

文章编号:1005-1538(2017)01-0098-10

· 论 坛 ·

海洋条件下的水下文物埋藏环境概述

金 涛^{1,2}

(1. 宁波市文物考古研究所,浙江宁波 315010; 2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要: 出水文物原本埋藏于水下环境,多种破坏因素协同作用,导致病害严重。在对其进行保护修复处理前,需要全面了解文物埋藏历程及病害机理。文物的腐蚀破坏是其与周围环境相互作用的结果。本研究从海水、海洋生物和底质等三大方面探究海洋条件下的水下埋藏环境,并就中国水下考古常见的出水文物类型如陶瓷器、石质、金属质及木质文物的病害类型及原因作简要阐述。

关键词: 海洋;水下;埋藏环境;病害

中图分类号: K854.3;K875.3;K878.4 **文献标识码:** A

0 引 言

中国拥有 1.8 万多公里的绵长海岸线,近 300 万平方公里的辽阔海疆和 30 万平方公里的内水水域^[1],其中蕴含着种类多样、数量巨大的水下文化遗产。广义上讲,“水下文化遗产”是指人类在水域环境中从事各种生产、生活活动而形成的所有物质文化遗存^[2];《保护水下文化遗产公约》将“水下文化遗产”定义为“至少 100 年来,周期性地或连续地,部分或全部位于水下的具有文化、历史或考古价值的所有人类生存的遗迹”^[3]。

水下文化遗产是人类文化遗产的重要组成部分,是人类历史的一个重要侧面。目前最常见、研究最深入的是沉船遗址。据估计,全世界范围内,除已探明的之外,海底散落的未被发现的沉船数量达三百万艘之多^[4]。这些数量庞大的沉船遗址

是重构古代航海技术史、物质生产史、贸易交流史的重要研究对象。随着水下考古工作的逐渐开展,我国陆续发掘了广东阳江“南海 I 号”南宋沉船、福建平潭“碗礁 I 号”清代沉船、海南西沙群岛“华光礁 I 号”南宋沉船、广东汕头“南澳 I 号”明代沉船、宁波象山“小白礁 I 号”清代沉船等沉船遗址(表 1)。发掘出水的文物主要为陶瓷器、石质文物、金属质文物和木质船体。出水文物原本埋藏于水下环境,多种破坏因素协同作用,导致病害严重。文物发掘出水后,由于所处环境的剧变,之前的平衡状态被打破,劣变过程得以继续进行甚至加速发生。因此,出水文物的保护刻不容缓。在对其进行保护修复处理前,不仅需通过各种检测分析手段明确认识文物的材质构成、制作工艺、腐蚀产物和保存状态,还要全面了解文物埋藏历程及病害机理。

表 1 我国目前主要水下沉船考古发掘项目分布情况

Table 1 Distribution of the key shipwreck sites undergo excavation projects in China

序号	项目	发掘时间	时代	地点
1	南海 I 号	1987—至今	南宋	广东阳江
2	绥中三道岗沉船	1992—1997	元代	辽宁绥中
3	中山舰	1997	近代	湖北武汉
4	华光礁 I 号	1998—2008	南宋	海南西沙
5	碗礁 I 号	2005	清代	福建平潭

收稿日期:2015-11-12;修回日期:2016-12-13

作者简介:金 涛(1983—),男,2008 年硕士毕业于北京大学考古文博学院,研究方向为水下考古及出水文物保护,E-mail: taojinpu@gmail.com

(续表 1)

序号	项目	发掘时间	时代	地点
6	大练岛 I 号	2006—2007	元代	福建平潭
7	南澳 I 号	2007—2012	明代	广东汕头
8	小白礁 I 号	2008—2014	清代	浙江宁波

1 海洋条件下的水下埋藏环境

地球表面大多为水体所覆盖,包括江河、溪流、湖泊、池塘、水库、冰川、积雪及海洋等多种水体类型,其中以海洋为主,约占地表总面积的 71%^[5]。与江河湖泊等内陆淡水环境相比,海洋盐水环境中所埋藏的水下文化遗产数量极为庞大,其中多数为沉船遗址,也是目前水下考古工作的重要对象;海水环境水况复杂、盐度高、生物多样等特点对水下文化遗产的腐蚀破坏作用也较为严重。因此,水下文化遗产在海洋环境下的腐蚀机理和进程是目前研究的重点。

一旦船只或文物沉入海底,新的海洋环境即发生物理、化学及生物作用,如水分在孔隙的填充、腐蚀、霉菌和藻类的滋生、钙质沉积、泥沙侵蚀、水解等^[6](图 1)。文物的腐蚀破坏是文物与周围环境相



图 1 宁波象山“小白礁 I 号”清代沉船遗址局部俯瞰图
Fig.1 Aerial view of part of Xiaobaijiao I shipwreck

互作用的结果,这些破坏作用多发生在文物与周围环境的界面处,因此与文物直接接触的微环境对文物的保存情况具有重大的影响。只有与周围介质或埋藏环境达到物理和化学平衡时,文物劣变速度减慢,最终得以保存^[7]。对于水下文化遗产来说,其埋藏类型多为液—固界面作用类型。大体上,可从海水、海洋生物和底质等三大方面探究海洋条件下的水下埋藏环境^[8]。

1.1 海水

海水是一个非常复杂的化学体系,表现在以下几个方面:

1) 成分复杂。地球上 100 多种常见元素,其中有 70 多种能够在海水成分中检测出来^[9]。海水中的成分可划分为五类^[10]:(1)主要成分,也称常量元素,指海水中浓度大于 $1 \times 10^{-6} \text{ mg/kg}$ 的成分,包括 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- (CO_3^{2-})、 Br^- 、 F^- 及 H_3BO_3 ^[11](表 2)。这些成分在海水中含量大,占海水盐分的 99.9%,且各成分的浓度比例近似恒定,这种关系被称为 Marcet - Dittmar 恒比规律^[5]。(2)溶解于海水的气体成分,如氧、二氧化碳、氮及惰性气体等。(3)营养元素,包括 N、P 及 Si 等,对海洋生物活动具有重要意义,其含量常受海洋生物活动的影响。(4)微量元素,指除常量元素、营养元素等之外的其余元素。其含量很低,但广泛地参加海洋的生物化学循环和地球化学循环。(5)海水中的有机物质,如氨基酸、腐殖质、叶绿素等。

表 2 海水的化学成分^[12]
Table 2 Chemical composition of seawater (%)

成分	纯水	盐分						痕量元素
		Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	
质量分数	96.50	1.92	1.07	0.27	0.13	0.04	0.04	0.03

2) 组分存在形式多样。海水主要组成物质的存在形式包括离子、离子对、络合物、胶体、悬浮颗粒及气泡等^[13]。

3) 化学作用复杂。海水中存在酸碱作用、沉淀溶解作用、氧化还原作用、络合作用及液气、液固、气固等界面作用等^[14]。

海水作为海洋环境的主要组成要素,具有很强

的反应活性,其各项理化参数如化学组成、温度、盐度、pH 值、溶解氧含量及氧化还原电位(Eh)等均影响着水下文物的保存。海水中含有大量的盐分,导致水下文物普遍处于饱水、盐富集状态;文物出水后水分的快速流失以及盐类的结晶潮解循环可能会导致严重的应力破坏,因此出水文物常需进行脱水、脱盐处理;海水高电导率及富含的氯离子会促进金属

质文物的腐蚀,盐度越高,金属腐蚀速度越快^[15]。出水后在氧气的共同作用下形成大量有害锈蚀物,会极大加速金属质文物的腐蚀损毁。当海水中有悬浮物时,磨蚀和腐蚀交互作用,会加速金属的腐蚀。岩石在海水中所受到的化学溶蚀作用速度比淡水中快3~4倍^[16]。温度影响文物的腐蚀速度,一般来说温度越高文物劣变越快。海水的pH值及Eh值会对金属的腐蚀进程及产物产生影响。海水pH值一般在7.5~8.2^[10],呈弱碱性,对水下文物的保存较为有利。Eh与pH值和溶解氧含量有关。溶解氧浓度增加,金属腐蚀反应速度迅速增加。除化学作用外,海流、潮汐、海浪等水体运动会对水下文物造成物理破坏。此外,海水的溶解性、透光性、流动性、浮力及缓冲性能等特性具有重要的生态学意义,会对海洋生物特别是微生物的生长分布产生影响^[17],从而间接影响水下文物的保存。例如,海水中的硅是硅藻等海洋浮游生物生长必须的营养成分;海水温度与海洋生物的地理分布密切相关;海流直接关系着海洋生物群的散播和维持。

1.2 海洋生物

海洋中生活着形形色色的生物,已知的海洋生物大约有20多万种,根据其生活方式可分为浮游生物、游泳生物和底栖生物^[17]。其中,底栖生物由于生活在海洋基底表面或沉积物中,以水下遗址及文物为栖息地或营养源,其生命活动会直接导致水下文物结构破坏及本体损坏。根据底栖生物和底质的关系,可分为底表、底内和底游三种生活类型^[17]。

底表生活型包括在底质上固着、附着和底表移动等生态类群^[17]。其中,海洋污损生物,即生长在海中船体和其他人为设施表面的动物、植物和微生物的总称^[18],对水下文物的影响较为显著;其以固着生物为主体,种类繁多,包括细菌、附着硅藻和许多大型的藻类以及自原生物至脊椎动物的多种门类;我国海域目前已记录2000多种^[17],其中最常见且危害性最大的有藤壶、牡蛎、贻贝和盘管虫等。藤壶、牡蛎、贻贝等在文物表面一旦固着,就终生不离开;藤壶属节肢动物门甲壳纲中的蔓足亚纲,在生长过程中不断分泌石灰质,形成坚硬的壁板^[18];牡蛎和贻贝属软体动物双壳类,种类多、分布广、生长快,能够以左壳或足丝牢固地附着在船体和文物表面^[18],因此常造成极大的破坏。污损生物的大量附着会造成文物的物理破坏,此外藤壶等附着在金属基体上容易发生点蚀^[19],同时污损生物本身会分泌酸性的腐蚀物质从而导致文物表面污损或本体侵

蚀。但是贝壳类生物的污损会减轻铁质文物的腐蚀,这是由于它降低了海水的流速,阻碍了氧的扩散,此外还会生成一种碳酸钙型的矿物质膜,而对于钝性金属则容易生成孔蚀^[19]。

底内生活型中的钻蚀生物,能通过机械或化学的方式钻蚀坚硬的岩石或木材等物体,然后生活在自己所钻蚀的管道中^[17]。海洋钻蚀生物包括海绵动物、环节动物的多毛类、软体动物的双壳类、节肢动物的甲壳类、苔藓动物和棘皮动物的一些种类,有些以被钻蚀对象为营养源,有些则作为生存居所^[5]。根据钻蚀物体的性质,可分为两类^[17]:1)钻木类,包括一些等足类甲壳动物(蛀木水虱和光背团水虱等)和双壳类软体动物(船蛆科等)^[10]。船蛆在世界范围内广泛分布,但蛀木水虱和光背团水虱局限在暖海^[17],是影响古船船体保存的主要破坏因素。暴露于海床之上的木船船体只需数年即能遭受严重破坏^[20]。2)凿石类,包括微小的藻类乃至较大型的海笋^[10]。它们分布极广,通常钻蚀比较松软的岩石,但某些软体动物和海胆甚至可以钻蚀坚硬的花岗岩^[17]。

此外,微生物的破坏作用也不容忽视。比如,霉菌对有机质文物的分解,硫酸盐还原菌对金属的腐蚀作用及在陶瓷器和木材表面形成黑色硫化物^[21-22]等。

1.3 底质

水下遗址及文物位于海洋底部,海底地貌对水下文物保存至关重要。在海洋底部覆盖着各种来源和性质不同的物质,通过物理、化学和生物的沉积作用构成海洋沉积物^[17]。海洋沉积物主要来源有陆源碎屑(如石英、长石、黏土矿物等,以砂、粉砂、泥等为主)、海洋生物骨骼(如珊瑚砾及其他石灰质生物残骸)及海水本身的化学和生物化学过程的产物^[16]。在沉船遗址形成初期的物理沉降过程,常受沉船性质、所处地点的地理地形因素和海床类型的影响。持续性的水流或剧烈的潮汐作用,可能导致冲刷(磨蚀)或淤积(沉积物或底质物质的堆积)。由于遗址所处位置不同,水下埋藏环境呈现多样化的特点。处于同一区域、同一水深情况的沉船遗址有可能遭受不同程度的破坏^[23],而处于不同地理区域的沉船遗址可能会面对类似的破坏作用。

我国目前水下考古工作主要在近岸浅海区域开展,海岸大体上可分为平原海岸(有河口三角洲海岸、淤泥质海岸和砂砾质海岸)、基岩海岸和生物海岸(有珊瑚礁海岸和红树林海岸)三大类^[24]。根据粒径大小可划分为砾石、砂、粉砂、泥或黏土^[16]。其

海底状况可分为三种基本类型:坚硬的石质、松散的砂质和致密的泥质,此外还存在这三者的混合过渡类型^[17]。若处岩石底,沉船遗址及文物不易被掩埋,由于直接暴露在外,遭受海流冲刷、化学腐蚀和生物侵蚀等多种破坏作用,保存状况往往不佳。例如山东胶南鸭岛明代沉船,位于胶南琅琊海域鸭岛南侧暗礁处,沉船船体已损失殆尽^[25]。若位于砂底或泥底,沉船在埋藏过程中逐渐沉降被底质掩埋,船体往往得以留存。比如广东阳江“南海 I 号”宋代沉船,位于广东阳江上下川岛附近海域,海底为淤泥底,且船体表面覆盖厚 1 ~ 1.5 m 的淤泥,因此船体保存较好,主甲板及以下部分相对完整,船舱内满载的大量陶瓷、金属、漆木和石质等文物也大部分保存完好^[26]。

海洋沉积物是固、液两相组成的非均匀体,通常具有腐蚀性,有可能形成沉积物—间隙水腐蚀电池^[19],对金属文物产生腐蚀。若沉积物颗粒大,如砾石、砂型,海水易渗透,电阻率低,腐蚀性强;反之如黏土类,结构致密,海水渗透较难,电阻率高,腐蚀性则弱。相对于陆地土壤,海底沉积物普遍含盐度高、电阻率低,对金属的腐蚀性强,因此水下发掘的金属文物的锈蚀程度往往高于陆地发掘出土。在海底沉积物中通常有厌氧的硫酸盐还原菌,可在缺氧的条件下生长繁殖,会加速铁质文物的腐蚀。在海洋生物和金属锈蚀物的参与下,海底沉积物可能会与周围文物紧密胶结形成大小不一的坚硬凝结物,这是水下埋藏的文物独有的现象。

此外,水下文物的具体埋藏条件对其保存也有非常重要的影响。文物被掩埋得越深,淤泥越厚,覆盖层会消除水流磨蚀的影响,隔离光照,氧含量也低,且温度保持稳定,另外海生蛀虫在此条件下无法存活,保存状况就越好。金属文物包裹于海洋生物或埋藏于沙砾底下时,可能处于无氧环境,腐蚀速率迅速降低,在所处环境达到平衡状态;若金属部分或全部暴露在海床表面,其腐蚀速度会大大增加。瓷器等如果被海泥完全覆盖,海洋污损生物无法存活,发掘出来后表面光亮如新;对于五彩瓷器,缺氧形成还原气氛,使彩料发生还原,会导致瓷器表面彩料变色。若暴露于海床之上,藤壶、珊瑚等会大量附着,从而增加出水文物保护的工作量和难度。

所处海域及深度不同,海水的各项理化参数及海洋生物的分布也有较大差别,具有纬度梯度、垂直梯度和水平梯度^[17]。例如深度对于溶解氧的影响^[5],在表层由于风浪的搅拌和垂直对流,处于饱

和状态;在深度不大的光合层(主要在 0 ~ 80 m 深度),既有来自大气的氧,又有植物光合作用产生的氧,因此溶解氧含量较高;在深水层(80 ~ 200 m 深度),光合作用减弱,需氧生物生命活动及有机物分解使溶解氧含量急剧降低;在极深海区,氧气消耗占主要地位,溶解氧含量很低,主要来自于冷水团的向下补充。在浅海区域,不同海域的环境条件差异巨大,且波动较大,海流裹挟海底泥沙对水下文物不断地冲刷和磨蚀容易导致物理损伤;而深海区域,各海域的差别不大,且环境相对恒定,利于水下文物的保存。在多数情况下,沉船及文物所处位置越深,由于水流缓慢、光照不足、氧气稀薄且温度很低,其保存状况越好。

总的来说,海洋条件下的水下埋藏环境是一个复杂的、动态的、多样的环境体系,主要由海水、海洋生物及底质等三大要素组成,三者相互影响,通过物理、化学、生物等方式协同作用于水下文物。

2 海洋水下埋藏环境对水下文物的影响

目前发现的水下文化遗产类型丰富,材质多样,包括陶瓷器、石质、金属质、象牙、骨器等无机质文物,木质、皮革、纺织品等有机质文物以及复合材质文物等。不同材质的文物,在水下埋藏过程中,因所处环境(包括微环境)不同,在文物—环境界面处发生各种破坏作用,由此产生不同类型的病害。下面就水下考古常见的出水文物类型如陶瓷器、石质、金属质及木质文物的病害类型及原因作简要阐述。

2.1 陶瓷器

在实际工作中,陶瓷器最为常见,数量也极为庞大。例如“碗礁 I 号”出水瓷器多达 17000 余件^[27],品种繁多,来源广泛,从较为原始的低温釉陶到精美的影青瓷、青花瓷均有发现。一般来讲,釉面光洁、胎体致密坚硬、烧结温度高的瓷器,保存状况相对低温烧造的陶器要好。

对于陶瓷器来讲,破碎和残缺是最常见的病害类型,其中大部分发生在船体倾覆过程中,水流的冲击、泥沙的堆积挤压也会造成类似破坏。

此外,出水陶瓷器表面常附着泥土、钙质、硅质覆盖物或藤壶等海生物残骸^[28],某些污损生物还会通过特殊的固着器官穿凿器体(图 2)。此类病害在处于底质之上,直接暴露于水体的器物中较为常见。水流冲刷、沉积物磨蚀及海生物附着会导致釉层的开裂、剥落。瓷器釉料发黑变色及釉上彩的脱落现象也较为常见。



图 2 出水瓷器表面附着海洋污损生物
Fig.2 Porcelain with marine fouling organisms

对于埋藏在沉积物之下的陶瓷器,沉积物的覆盖杜绝了水流造成的物理冲刷以及污损生物的生长。由于存在硫酸盐还原菌,它能够在缺氧条件下将硫酸盐还原成硫化物,使周围环境呈酸性,从而导致器物腐蚀和颜料变色。若周围存在木材及金属,常相互作用而形成厚重的凝结物(图 3)。另外,还可能在器物表面形成黑色的硫化物污垢。



图 3 广东阳江“南海 I 号”南宋沉船上的凝结物
Fig.3 Concretion from Nanhai I shipwreck

海水的侵蚀作用也不可忽视。大量的可溶盐进入器物内部,若被发掘出水后未经脱盐处理,盐分在空隙内部结晶,产生的压力可能会对胎体及釉层造成破坏^[29]。

2.2 石质文物

目前发现的石质文物主要有碇石、建筑石材及石雕等。其遭受的破坏作用受石材自身理化性质及周围环境的影响,主要有物理、化学及生物破坏等类型。

对于物理破坏,石材硬度越小,越易被水流及泥沙等磨蚀。石材作为多孔性物质,海水较易渗透至

空隙内部。因此,在发掘出水后,需经脱盐处理,以免盐结晶而产生破坏。

海水的高盐度会对石材造成腐蚀。其中的硫酸盐及氯化物会破坏石材的胶结物质,降低其强度,残留的矿物颗粒更易受到物理作用的影响而被剥蚀。碳酸岩在酸性条件下会发生溶蚀,其溶解性随着二氧化碳分压的增加而增加。温度越低,深度越深,溶解度越大。硫酸岩因其溶解性强而更易受到溶蚀破坏。硅酸岩溶解度不高,但会发生水解作用而产生破坏。

海洋污损生物和钻孔生物对石质文物的破坏作用比较显著。例如,石质文物表面多包裹各种各样的海洋生物、沉积物或硬结物,掩盖表面信息;海笋(又称穿石贝)、贻贝、蚌石蛤、石蛤和海胆等能穿凿各类石材^[10]。

2.3 金属质文物

出水金属文物主要可分为铁器、铜器及其他金、银、锡、铅等相关合金,其中铁器最易腐蚀劣变,保护处理难度也最大。出水金属文物表面往往覆盖有厚重的凝结物,影响文物外观,掩盖其表面信息^[30](图 4)。金属在水下环境中的腐蚀是一个涉及化学、物理、生物等多种因素的复杂电化学过程,受金属材



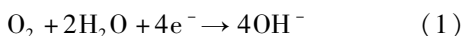
图 4 海南西沙“华光礁 I 号”宋代沉船出水的严重锈蚀并凝结的铁条

Fig.4 Serious concreted iron bars excavated from Huaguangjiao I shipwreck

质、水体成分、水文情况、温度、底质组成、海生物生长情况、与其他器物的位置关系及埋藏深度等多种因素的影响。上述因素相互作用、相互制约,以不同的方式影响着金属的腐蚀进程及产物。

金属及合金进入水下环境后,由于其表面层物理化学性质的微观不均匀性、相分布的不均匀性、表面应力应变的不均匀性以及界面处海水物理化学性质的微观不均匀性,导致金属—环境界面上电极电位分布的微观不均匀性,这就形成了无数腐蚀微电池^[31]。腐蚀类型包括均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、冲击腐蚀和电偶腐蚀等^[19]。

金属的海水腐蚀是以阴极氧去极化控制为主的腐蚀过程^[32],发生的阴极反应如式(1)所示。



因此海水中的含氧量是影响海水腐蚀性的重要因素。海洋表层水体由于大气溶解氧而呈氧饱和状态。氧在海水中的溶解度主要取决于海水的盐度和温度,随海水盐度增加或温度升高,氧的溶解度降低。

除溶解氧含量外,金属腐蚀速度还受氧扩散速度的控制。因此,洋流、潮汐、波浪等海水运动保证水体中的氧交换充分,使得阴极氧去极化腐蚀过程持续进行。此外,水流及夹带的泥沙对金属表面有冲刷作用;金属表面的腐蚀产物膜被冲刷掉,腐蚀速度急剧增加。

由于海水中溶解有大量的盐分,具有很高的电导率,因此腐蚀阴极和阳极之间的离子交换速度快;其中氯离子占总海水中可溶盐含量一半以上,可破坏金属表面的钝化膜从而增加腐蚀活性。一般来讲,盐度越高,金属腐蚀速率越快。

温度对腐蚀速度存在以下作用:从化学反应动力学角度来讲,温度升高,金属腐蚀速度加快;另一方面,温度升高,溶解氧含量则相应降低;此外,温度升高,会促进海生物的生长,从而导致器物表面碳酸盐保护层的形成,又会减缓腐蚀速度。

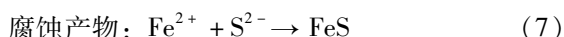
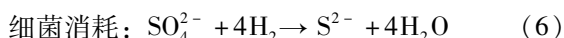
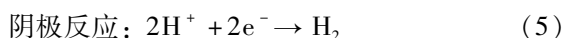
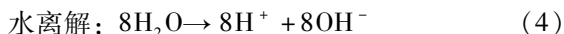
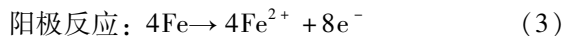
海生物在金属腐蚀过程中起的作用非常大。自养型生物通过光合作用释放氧气,使海水中含氧量增加。某些海生物的附着及表面凝结层的形成,起到了抵御机械磨蚀的作用。另一方面,凝结层的存在降低了器物与外界环境的物质交换速度,导致金属表面微环境的形成,从而改变金属的腐蚀进程。

在某些情况下,金属周围环境的氧含量降低到一定程度,比如喜氧型海生物生命活动消耗、金属为沉积物所覆盖或表面形成较厚的凝结层使得氧交换受阻等。随着 pH 值的下降,氧化还原电位(Eh)会

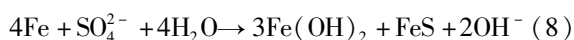
降低到析氢电位之下^[33],主要阴极反应会变成:



一般情况下,海水的 pH 值在 7.5 ~ 8.2 之间,若无催化剂的作用,反应速度非常缓慢。硫酸盐还原菌(SRB)能在缺氧条件下使得金属的腐蚀持续进行。以铁器为例,具体原理如下^[34]:



总反应



硫酸盐还原菌还能分泌氢化酶^[35],加速反应的进行;与此同时,反应生成的硫化氢使得环境的 pH 值降低,同样会促进腐蚀。硫酸盐还原菌的生长需要缺氧环境以及适宜的营养物质供给。因此,即使金属器物随船体埋藏在淤泥深处,但硫酸盐还原菌由于有充足的食物来源而大量生长,所以在无氧条件下腐蚀状况仍较严重。

在实际埋藏过程中,若不同的金属(比如铁器和铜器)相互接触,由于腐蚀电位不同,构成宏电池,会产生电偶腐蚀^[19]。电位较低的金属(如铁器,作为阳极)溶解速度增加,电位较高的金属(如铜器,作为阴极)溶解速度减小而受到保护。另外,当考古学家将埋藏于海底的金属文物扰动并发掘出水后,平衡、稳定的保存环境立刻发生改变,在水和氧气存在的情况下,金属文物中残存的大量可溶盐会迅速加剧文物的腐蚀。因此,需结合器物的具体埋藏条件和环境变化情况来研究其腐蚀历程。

2.4 木质文物

木材是古代船只制造的常见原材料,我国水下考古目前所发现的沉船遗址多为木船。此外,木材还常用于制作船上箱桌等生活用品、索具帆具等工具以及武器等。木质文物在水下埋藏过程中,木材细胞腔和毛细管等空隙均被水填充,呈饱水状态。即使经过长达数百年的埋藏,这些木质文物仍可能保有较好的外观状态。但是,由于长期的海水盐蚀和海洋生物的侵袭,原有木质成分发生降解流失,细胞壁组织分解断裂,导致结构破坏和强度降低。发掘出水后,木质文物暴露在空气环境中,容易发生理化性质的改变。若不及时采取适宜的保护处理措施,木材会急剧失水而导致收缩、开裂、翘曲甚至完全解体。

对于暴露在海水环境中的木材,除了水流、泥沙

等的物理侵蚀作用以外,船蛆及蛀木水虱等海洋钻孔生物的破坏作用尤为显著^[7](图5)。船蛆,亦称桩蛆、船蠹,属双壳类海生软体动物,约有160多种,我国沿海从南到北普遍都有,已发现30多种^[36]。船蛆的幼体营浮游生活,在海水中散布寻找适宜的基底(质),附着后钻入木材。船蛆钻入木材后生长很快,穿凿木材的深度可达20~30cm,有的可达1m,而且常常密集,大量的钻入破坏了木材结构,造成严重的破坏。更危险的是被船蛆毁坏的船体构件,从表面看来虽还完整,但其内部已经变成蜂窝状,在发掘或搬运时一不小心往往会发生断裂损毁。蛀木水虱,也称“吃木虫”,甲壳纲动物,已知有20余种,多数钻食木材^[37]。它们在木材表层穿凿,同船蛆内外夹攻,使木材很快坏损。



图5 被海洋钻孔生物严重侵蚀的宁波象山“小白礁 I 号”清代沉船船体构件

Fig.5 Xiaobaijiao I shipwreck's structural member seriously corroded by marine boring organisms

在水分、细菌、霉菌、真菌等的作用下,木材的化学组成及显微结构均发生了显著的变化。相对新鲜木材,饱水木材的半纤维素和纤维素纤维由于易被降解而导致成分显著下降,木质素的相对百分比含量则普遍增高。纤维素是细胞壁的主要组成部分,由于其被大量分解,细胞壁空隙增大、变薄甚至被破坏,水分大量填充细胞腔,含水量往往高达700%,有时可达1900%^[38]。木材的降解方式是由外向内,即外部纤维素和半纤维素先被腐蚀,细胞结构遭受破坏,致使水分进入,由此及里。根据木材芯质及含水量的不同,可大致分为三类保存状况^[39]:等级Ⅰ芯质极少或降解殆尽,含水率大于400%;等级Ⅱ含有少量芯质,含水率在185%~400%之间;等级Ⅲ芯质只少量被降解,含水率小于185%。

对于饱水古木,纤维饱和点理论并不适用^[40]。

无论是自由水还是结合水的移动,均会影响其稳定性。因此,饱水木质文物被发掘出水后,应喷水、塑料薄膜覆盖或者水浸泡,遮光避氧保存,并尽快运到专门的实验室进行保护处理。在具体操作时,首先需对饱水木质文物进行一系列的分析检测,了解其保存状况,然后采取相应的保护处理措施。

此外,古代木船常用的连接材料铁钉及运载的金属质货物的锈蚀,也对木质文物的保存具有重大影响^[41]。例如,我国目前海洋出水的“华光礁 I 号”、“小白礁 I 号”等沉船船体构件上均含有大量的硫铁化合物^[42-43]。硫铁化合物氧化生成硫酸会促进木材纤维的进一步降解,失水后盐分析出会对纤维产生应力破坏,还会引起船体保护常用材料聚乙二醇(PEG)的降解^[44]。因此,对于海洋出水的船体,后续保护中应采取有效措施对硫铁化合物进行脱除^[45]。

3 结 论

1) 我国拥有丰富的水下文化遗产。近年来,随着水下考古工作的开展,大量文物出水。出水文物原本埋藏于水下环境,多种破坏因素协同作用,导致病害严重,亟需进行保护处理。在进行出水文物保护修复处理前,需要全面了解文物埋藏历程及病害机理。

2) 海洋条件下的水下埋藏环境迥异于陆地埋藏环境,是一个复杂的、动态的、多样的环境体系,主要由海水、海洋生物及底质等三大要素组成,埋藏类型多为液—固界面作用类型。在长期的水下埋藏过程中,海水、海洋生物和底质等三者相互影响,通过物理、化学、生物等方式协同作用于水下文物。

3) 海洋条件下的水下埋藏环境具有高度的腐蚀性,因此海洋出水文物常遭受严重的破坏。海水的高盐度会加速水下文物的腐蚀,此外还容易造成出水文物的溶解—结晶破坏,因此海洋出水文物的保护常需进行脱盐处理。海洋污损生物大量滋生会覆盖文物表面,与金属锈蚀物和海底沉积物协同作用,会形成裹挟大量文物的坚硬凝结物,这是水下埋藏的文物独有的破坏现象。船蛆、蛀木水虱等海洋钻孔生物对木质文物具有很强的侵蚀作用,因此古代木质沉船船体常遭受严重破坏。

4) 水下文物所处地理位置及埋藏条件往往决定了其保存状况。浅海海域海况活动频繁,水温和溶解氧含量均较高,文物腐蚀较严重。沉船及文物所处位置越深,由于水流缓慢、光照不足、氧气稀薄且温度很低,其保存状况越好。另外,文物若深埋海

底,覆盖的沉积物会消除水流磨蚀的影响,隔离光照,氧含量也低,且温度保持稳定,海洋污损生物和钻孔生物在此条件下无法存活,其保存状况相对较好。在此条件下,出水的瓷器往往表面光亮如新,木船船体也能得以保存。

参考文献:

- [1] 单霁翔. 在全国水下文化遗产保护工作会议上的报告[C]//《单霁翔文博文集》编辑组. 单霁翔文集(中册). 北京:文物出版社,2013:1370.
SHAN Ji-xiang. The report at the national conference of the conservation of underwater cultural heritage[C]//Editorial Team of "Shan Jixiang's Corpus On Relics and Museology". Shan Jixiang's Corpus On Relics and Museology(Middle Volume). Beijing: Cultural Relics Press,2013:1370.
- [2] Hance D Smith, Alastair D Couper. The management of the underwater cultural heritage[J]. J Cult Herit, 2003, 4(1):25-33.
- [3] UNESCO. UNESCO convention on the protection of the underwater cultural heritage[R/OL]. <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001246/124687c.pdf#page=66>.
- [4] UNESCO. UNESCO convention on the protection of the underwater cultural heritage information kit[Z/OL]. <http://unesdoc.unesco.org/images/0014/001430/143085c.pdf>.
- [5] 孟范平,高会旺,刘哲,等. 海洋环境[M]//于志刚. 蔚蓝海洋知识丛书. 北京:海洋出版社,2009:2.
MENG Fan-ping, GAO Hui-wang, LIU Zhe, et al. Marine environment[M]//YU Zhi-gang. Knowledge series of blue ocean. Beijing: Ocean Press, 2009:2.
- [6] Thijs J Maarleveld, Ulrike Guérin, Barbara Egger. Manual for activities directed at underwater cultural heritage: a guide on the rules annexed to the UNESCO 2001 convention on the protection of the underwater cultural heritage[M]. UNESCO, 2012:90.
- [7] Amanda Bowens. Underwater archaeology: the NAS guide to principles and practice second edition[M]. Blackwell Publishing,2009:148.
- [8] Florian M L E. The underwater environment[C]//Pearson C. Conservation of marine archaeological objects. London: Butterworths, 1987:1.
- [9] 张威. 绥中三道岗元代沉船[M]. 北京:科学出版社,2001:16.
ZHANG Wei. Suizhong sandaogang shipwreck of Yuan Dynasty[M]. Beijing: Science Press,2001:16.
- [10] 冯士筭,李凤岐,李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京:高等教育出版社,2009:110-112.
FENG Shi-zuo, LI Feng-qi, LI Shao-jing. Introduction to marine science[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009:110-112.
- [11] 傅刚,孙即霖,王秀芹. 物理海洋[M]//于志刚. 蔚蓝海洋知识丛书. 北京:海洋出版社,2009:8.
FU Gang, SUN Ji-lin, WANG Xiu-qin. Physical ocean[M]//YU Zhi-gang. Knowledge series of blue ocean. Beijing: Ocean Press, 2009:8.
- [12] Proportion of salt to sea water (right) and chemical composition of sea salt[Z/OL]. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2c/Sea_salt-e-dp_hg.svg/2000px-Sea_salt-e-dp_hg.svg.png.
- [13] 曾呈奎. 中国海洋志[M]. 郑州:大象出版社,2003:254.
ZENG Cheng-kui. Records of China sea[M]. Zhengzhou: Elephant Press,2003:254.
- [14] 张正斌,刘莲生. 海洋化学进展[M]. 北京:化学工业出版社,2005:261.
ZHANG Zheng-bin, LIU Lian-sheng. Progress in marine chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2005:261.
- [15] North N A, MacLeod I D. Corrosion of metals[C]//Pearson C. Conservation of marine archaeological objects. London: Butterworths,1987:68-75.
- [16] 李安龙,冯秀丽. 海洋地质[M]//于志刚. 蔚蓝海洋知识丛书. 北京:海洋出版社,2009:23.
LI An-long, FENG Xiu-li. Marine geology[M]//YU Zhi-gang. Knowledge series of blue ocean. Beijing: Ocean Press, 2009:23.
- [17] 沈国英,黄凌风,郭丰,等. 海洋生态学(第三版)[M]. 北京:科学出版社,2010:46.
SHEN Guo-ying, HUANG Ling-feng, GUO Feng, et al. Marine ecology(3rd ed.)[M]. Beijing: Science Press,2010:46.
- [18] 黄宗国. 海洋污损生物及其防除:下册[M]. 北京:海洋出版社,2008:219.
HUANG Zong-guo. Marine fouling and its prevention (Vol. 2)[M]. Beijing: Ocean Press,2008:219.
- [19] 侯保荣. 海洋腐蚀环境理论及其应用[M]. 北京:科学出版社,1999:117.
HOU Bao-rong. Theory and application of marine corrosion environment[M]. Beijing: Science Press,1999:117.
- [20] Dennis Allsopp, Kenneth J Seal, Christine C Gaylarde. Introduction to biodeterioration(2nd ed.)[M]. Cambridge: Cambridge University Press,2004:17-18.
- [21] Weier L E. The deterioration of inorganic material under the sea[J]. Univ London: Instit Archaeol Bull,1973(2):131-136.
- [22] Florian Mary-Lou E, Seccombe-Hett C E, McCawley J C. The physical, chemical and morphological condition of marine archaeological wood should dictate the conservation process[C]//Papers from the first southern hemisphere conference on marine archaeology,1978:128-144.
- [23] Nerley D. Submerged cultural sites: opening a time capsule[J]. Museum Int, 2008, 60(4):7-17.
- [24] 马燕如. 我国水下考古发掘陶瓷器的脱盐保护初探[J]. 博物馆研究, 2007(1):86.
MA Yan-ru. Preliminary study on desalination and protection of ceramic ware from underwater archaeological excavations in China[J]. Museum Res,2007(1):86.
- [25] 赵嘉斌. 水下考古学在中国的发展与成果[M]//中国国家博物馆水下考古研究中心. 水下考古学研究(第一卷). 北京:科学出版社,2012:36.
ZHAO Jia-bin. The development and major achievements of un-

- derwater archaeology in China[M]// Underwater Archaeology Research Center of National Museum of China. Studies of underwater archaeology, Vol. 1. Beijing: Science Press, 2012:36.
- [26] 魏 峻. “南海 I 号”沉船考古与水下文化遗产保护[J]. 文化遗产, 2008 (1):149.
- WEI Jun. Nanhai No. 1 shipwreck archaeology and underwater cultural heritage conservation[J]. Cult Herit, 2008 (1):149.
- [27] 碗礁 I 号水下考古队. 东海平潭碗礁 I 号出水瓷器[R]. 北京: 科学出版社, 2006.
- Underwater Archaeological Team of Wanjiao NO. 1 Shipwreck. Porcelains excavated from Wanjiao NO. 1 shipwreck at Pingtan, East China Sea[R]. Beijing: Science Press, 2006.
- [28] 张月玲. 我国海洋出水文物保护技术现状分析[J]. 中国国家博物馆馆刊, 2012(6):137.
- ZHANG Yue - ling. Current protective technology in China for relics recovered from sea[J]. J Nat Mus China, 2012(6):137.
- [29] 胡晓伟. 几件西沙华光礁 I 号沉船遗址出水瓷器的保护研究[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(4):54.
- HU Xiao - wei. Conservtion study on pieces of marine porcelain found at the Huaguangjiao No. 1 shipwreck site in Xisha[J]. Sci Conserv Archaeol, 2013, 25(4):54.
- [30] 杨 恒, 田兴玲, 李秀辉, 等. 广东“南澳 I 号”明代沉船出水铜器表面凝结物分析与去除[J]. 中国文物科学研究, 2012(2):84.
- YANG Heng, TIAN Xing - ling, LI Xiu - hui, *et al.* Analysis and removal of surface condensation of bronzes excavated from Nan'ao NO. 1 shipwreck, Guangdong[J]. China Cult Herit Sci Res, 2012(2):84.
- [31] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997:130.
- WANG Guang - yong, WANG Hai - jiang, LI Xin - lian, *et al.* Corrosion and protection in natural environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997:130.
- [32] 许淳淳, 岳丽杰, 欧阳维真. 海底打捞铁质文物的腐蚀机理及其脱氯方法[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 17(3):55.
- XU Chun - chun, YUE Li - jie, OUYANG Wei - zhen. Corrosion mechanisms and desalination treatments of marine iron artifacts[J]. Sci Conserv Archaeol, 2005, 17(3):55.
- [33] 王 荣, 杨爱民, 维设计. 管道的腐蚀与控制[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2013:70 - 71.
- WANG Rong, YANG Ai - min, LUO She - ji. Corrosion and control of pipelines[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2013:70 - 71.
- [34] Von Wolzogen Kuehr C A H, Van der Vlugt L S. The graphitization of cast iron as an electrobiochemical process in anaerobic soils[J]. Water, 1964, 193(18):147.
- [35] 李永峰, 刘晓烨, 杨传平. 硫酸盐还原菌细菌学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2013:64.
- LI Yong - feng, LIU Xiao - ye, YANG Chuan - ping. Bacteriology of sulfate - reducing Bacteria[M]. Harbin: Northeast Forestry University Press, 2013:64.
- [36] 中国科学院海洋研究所动物实验生态组. 海洋钻孔生物和附着生物的危害及防除[J]. 海洋科学, 1979(S1):52.
- Animal Experimental Ecology Group, Institute of Marine Sciences, Chinese Academy of Sciences. Harm and control of marine boring and fouling organisms[J]. Marine Sci, 1979(S1):52.
- [37] 李玉栋. 防腐木材应用指南[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006:57.
- LI Yu - dong. A guide to the uses of treated wood[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006:57.
- [38] 胡继高, 马青毓. 考古出土饱水竹、木、漆器脱水保护[J]. 中国文化遗产, 2004(3):59.
- HU Ji - gao, MA Jing - yv. Dehydration protection of archaeological water - saturated bamboo, wood and lacquer[J]. China Cult Herit, 2004(3):59.
- [39] DE JONG, J. Deterioration of waterlogged wood and its protection in the soil[C]// L H de Vries - Zuiderbaan. Conservation of waterlogged wood. International Symposium on the Conservation of Large Objects of Waterlogged Wood. Netherlands National Commission for UNESCO, the Hague, 1979:31 - 40.
- [40] 王晓琪. 古代木器的保护研究[D]. 中国科技大学, 2005:17.
- WANG Xiao - qi. Conservation research of ancient wood[D]. University of Science and Technological of China, 2005:17.
- [41] Pelé C, Guilminot E, Labroche S, *et al.* Iron removal from waterlogged wood: Extraction by electrophoresis and chemical treatments[J]. Stud Conserv, 2013, 60(3):1.
- [42] 马 丹, 郑幼明. “华光礁 I 号”南宋沉船船板中硫化铁化合物分析[J]. 文物保护与考古科学, 2012, 24(3):88.
- MA Dan, ZHENG You - ming. Analysis of the iron sulfides in the shipwrecks Huaguang reef I of the southern Song Dynasty[J]. Sci Conserv Archaeol, 2012, 24(3):88.
- [43] 金 涛, 李乃胜. 宁波“小白礁 I 号”船体病害调查和现状评估[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(2):97.
- JIN Tao, LI Nai - sheng. Investigation of the deterioration and evaluation of the status of the Hull of the Xiaobaijiao I shipwreck, Ningbo[J]. Sci Conserv Archaeol, 2016, 28(2):97.
- [44] 沈大娟, 葛琴雅, 杨 森, 等. 海洋出水木质文物保护中的硫化铁化合物问题[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(1):83.
- SHEN Da - wa, GE Qin - ya, YANG Miao, *et al.* Iron sulfide in the conservation of marine archaeological wood[J]. Sci Conserv Archaeol, 2013, 25(1):83.
- [45] 张治国, 李乃胜, 田兴玲, 等. 宁波“小白礁 I 号”清代木质沉船中硫化铁化合物脱除技术研究[J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26(4):32 - 37.
- ZHANG Zhi - guo, LI Nai - sheng, TIAN Xing - ling, *et al.* Research on the removal of the iron sulfides in the Qing Dynasty marine shipwreck, Ningbo Xiaobaijiao No. 1[J]. Sci Conserv Archaeol, 2014, 26(4):32 - 37.

A review of underwater marine burial environment

JIN Tao^{1,2}

- (1. Ningbo Municipal Institute of Cultural Relics and Archaeology, Ningbo 315010, China;
- 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Those underwater archaeological objects were originally buried in underwater environments, which have resulted in serious damage. To conserve these objects, it is essential to fully understand the burial process and the mechanisms of damage formation and corrosion resulting from interaction between them and their surrounding environment. This research attempts to describe the marine underwater burial environment in terms of seawater, marine organisms and sediment. The paper also briefly lists and discusses China’s most commonly – seen types and causes of damage to ceramics, stone, metal and wooden artifacts.

Key words: Marine; Underwater; Burial environment; Deterioration

(责任编辑 马江丽)