、光泽度和颜色,实验装置如图3所示。试验结果表明天然石材的粗糙度值随着酸性溶液浓度的增加而增加,然而花岗岩相较于其他几种岩石样品表面变化并不明显。因此,除了酸性溶液的浓度外,样品的矿物学和岩石学性质也可能是酸性大气造成破坏的主要原因。

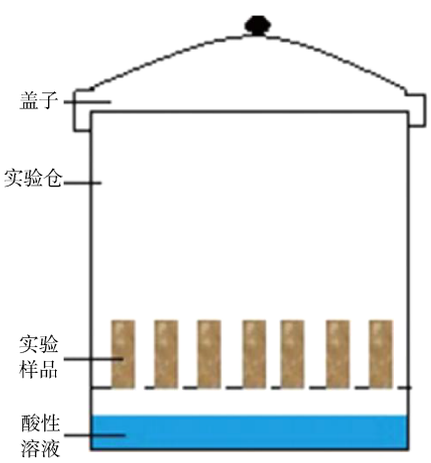


图3 密闭条件下酸性污染物污染实验舱[37]

1.4 热冲击人工老化试验

石质文物热冲击人工老化试验是指将文物样品暴露于高温环境中,并通过快速升温方式模拟天然环境的变化,以加速文物老化过程,从而研究老化机理并评估不同保护材料、方法或条件对文物保护效果的影响[38]。该方法具有周期短、速率高和反应真实等特点,被广泛应用于石质文物老化机理和保护材料筛选等研究。

在国内,石质材料热冲击人工加速老化试验也得到了广泛关注。赵亚永等[39]对3类岩石进行热损伤试验,表明岩石的宏观物理力学性质与其形成条件、矿物组分和微裂纹发育密切相关,其中岩石组成的非均质性是影响其热开裂特性的根本原因;刘辉[40]观察到在高温条件下,花岗岩内部细观裂纹会随着温度的升高呈阶段性变化,循环热冲击后花岗岩中超声波纵波波速和抗拉强度显著下降,饱和吸水率升高,细观裂纹增加;方荣等[41]、武磊[42]和吴琦等[43]认为高温热处理大理石温度超过300 ℃后,大理岩内部方解石分解速度加快,白云石颗粒表面出现大量裂纹,大理岩逐渐变为白色。此外,一些学者通过高温试验探讨石质文物颜色变化的机理,证实提高纳米TiO_2浓度可显著改善石质文物的颜色保持能力[44-45]。

在国外,石质文物热冲击人工加速老化试验也得到了广泛应用。研究者认为温度变化导致花岗岩岩石出现微裂纹,因为花岗岩构件具有不同的热膨胀系数,导致产生晶间压缩力和拉力[46]。根据温度强度的不同,热裂纹可能发生在相邻晶粒之间形成晶间裂纹[47]或发生在晶粒内部形成晶内裂纹[46,48-49]。研究者将该方法用于石质建筑保护方面,如意大利学者利用热冲击试验评估了不同防水剂的保护效果,结果表明聚硅氧烷和聚乙烯醇防水剂保护效果最佳[50]。

人工老化试验中每一种因素都不是单独作用于石材的老化,如在研究水的不同种类岩石干湿循环和盐类的风化试验必须涉及温度的变化。对温度的冻融和热循环研究也离不开毛细裂隙中毛细水的作用。而且无论是盐类风化还是大气污染物等化学污染物对岩石的风化,都离不开水和湿度的作用。其中盐类风化是常见的一种老化试验,这也说明了石质文物盐风化破坏是石质文物老化最主要的原因之一,其次是以温度变化为主的冻融风化。有关化学污染物和生物风化对石质文物影响的相关研究比例相对较少。

2 老化试验对岩石特征的影响

老化试验过程中需要对所研究石材的化学和物理特征进行采集和分析,包括岩石矿物组成成分、孔隙网络特征、机械性能和热力学性能等。

2.1 岩石矿物组成成分

老化试验会导致岩石中矿物成分的变化,主要表现为矿物的去除、增加和转化。矿物的去除可以是由于溶解、腐蚀和侵蚀等作用导致的,如石英、长石等矿物以及砂岩的泥质胶结物容易被水溶解[51],有些矿物如方解石容易被酸雨溶解,且对生物酸解具有敏感性[52];矿物的添加主要是由于溶解物被输运到岩石中,常见的如白云石等碳酸盐矿物的添加;矿物的转化则是指矿物发生化学反应,而转化为其

他矿物,如石英可以转化为伊利石和高岭石等矿物。

2.2　孔隙网络特征

通常较高的孔隙率会提高石材对环境因素的敏感性,加速石质文物的老化进程。例如在有害气体侵蚀石灰岩的表面时,孔隙网络使气体进一步渗透和深入岩石内部,扩大孔隙和加快原有裂隙的发育[53]。其次,较高的孔隙率亦使得微孔中易于富集污染物从而促进其他类型的腐化过程。Cabello-Briones 和 Viles[54]对石灰岩的孔隙研究了微生物的聚集,并指出这是由于孔隙内的湿度较高,营造了有利于微生物生长繁殖的条件。再次,较高的孔隙率还会导致石材吸收更多的盐分从而促进这些岩石的分解[16]。研究包括了多孔石灰岩[55]、花岗岩[56]和孔隙率高的砂岩[57]。Colas 等[58]指出更高孔隙率的石灰岩由于吸收了更多盐分所产生的热反应加快了石材的分解。不同岩石类型风化后孔隙的不同表现如图 4 所示[59]。其中:风化砂岩表现为颗粒崩解、结构松动,形成不同大小孔隙;风化石灰岩显示颗粒间和颗粒内孔隙;风化玄武岩显示颗粒内和跨晶状微裂缝形成新孔隙;风化花岗闪长岩表现为晶界裂纹。

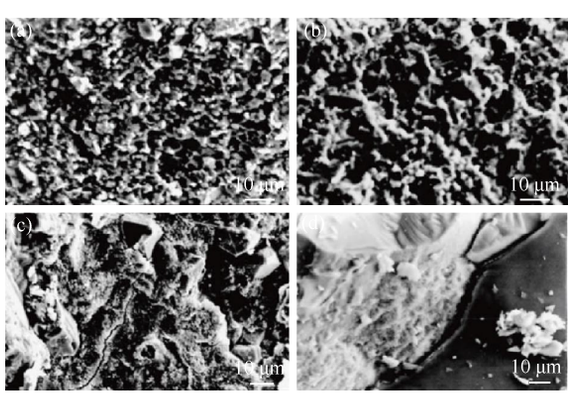


图 4　扫描电子显微镜显示不同种类岩石风化后的孔隙特征[59]

(a)风化砂岩;(b)风化石灰岩;(c)风化玄武岩;(d)风化花岗闪长岩

除了孔隙率还有孔隙的尺寸和类型也属于需要观察的特征[60],如图 5 所示。不同岩石类型(玄武岩、辉绿岩、白云岩、片麻岩、花岗岩、石灰岩和砂岩)的冻融实验表明岩石的力学性能不仅与孔隙率相关,也与孔隙的大小和分布有关。Germinario 等[61]研究表明,孔隙之间的相互连结性会影响与水有关的作用,从而导致较高的孔隙率不一定代表了较低的耐久性能。

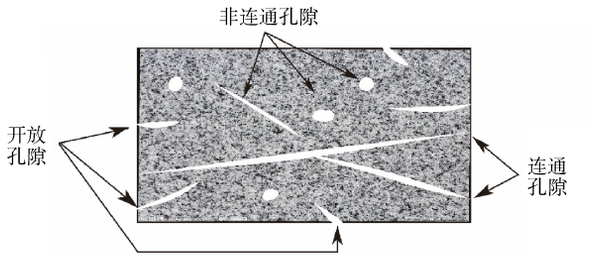


图 5　石头中的孔隙类型[60]

2.3　纹理和结构特征

岩石通常是多相的集合体,环境和外界因素会影响到各相之间的接触和连接。在经过冻融和热循环试验的大理石样品中观察到了微粒的脱落和松动[62]。同时,老化试验会导致岩石中矿物晶体结构的改变,主要表现为晶体形态的变化和晶体体积的变化。晶体形态的变化主要是由于矿物晶体表面的侵蚀和腐蚀,导致晶体的表面变得不规则;晶体体积的变化则是由于矿物晶体内部的一些离子被去除或添加,导致晶体体积发生变化。

2.4　力学特征

力学性能是判断石材品质的直接标准。武磊[42]采用室内长期加速腐蚀试验研究酸性溶液对砂岩岩石力学性能的影响,结果表明,岩石样品单轴压缩应力-应变曲线的压密段变长,弹性段变短,轴向峰值应力、弹性模量和泊松比减小,轴向、径向峰值点应变增大,岩样逐渐表现出柔性材料的特征。高温后大理岩峰值强度、弹性模量、形变模量、泊松比、剪切模量和体积模量随温度和高温时间的增大呈不同形式、不同速率和不同路径的线性降低和指数降低趋势[41]。不同酸性强度浸蚀条件下砂岩岩样的裂隙体变曲线如图 6 所示。表明岩样受酸侵蚀后孔隙率增大,整体脆性减弱,柔性增强,且随腐蚀溶液酸性的

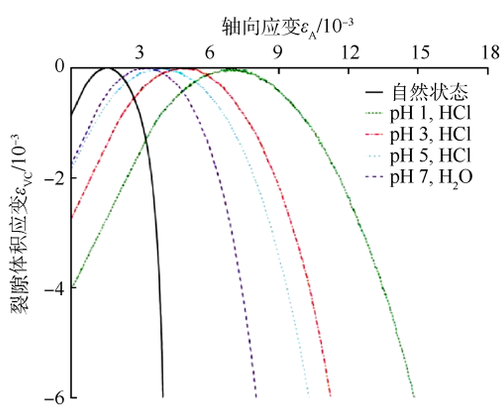


图 6　不同 pH 盐酸作用 180 d 后砂岩岩样的裂隙体变曲线[34]

增强及反应时间的延长,相应软化效应愈加明显。

3 老化程度的分析测试方法

经过实验室老化后石材显示出可见或不可见的物理化学性质都需要进行观察检测。由于石质文物的各种特性具有不同的表现方式,因此通过一系列方法对其老化程度进行检测,包括显微观察、测量质量、孔隙率、超声波波速、色度值、水蒸气透过率、导热性能、抗压强度和弹性静态模量等。

检测技术在石质文物人工老化试验中起着至关重要的作用,帮助研究人员详细分析石材的物理和化学性质,揭示了石材老化机制的微观过程。

3.1 色度变化

色度变化是评价岩石老化性能的一个重要指标,色度变化越大表明岩石耐老化性能越差。色度仪以L^*、a^*和b^*色空间法测量物体色度,L^*表示亮度,a^*和b^*表示色方向。a^*和b^*值增大时,色饱和度增加。由于不同种类的岩石表面色度在老化过程中不断变化,因此需要不断进行测试,用表面色度仪测试表面色度,并与初始值比较计算色差,重复此步骤至试验结束。此外还可以采用分光光度计法,分光光度计通过将光线分解成不同波长的光谱,然后测量每个波长的反射率或透射率来得到物体表面的颜色。此方法可以提供更详细、更准确的颜色信息,但需要较高的技术支持和设备成本。

3.2 表面显微观察和组成成分分析

对老化试验后的样品可以采用显微镜观察其矿物学的改变和表面的变化。使用岩相分析技术、表面粗糙度仪或光泽度仪可测试表面光泽度、粗糙度的变化,作为耐久性的评判指标。其中扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)是一种高分辨率的显微镜,通过SEM可以检测到石材中的微观缺陷、孔隙、微裂纹以及表面颗粒的变化。原子力显微镜(atomic force microscope,AFM)可用于研究石材表面的微观形貌和力学性质,包括表面粗糙度、硬度和弹性。X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)技术用于分析石材中的晶体结构和矿物组成,研究者可以确定石材中存在的不同矿物相,并监测这些矿物相在老化过程中的变化。傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)可以提供关于石材的化学成分和分子结构的信息,用于检测和揭示石材老化过程中产生的有机和无机成分,包括碳酸盐、硅酸盐和有机污染物等。此外,共聚焦显微镜、质谱(mass spectrometry,MS)、紫外-可见分光光度计、荧光光谱技术、电子自旋共振(electron spin resonance,ESR)技术等可以用于分析材料表面的元素和化学状态,有助于了解石材的表面化学性质和老化机制。

3.3 孔隙率

孔隙率是岩石的基本物理属性之一,可以分为总孔隙率、开放孔隙率和有效或连通孔隙率等。目前常用到的测量孔隙率的方法有压汞法(mercury intrusion porosimetry,MIP)、称重法、核磁共振法(nuclear magnetic resonance,NMR)(图7[63])。张站群等[64]以pH 3的NaCl和$KHSO_4$混合溶液模拟地下水腐蚀后的灰岩为研究对象,腐蚀时间分别为0、30、60、90、120和150 d,每组包含5个样品,再通过NMR技术对完全水饱和的岩石样品中输出横向弛豫时间分布(T_2光谱)来计算内部孔径分布和孔隙率。当岩石样品或地层被水饱和,并且回波间隔比较小时,T_2光谱与岩石孔隙大小的分布有很好的对应性,因此可以用来表征岩石的孔隙率和孔隙分布,实验结果如图8所示。随着腐蚀时间的增加,各阶段T_2光谱曲线的峰值点呈增大趋势,曲线所围成的面积也逐渐变大,且第2个峰的面积随腐蚀的延续,密度增大显著,孔隙率也由此增大。这是因为试样中的矿物成分与酸性溶液中的H^+离子发生反应,进而导致新的微孔隙产生并促进形成更大的孔。此外,使用氮吸附法[65]、气流法[66]也可测量岩石孔隙度、孔喉几何形状、曲折度和孔隙连通性。

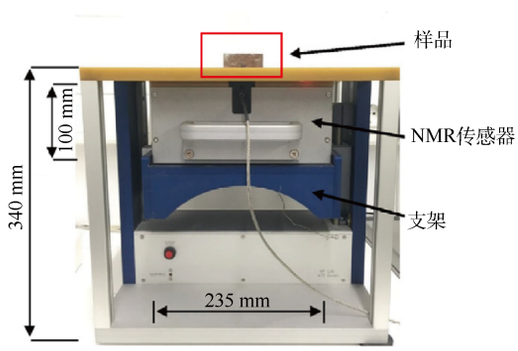


图7 实验室设置中的核磁共振(NMR)传感器[63]

3.4 导热性

岩石的导热性主要随岩石类型、矿物成分、孔隙率、含水量和结晶程度而变化。通常孔隙率越高意味着颗粒之间热阻越大。

瞬时测量热参数方法包括热丝法[67]和闪光法。

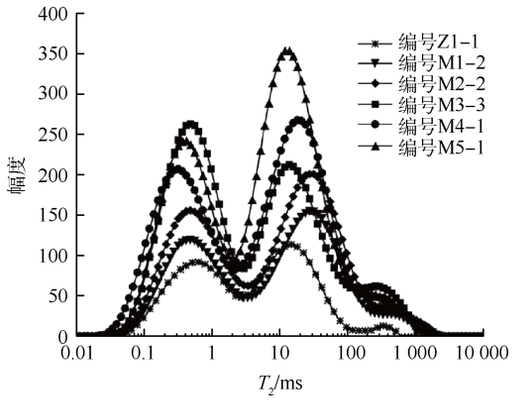


图 8　腐蚀后灰岩试样的 T_2 光谱分布[64]

热丝法是通过对电线施加恒定的电流,以线状热源加热样品。闪光法采用脉冲式面热源对样品进行加热,可以检测样品的热扩散系数、蓄热系数和热导率。采用红外热成像技术不仅可以表征样品的热参数,还可以表征样品中盐分的成分和浓度[16]以及是否存在孔隙和缺陷[68]。

3.5　力学性能检测

石质文物检测力学强度的钻进阻力仪是一种用于测试岩石和混凝土等材料力学性能的设备。通过测量钻进过程中遇到的阻力和扭矩等参数,可以评估材料的硬度、强度和耐磨性等指标,进而对石质文物的保护和修复工作提供指导。在石质文物检测中,钻进阻力仪通常用于岩石类型识别、岩石强度评估 、表面损伤检测等方面。此外还可使用硬度计、回弹强度仪器、单轴压缩试验、三轴压缩试验和直剪试验等。这些方法可以模拟不同条件下的岩石力学行为,并测量岩石在各种应力作用下的应力、应变等力学性质。通过改变加载条件,如压力大小和加载速率等,可以进一步研究岩石的抗压强度、抗剪强度、弹性模量、变形特性以及破坏机制等关键参数[18-26]。这些方法广泛应用于现场试验和室内试验,为石质文物的保护和修复工作提供了重要的参考依据。

3.6　岩石介质超声波技术

岩石介质超声波技术是一种无损探测技术,基于声波在不同介质中传播的速度不同,岩石波速可作为岩石细观结构的宏观表征,对试样的内部组成和损伤情况进行分析[69]。孙进忠等[70]从理论上研究了利用超声透射波和瑞利波检测石质文物风化程度,并分别应用这 2 种方法对浙江义乌古月桥桥身条石、故宫汉白玉栏杆以及北京西黄寺抱鼓石的风化程度进行检测,证明了超声波在检测石质文物风化程度的可行性。

3.7　声发射监测

当岩石发生断裂时,产生的应变能会以弹性波形式释放出来,引起声发射现象。声发射信号中包含了岩石内部破坏过程的许多信息[71-72],与岩石内部裂纹的发育、扩展、汇合和贯通可以建立很好的对应关系[73]。郭清露等[74]用 4 个声发射探头对经过不同温度热破坏大理石岩样进行了三维空间定位,大理岩热损伤破坏模式及声发射定位结果显示不同温度岩样的破裂模式不同(图 9)。其中红色点为发声定位的定位点,即岩样内部损伤和有裂隙的部位,蓝色曲线是根据定位点丛集区域计算得出宏观裂纹破坏出现的位置。在 200 ℃以内,岩样的破坏主要受张拉裂纹的影响,引起的破裂面与轴向应力平行,表现为劈裂破坏模式;随着温度升高,岩石结构、微裂纹发育和矿物组成逐渐发生变化;当温度高于某一临界值时,矿物发生相变,颗粒间的黏结作用变小,对岩石材料造成劣化作用。可以看出,不同温度岩样的破裂模式不同,声发射定位结果较好地反映了岩样的破裂模式由单一劈裂破坏模式到多劈裂面破坏模式。

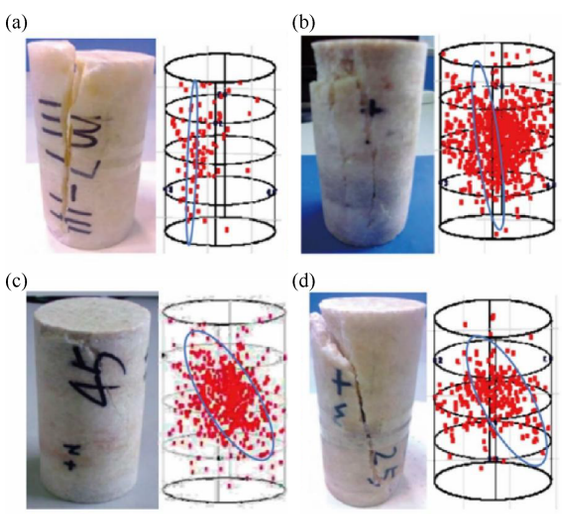


图 9　大理岩热损伤破坏模式及声发射定位结果[74]
(a)25 ℃脆性劈裂破坏;(b)200 ℃劈裂破坏;
(c)400 ℃剪切破坏;(d)600 ℃单剪破坏模式

3.8　数据模型

通过对实验室老化所对应的物理化学性能进行记录统计和分析,研究人员可以建立模糊模型,用来计算风化程度。如应用在确定一些伊朗纪念碑石的风化程度时,将模糊模型预测的风化程度与渐进破坏指数估计的自然条件下纪念碑的风化证

据进行比较,表明模糊模型可以用于量化古迹的风化程度[13]。Meng等[75]提出了一种基于太赫兹波技术、支持向量机的机器学习模型的云冈石窟空洞化无损检测新方法。通过对5种不同石材厚度的挖空劣化程度的预测结果表明,该方法具有良好的预测性能,且均方误差值很低。因此,该方法可以作为一种有效的无损检测技术,在文物分析中具有实际应用价值,在石质类文物的隐蔽缺陷检测中具有广阔的应用前景。Hatir等[76]研究开发了基于深度学习和人工神经网络的识别模型,以消除老化识别中可能出现的人为错误。

除了以上几种测量方法外,电阻率作为岩石的基本物理参数,可以反映岩石的导电性能。外部压力对岩石导电性的影响主要源于岩石受压破裂、裂隙受压闭合等裂隙的变化[77],因此通过电阻率能够有效反映岩石的破坏状态[78-79]。此外还可以利用反射光谱对岩石在化学风化过程中改变分解为风化产物的吸收特征进行表征,得到相对风化程度图与剥落和裂纹的图谱。

4 总结与展望

为了模拟石质文物在长时间内的自然老化过程,很多研究人员采用了人工老化试验来加速其老化过程。这种方法可以缩短实验周期,提高研究效率和准确性,但是也存在着一些问题。

首先,人工老化试验无法完全模拟自然环境下的老化过程。自然环境中,石质文物受到天气、温度、湿度和微生物等多种因素的影响,而人工老化只能模拟其中的一部分因素,难以完全还原自然环境。因此,人工老化实验中得到的结果可能会与实际情况有所偏差。一些学者对文物人工老化实验提出了评价和改进建议,主要集中在加速老化方法的适用性、实验条件的不确定性、文物多样性的考虑以及实验结果的可靠性等方面[80-81]。同时,研究者也提出了一些替代方法,如自然暴露试验和实验室模拟试验等,以更真实地模拟和预测石质文物在自然环境下的老化过程[82-83]。

其次,对于人工老化实验方法的可靠性,其实验结果是否具有可重复性和可验证性是关键。一些学者指出,不同实验室之间的人工老化实验结果可能存在差异,甚至同一个实验室的不同实验也可能得到不同的结果,有时实验室结果应用在文物上时效果并不如意[84]。因此,需要对人工老化实验的实验条件和结果进行严格的验证和评估,确保其可靠性和准确性。此外,还需要考虑人工老化实验方法的适用性和局限性。石质文物具有多样性,不同材料、不同地区、不同时间的文物都有不同的老化特征和速度。因此,需要针对不同类型的文物制定不同的老化模型和方法,以便更准确地评估和预测文物的老化特征和速度。

最后,关于石质文物人工老化实验的研究还需要进一步深入。虽然已经有很多相关研究,但仍然存在许多未知的因素和变量,需要进一步探索和研究。同时,对于人工老化实验得出的结论,需要进行多方面的验证和确认。在研究内容上,国内外有关石材以及石质文物老化研究都很丰富。在采用的老化试验类型上,盐对石材的风化占主要位置,其次为冻融,这也反映了可溶盐对石材的腐蚀是世界公认的原因,而生物风化如地衣、苔藓对石材的影响研究内容较少。在研究岩石种类上,国外由于长久形成的石构建体系,对碳酸盐如灰岩、大理石研究较多,而国内石质文物研究主要针对以建造石窟的砂岩和建造古建的大理石上。在中国的实际情况中,由于大多数石建筑采用了砂浆或灰浆,这一点在老化试验中往往被忽略,而砂浆或灰浆的化学成分和物理特性对石材的老化进程有显著影响[85-86]。如砂浆中的盐分和其他化学物质可能会加速石材的风化和侵蚀,灰浆的物理性质如吸水率和透气性也会影响石材的热膨胀和冻融循环,从而加速其老化[7]。因此,在未来的研究中,考虑砂浆和灰浆对石材老化的影响,特别是在中国这样一个历史悠久、建筑多样的国家,将是非常重要的。

展望未来,学者需要继续探索石质文物的自然老化过程,并寻找更加准确的模拟方法。同时,可以借鉴其他领域的研究经验,开发新的测试技术和仪器,提高实验的精度和可靠性。总之,石质文物人工老化实验是一种有前景的研究方法,但需要在实践中不断完善和改进,以提高其可信度和适用性。

参 考 文 献

[1] MACAULAY G C, HERODOTUS. The history of Herodotus (Volume 1)[M]. London: MacMillan and Co,1890.

[2] HEMEDA S. Sustainability problems of the Giza pyramids[J]. Heritage Science,2020(8):8.

[3] HAYNIEF H. Deterioration of marble[J]. Building Material,1988,1:241-254.

[4] WARSCHEID T,BRAAMS J. Biodeterioration of stone: a review [J]. International Biodeterioration & Biodegradation,2000,46(4):343-368.
[5] PŘIKRYL R. The natural stone industry in the Czech Republic[J]. ROC Máquina,2004(53):32-35.
[6] GROSSI C M, BRIMBLECOMBE P. Effect of long-term changes in air pollution and climate on the decay and blackening of European stone buildings [J]. Geological Society, London, Special Publications, 2007, 271:117-130.
[7] NOGUEIRA R, PINTO A P, GOMES A. Artificial ageing by salt crystallization: test protocol and salt distribution patterns in lime-based rendering mortars[J]. Journal of Cultural Heritage,2020,45:180-192.
[8] 崔鑫,王瑞芳,刘盼盼,等.八硼酸钠抑制砂石质文物硫酸盐结晶研究[J].文物保护与考古科学,2022,34(3):78-84.
[9] 张虎元,杨盛清,孙博,等.石质文物盐害类型与蒸发速率的关系研究[J].岩石力学与工程学报,2021,40(增刊2):3284-3294.
[10] 吴海涛.承德避暑山庄露天石质文物病变机理研究[D].西安:西北大学,2007:32-45.
[11] 马易敏.不可移动石质文物污染物清洗技术和可溶盐破坏机理研究[D].杭州:浙江大学,2014:26-45.
[12] ÇELIK M Y, İBRAHIMOGLU A. Characterization of travertine stones from Turkey and assessment of their durability to salt crystallization[J]. Journal of Building Engineering,2021,43:102592.
[13] HEIDARI M, TORABI-KAVEH M, MOHSENI H. Assessment of the effects of freeze-thaw and salt crystallization ageing tests on Anahita Temple Stone, Kangavar, West of Iran[J]. Geotechnical and Geological Engineering,2017,35(1):121-136.
[14] SANMARTÍN P, CAPPITELLI F. Evaluation of accelerated ageing tests for metallic and non-metallic graffiti paints applied to stone[J]. Coatings, 2017, 7(11):180.
[15] FIORETTI G, MAZZOLENI P, ACQUAFREDDA P, et al. On the technical properties of the Carovigno stone from Apulia (Italy): physical characterization and decay effects by means of experimental ageing tests [J]. Environmental Earth Sciences,2018,77:17.
[16] THOMACHOT-SCHNEIDER C, VÁZQUEZ P, GOMMEAUX M, et al. Thermal response of building stones contaminated with salts [J]. Construction and Building Materials,2019,226:331-344.
[17] RUEDRICH J, KIRCHNER D, SIEGESMUND S. Physical weathering of building stones induced by freeze-thaw action: a laboratory long-term study [J]. Environmental Earth Sciences,2010,63(7/8):1573-1586.
[18] 李宏岩.低温下砂岩动态力学特性的试验研究[J].中国测试,2022,48(6):148-152.
[19] 唐楠楠.腐蚀及冻融作用下岩体能量损伤演化特性研究[D].阜新:辽宁工程技术大学,2022:25-44.
[20] 印宇澄,陈有亮,孟祥瑞.砂岩与花岗岩在冻融循环和化学腐蚀下力学性能及断裂韧度变化的对比[J].水资源与水工程学报,2019,30(4):217-224.
[21] 王伟,龚传根,朱鹏辉,等.大理岩干湿循环力学特性试验研究[J].水利学报,2017,48(10):1175-1184.
[22] 聂鹏.冻融损伤对砂岩力学特性影响的试验研究[D].武汉:武汉大学,2020:50-63.
[23] 唐明明,王芝银,孙毅力,等.低温条件下花岗岩力学特性试验研究[J].岩石力学与工程学报,2010,29(4):787-794.
[24] 李春,胡耀青,张纯旺,等.不同温度循环冷却作用后花岗岩巴西劈裂特征及其物理力学特性演化规律研究[J].岩石力学与工程学报,2020,39(9):1797-1807.
[25] 刘华,牛富俊,徐志英,等.循环冻融条件下安山岩和花岗岩的物理力学特性试验研究[J].冰川冻土,2011,33(3):557-563.
[26] 蒋立浩,陈有亮,刘明亮.高低温冻融循环条件下花岗岩力学性能试验研究[J].岩土力学,2011,32(增刊2):319-323.
[27] MARTINEZ J. Non-linear decay of building stones during freeze-thaw weathering processes[J]. Construction and Building Materials,2013,38:443-454.
[28] BRIMBLECOMBE P. Millennium-long damage to building materials in London[J]. Science of The Total Environment,2009,407(4):1354-1361.
[29] HUI Z, SHI M, WEI S, et al. Damage or protection? The role of smoked crust on sandstones from Yungang Grottoes[J]. Journal of Archaeological Science,2013,40(2):935-942.
[30] VAZQUEZ P, CARRIZO L, THOMACHOT-SCHNEIDER C, et al. Influence of surface finish and composition on the deterioration of building stones exposed to acid atmospheres [J]. Construction and Building Materials,2016,106:392-403.
[31] 曹潇潇.酸性环境下冻融砂岩的力学特性及损伤机理研究[D].徐州:中国矿业大学,2023:42-57.
[32] 霍润科,王龙飞,李曙光,等.受酸腐蚀砂岩的损伤特性和分析模型[J].土木与环境工程学报(中英文),2022,44(1):1-9.
[33] 王苏然,陈有亮,周倩,等.酸性溶液化学腐蚀作用下花岗岩单轴压缩力学性能试验[J].地质学刊,2018,42(4):686-693.

[34] 苗子臻,李曙光,霍润科,等.受酸腐蚀砂岩力学特性及其统计损伤本构模型[J].铁道学报,2023,45(1):141-149.
[35]王娇.有机硅材料在石质文物防风化保护中的应用[J].陇东学院报,2020,31(2):46-50.
[36] CAMUFFO D, DEL MONTE M, SABBIONI C. Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1983, 19: 351-359.
[37] ÇETINTAŞ S, AKBOĞA Z. Investigation of resistance to ageing by SO_2 on some building stone [J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120341.
[38] CHAKI S, TAKARLI M, AGBODJAN W P. Influence of thermal damage on physical properties of a granite rock: porosity, permeability and ultrasonic wave evolutions [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7): 1456-1461.
[39] 赵亚永,魏凯,周佳庆,等.三类岩石热损伤力学特性的试验研究与细观力学分析[J].岩石力学与工程学报,2017,36(1):142-151.
[40] 刘辉.循环热冲击作用下干热岩力学特性及损伤机理研究[D].徐州:中国矿业大学,2023:51-58.
[41] 方荣,朱珍德,张勇,等.高温和循环高温作用后大理岩力学性能试验研究与比较[C]//中国岩石力学与工程学会岩石动力学专业委员会.第九届全国岩石动力学学术会议论文集.北京:科学出版社,2005:139-143.
[42] 武磊.高温后大理岩物理力学特性试验研究[D].北京:北京交通大学,2021:85-132.
[43] 吴琦,蒙世仟,蒋买勇,等.热循环作用下大理岩力学特性试验研究[J].中国农村水利水电,2020(6):148-153.
[44] 舒慧.TiO_2改性溶胶材料对石质文物的保护研究[D].昆明:云南大学,2021:44-59.
[45] LIU Q, ZHU Z, ZHANG J, et al. Application of TiO_2 photocatalyst to the stone conservation [J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(suppl.8): 51-54.
[46] GÉRAUD Y, MAZEROLLE F, RAYNAUD S. Comparison between connected and overall porosity of thermally stressed granites [J]. Journal of Structural Geology, 1992, 14(8): 981-990.
[47] JANSEN D P, CARLSON S R, YOUNG R P, et al. Ultrasonic imaging and acoustic emission monitoring of thermally induced microcracks in Lac du Bonnet Granite [J]. Journal of Geophysical Research (Solid Earth), 1993, 98(B12): 22231-22243.
[48] GLOVER P, BAUD P, DAROT M, et al. α/β phase transition in quartz monitored using acoustic emissions [J]. Geophysical Journal International, 1995, 120: 775-782.
[49] PAPADAKIS E P. Ultrasonic attenuation caused by scattering in polycrystalline metals[J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1965, 37(4): 711-717.
[50] KIM H M, NOH Y J, YU J, et al. Silica aerogel/polyvinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution [J]. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2015, 75: 39-45.
[51] 张金风.石质文物病害机理研究[J].文物保护与考古科学,2008(2):60-67.
[52] BRIMBLECOMBE P, LEFÈVRE R A. Weathering of materials at Notre-Dame from changes in air pollution and climate in Paris, 1325-2090[J]. Journal of Cultural Heritage, 2021, 50: 88-94.
[53] GIBEAUX S, VAZQUEZ P, KOCK T, et al. Weathering assessment under X-ray tomography of building stones exposed to acid atmospheres at current pollution rate[J]. Construction and Building Materials, 2018, 168: 187-198.
[54] CABELLO-BRIONES C, VILES H. An assessment of the role of an open shelter in reducing soiling and microbial growth on the archaeological site of the Bishop's Palace, Witney, England[J]. Conservation and Management of Archaeological Sites, 2018, 20(1): 2-17.
[55] HEIDARI M, CHASTRE C, TORABI-KAVEH M, et al. Application of fuzzy inference system for determining weathering degree of some monument stones in Iran[J]. Journal of Cultural Heritage, 2017, 25: 41-55.
[56] SOUSA L, BARABASCH J, STEIN K J, et al. Characterization and quality assessment of granitic building stone deposits: a case study of two different Portuguese granites [J]. Engineering Geology, 2017, 221: 29-40.
[57] STÜCK H L, PLATZ T, MÜLLER A, et al. Natural stones of the Saale-Unstrut Region (Germany): petrography and weathering phenomena [J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(8): 1-29.
[58] COLAS E, MERTZ J D, THOMACHOT-SCHNEIDER C, et al. Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones [J]. Applied Clay Science, 2011, 52(3): 245-252.
[59] TUGRUL A. The effect of weathering on pore geometry and compressive strength of selected rock types from Turkey[J]. Engineering Geology, 2004, 75(3): 215-227.
[60] FRANZONI E, SASSONI E. Correlation between microstructural characteristics and weight loss of natural stones exposed to simulated acid rain[J]. Science of the

Total Environment,2011,(412/413):278-285.
[61] GERMINARIO L, SIEGESMUND S, MARITAN L, et al. Petrophysical and mechanical properties of Euganean trachyte and implications for dimension stone decay and durability performance [J]. Environmental Earth Sciences,2017,76:1-21.
[62] MAHMUTOĞLU Y. Prediction of weathering by thermal degradation of a coarse-grained marble using ultrasonic pulse velocity [J]. Environmental Earth Sciences,2017,76:1-20.
[63] KEINE S, HOLTHAUSEN R S, RAUPACH M. Single-sided NMR as a non-destructive method for quality evaluation of hydrophobic treatments on natural stones [J]. Journal of Cultural Heritage,2019,36:128-134.
[64] 张站群,蔚立元,李光雷,等.化学腐蚀后灰岩动态拉伸力学特性试验研究[J].岩土工程学报,2020,42(6):1151-1158.
[65] 田英姿,陈克复.用压汞法和氮吸附法测定孔径分布及比表面积[J].中国造纸,2004(4):23-25.
[66] US-ASTM. Standard test method for permeability of rocks by flowing air: ASTM D4525-13e1 [S]. West Conshohocken:ASTM International,2013.
[67] 郁浩然.用瞬变热丝仪测量液体导热系数[J].北京石油化工学院学报,1993(1):29-36.
[68] ZHANG J, YANG X, CHEN B, et al. Study of the freeze-thaw weathering's influence on thermal properties of stone artifacts[J]. Atmosphere,2023,14(4):666.
[69] MOLINA E, CULTRONE G, SEBASTIÁN E J, et al. Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated aging tests [J]. Journal of Geophysics and Engineering,2013,10:035003.
[70] 孙进忠,陈祥,袁加贝,等.石质文物风化程度超声波检测方法探讨[J].科技导报,2006(8):19-24.
[71] MOGI K. Study of elastic shocks caused by the fracture of heterogeneous materials and its relations to earthquake phenomena [J]. Bulletin of the Earthquake Research Institute,1962,40:125-173.
[72] YANG S Q, JING H W. Strength failure and crack coalescence behavior of brittle sandstone samples containing a single fissure under uniaxial compression [J]. International Journal of Fracture,2011,168:227-250.
[73] 李术才,许新骥,刘征宇,等.单轴压缩条件下砂岩破坏全过程电阻率与声发射响应特征及损伤演化[J].岩石力学与工程学报,2014,33(1):14-23.
[74] 郭清露,荣冠,姚孟迪,等.大理岩热损伤声发射力学特性试验研究[J].岩石力学与工程学报,2015,34(12):2388-2400.
[75] MENG T H, HUANG R, LU Y H, et al. Highly sensitive terahertz non-destructive testing technology for stone relics deterioration prediction using SVM-based machine learning models [J]. Heritage Science, 2021, 9(1):1-9.
[76] HATIR M E, BARSTUĞAN M, İNCE İ. Deep learning-based weathering type recognition in historical stone monuments [J]. Journal of Cultural Heritage, 2020, 45:193-203.
[77] 王俊璇,赵明阶,苏初明.岩石在受载条件下电阻率变化特征研究综述[J].重庆交通大学学报(自然科学版),2011,30(3):419-423+464.
[78] 陈耕野,田军,姚广仁.岩石应力的电学效应及其断裂演化规律[J].岩石力学与工程学报,2005(11):1832-1840.
[79] 郝锦绮,冯锐,周建国,等.岩石破裂过程中电阻率变化机理的探讨[J].地球物理学报,2002(3):426-434+450.
[80] 徐凤玲,魏然振.人工加速老化试验中常见问题分析[J].化学建材,2008(1):20-21.
[81] FEDOR G R.自然老化试验和荧光紫外曝晒试验的对比:UVA-340灯管曝晒试验结果[J].上海涂料,2018,56(6):37-43.
[82] 黄林清,胡宗伟,李继,等.成都地区自然气候暴露试验与人工加速老化试验的相关性研究[J].绿色环保建材,2020(11):32-33.
[83] 鄂忠敏.关于人工加速老化试验与自然暴露试验[J].涂层与防护,2019,40(5):58-60.
[84] SENA DA FONSECA B, FERREIRA PINTO A P, PIÇARRA S, et al. Artificial aging route for assessing the potential efficacy of consolidation treatments applied to porous carbonate stones [J]. Materials & Design, 2017,120:10-21.
[85] KOTLYAR V, PISHCHULINA V, BESKOPYLNY A, et al. Estimation of the age of architectural heritage objects by microstructural changes of Calcite in Lime Mortars of Ancient Brickwork and Masonry[J]. Buildings, 2021, 11(6):240.
[86] 徐树强,马清林.文物建筑修复用天然水硬性石灰基砂浆的研究进展[J].石窟与土遗址保护研究,2022,1(2):81-92.

(责任编辑:兰丽丽)