分类号：K85　　单位代码：10335

密　级：　　学　　号：12240001

浙江大学

博士学位论文

中文论文题目：水下脆弱木质文物原位临时固型提取技术的研究和应用

英文论文题目：Underwater in-situ temporary solidifying extraction of fragile wooden artifacts: research and application

申请人姓名：王新鑫

指 导 教 师：胡瑜兰

合 作 导 师：张秉坚

专 业 名 称：考古学

研 究 方 向：文物保护

所 在 学 院：艺术与考古学院

论文提交日期：2025 年 4 月 1 日

水下脆弱木质文物原位临时固型提取技术的研究和应用

论文作者签名：

指导教师签名：

论文评阅 1：隐名评阅

评阅人 2：隐名评阅

评阅人 3：隐名评阅

评阅人 4：隐名评阅

评阅人 5：隐名评阅

答辩委员会主席：林爱福 教授 浙江大学

委员 1：郑幼明 研究馆员 浙江省博物馆

委员 2：邓东顺 教授 浙江工业大学

委员 3：毛传澡 教授 浙江大学

委员 4：陈烨 教授 浙江大学

委员 5：邵勇奇 研究员 浙江大学

委员 6：陈卫祥 教授 浙江大学

答辩日期：2025 年 6 月 7 日

Underwater in-situ temporary solidifying extraction of fragile wooden artifacts: research and application

Author's signature: _____

Supervisor's signature: _____

Thesis reviewer 1: **Anonymous**

Thesis reviewer 2: **Anonymous**

Thesis reviewer 3: **Anonymous**

Thesis reviewer 4: **Anonymous**

Thesis reviewer 5: **Anonymous**

Chair: **Prof. Aifu Lin**
(Committee of oral defence)

Committeeman 1: **Prof. Youming Zheng**

Committeeman 2: **Prof. Dongshun Deng**

Committeeman 3: **Prof. Chuanzao Mao**

Committeeman 4: **Prof. Ye Chen**

Committeeman 5: **Prof. Yongqi Shao**

Committeeman 6: **Prof. Weixiang Chen**

Date of oral defence: **June 7, 2025**

浙江大学研究生学位论文独创性声明

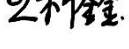
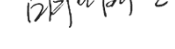
本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得浙江大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：　　签字日期：2025 年 6 月 7 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解浙江大学有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权浙江大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：　　导师签名：

签字日期：2025 年 6 月 7 日　　签字日期：2025 年 6 月 7 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：　　电话：

通讯地址：　　邮编：

致 谢

六年的研究生生活即将结束，回头再看这段人生最珍贵的时光更多是幸福的。这离不开自己的努力，更多的是得到了太多人的支持与帮助，谨撰此文表示感谢。

“你的导师年纪已经很大了，但是还是希望能为这个行业做一些真正有意义的事情，希望你也可以。”这是我的恩师张秉坚教授在我确认课题以后跟我讲的一句话。这句话已经过去很久，但一直是我读博路上的精神支柱。感谢张老师引我入门、给我机会，教导我如何做学问的同时也教会我如何做人。最重要的是，感谢老师从始至终给我树立了一个值得终身学习的良师榜样。

感谢我的导师胡瑜兰副教授。胡老师总是能认真倾听我的观点，给与我全方面的支持，鼓励我所有的决定并尽她所能给我提供帮助和指导。感谢胡老师给与我机会和信任。

感谢李强研究员在我求学阶段对我的支持与帮助。李强师兄在我求学迷茫的时刻总能给我最清晰的指引，助我拨开迷雾，坚定信念继续走下去。

感谢陈学强师兄、沈灵师姐、谢丽娜师姐和伍洋师兄在我初入学时给我的帮助，不仅帮助我学习科研知识，更重要的是给我树立学习的榜样。他们就是我求学时期的灯塔，给我照亮前进的方向。特别感谢陈学强师兄坚实的工作储备和细心教导，才使得我在接力之后能够更快开展工作，我的读博之路才会显得不那么费劲。

感谢课题组同学在科研上提供的帮助和支持。感谢王鑫、陈敏婷、齐苗依、杜彬彬和房鑫鑫在论文前期探讨过程中给予的支持；感谢朱成帅、郝泽奇对论文生信分析部分和文字校对工作给予的帮助；感谢王晶、朱伊婷、吴若繁、王春璇、魏立源、刘振东等在论文撰写后期给予的鼓励；感谢周鑫帆对论文第三章的贡献。

感谢我的好室友薛理平、潘力伟和许福康。大家一起求学，一起锻炼，一起向着美好生活出发，互相鼓励、互相督促，给与彼此最大的支持。

感谢国家文物局考古研究中心的周春水研究员、梁国庆副研究员、张敏副研

究员和宁波市文化遗产管理研究院的金涛副研究员等在圣杯屿沉船遗址工作期间给予的大力支持和帮助。感谢国家文物局考古研究中心的张治国研究员、王昊副研究员和北京科技大学的韩向娜教授在国家重点研发计划课题和论文指导方面提供的帮助和建议。

感谢浙江大学艺术与考古学院张颖岚教授、张晖教授、郭怡教授在论文开题、预答辩期间对本论文的指导和帮助。感谢学院赵蕾蕾老师、沈丹老师对我工作和生活上的关心和帮助。

感谢国家重点研发计划海洋出水木质文物关键保护技术研发（2020YFC1521804）和 2024 年浙江大学争创优秀博士学位论文项目对本论文的资助。

感谢我的好朋友韩昇可、陈峥对我学习和生活上的关心。感谢小姨和小姨父对我生活上的关心和照拂。

感谢父母亲的全力托举，感谢党和祖国的教育和培养。

不负家国，不负人民。

王新鑫

2025 年 5 月 21 日

于浙江大学西溪校区

摘 要

水下文化遗产是古代文明与航海历史的珍贵载体，承载着丰富的历史、文化及科学价值。然而，如何在不破坏文物本体及周边遗迹的前提下，安全、完整地提取水下脆弱文物，始终是水下考古领域亟待解决的难题。这一挑战不仅制约水下考古研究的深入，也对水下文化遗产的原真性保护构成严峻考验。其中，木质文物因长期受到水解和微生物侵蚀，本体已经糟朽严重，在提取过程中极易发生结构坍塌、断裂，无法完整提取出水，成为水下文物提取的首要难题。传统的大型整体提取方法，如“南海 I 号”整体沉箱法等，虽能实现遗址、文物共同提取，但成本高昂、操作复杂，难以推广至常规考古场景。因此，开发一种临时可逆、适用性广的水下临时固型材料及配套提取技术，对于提升水下考古效率、保障文物完整性具有关键意义。

本研究以脆弱的饱水木质文物为提取对象，以藜芦醛作为水下临时固型材料，构建“脆弱文物-临时固型材料-外层包裹装置”三位一体的水下原位临时固型提取技术。通过系统探究藜芦醛的晶体结构、热力学相变特性及水下界面关系，明确了藜芦醛的正交晶系结构和过冷范围在 8.88-31.79 ℃之间，并测得藜芦醛-水界面张力为 1.52±0.17 mN/m。同时，研究发现滴重法在液-液界面中测量界面张力的局限性，填补了该材料在过冷控制、结晶动力学等基础理论领域的研究空白。

基于实验室模拟环境，本研究研发了不同环境条件适配的提取装置和方法，包括随形改变的金属围栏提取方法和水下密封抗压的保温装置，成功实现对模拟老化竹筒和“南海 I 号”船木的水下原位临时固型提取。通过实验，初步分析了温度、含盐量和静水压力对藜芦醛结晶时间的影响趋势，并设计了藜芦醛在 70 ℃条件下旋转蒸发的回收工艺，保证材料稳定性的同时减少了实验消耗。

为推动技术的实践应用，本研究深入探究海洋环境因素对结晶情况影响。定量研究表明，海水温度（6-18 ℃）、盐度（0-7%）及静水压力（0.1-0.3 MPa）对材料凝固时间的影响呈非线性关系。通过拟合单因素影响方程并建立归一化模型，最终得到藜芦醛水下结晶持续时间关于温度、含盐量和静水压力的经验方程，为

水下考古实践中考古潜水员下潜工作的具体时间提供了科学指导。

在 7 米深水池中进行的仿真提取实验，通过规范、细化操作步骤，形成了标准化的水下脆弱文物提取示范流程。采用冷场发射扫描电子显微镜、色差分析及核磁共振氢谱等技术对提取前后的木质文物进行表征，证实该方法基本不会影响文物的微观结构，提取前后的表面色差值 $\Delta E<5$，符合文物保护的基本要求，且材料残留率低，经 20%浓度的乙醇溶液中浸泡 48 h 之后可实现“零残留”。

在福建漳州圣杯屿元代沉船遗址水下约 30 米深的考古实践中，结合微生物群落分析与水质环境检测技术，建立了水下遗址保存状态评估方案，并改良了“围堰式水下原位临时固型提取技术”，成功提取了最大含水率为 706.67%，基本密度仅为 0.127 g/cm^3 严重糟朽的竹篾文物，充分还原了元代晚期船货瓷器的包装方式，突破了水下脆弱文物原位临时提取、可逆复原的技术瓶颈。

关 键 词：水下考古；文物保护；水下加固；可逆复原；藜芦醛

ABSTRACT

Underwater cultural heritage serves as a valuable carrier of ancient civilizations and maritime history, bearing immense historical, cultural, and scientific significance. However, the safe and intact extraction of fragile underwater artifacts without damaging the artifacts themselves or the surrounding sites remains a major challenge in underwater archaeology. This challenge not only limits the depth of underwater archaeological research but also poses a significant threat to the authenticity and preservation of underwater cultural heritage. Among such artifacts, waterlogged wooden relics are particularly difficult to extract due to their extensive deterioration caused by hydrolysis and microbial erosion. During extraction, these artifacts are prone to collapse and fracture, making it difficult to retrieve them intact. Traditional large-scale extraction methods, such as the caisson method used for the "Nanhai I" shipwreck, enable the joint recovery of sites and artifacts but are costly, complex, and difficult to apply in routine archaeological scenarios. Therefore, developing a temporary, reversible, and widely applicable underwater solidifying material and its corresponding extraction technology is of vital importance for enhancing underwater archaeological efficiency and ensuring artifact integrity.

This research focuses on the extraction of fragile, waterlogged wooden artifacts using veratraldehyde as a temporary underwater solidifying material. An underwater in-situ temporary solidifying extraction technology is established, integrating the fragile artifact, the temporary solidifying material, and an external encapsulating device. Through systematic investigation of the crystal structure, thermodynamic phase transition properties, and underwater interfacial behavior of veratraldehyde, the research confirms its orthorhombic crystal system and identifies its supercooling range to be between 8.88–31.79 °C. The interfacial tension between veratraldehyde and water is measured at 1.52 ± 0.17 mN/m. Furthermore, this research reveals the limitations of

the pendant drop method for measuring interfacial tension at liquid-liquid interfaces, filling a gap in the fundamental theoretical understanding of veratraldehyde regarding supercooling control and crystallization kinetics.

Based on laboratory-simulated environments, this research develops extraction devices and methods adaptable to various conditions, including the contour-conforming metal mesh extraction method and a sealed, pressure-resistant underwater insulation device. The technology successfully achieves in-situ temporary solidification extraction of simulated aged bamboo slips and Nanhai I shipwreck wood. Experimental analyses reveal the influence of temperature, salinity, and hydrostatic pressure on the crystallization time of veratraldehyde. Additionally, a rotary evaporation process at 70 °C is designed for material recovery, ensuring the material's stability while reducing experimental consumption.

To promote practical application, this study investigates the influence of marine environmental factors on the crystallization process. Quantitative analysis demonstrates that seawater temperature (6–18 °C), salinity (0–7%), and hydrostatic pressure (0.1–0.3 MPa) exhibit nonlinear effects on the solidification time of veratraldehyde. By fitting single-factor influence equations and establishing a normalization model, an empirical formula is ultimately derived for the crystallization duration of veratraldehyde as a function of temperature, salinity, and hydrostatic pressure. This provides scientific guidance for planning underwater archaeological operations, including determining the duration of diver submersion.

A simulated extraction experiment conducted in a 7-meter-deep pool establishes a standardized workflow for the underwater extraction of fragile artifacts through refined and standardized procedures. Characterization of the extracted wooden artifacts using cold field emission scanning electron microscopy (SEM), color difference analysis, and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H NMR) confirms that the method has minimal impact on the artifacts' microstructure. The color difference value (ΔE)

before and after extraction remains below 5, meeting the basic requirements of cultural heritage preservation. The material residue rate is low, and complete removal of veratraldehyde is achieved after immersion in 20% ethanol solution for 48 hours, resulting in “zero residue.”

During the underwater archaeological practice at the Yuan Dynasty shipwreck site off Shengbeiyu, Zhangzhou, Fujian, at a depth of approximately 30 meters, the study integrates microbial community analysis with water quality monitoring to establish an assessment scheme for site preservation conditions. The extraction technology is further refined into a “cofferdam-style in-situ temporary solidification extraction technique,” which successfully retrieves severely deteriorated bamboo strips with a maximum water content of 706.67% and a basic density of only 0.127 g/cm³. This process effectively restores the original packaging form of Yuan Dynasty ship cargo ceramics, overcoming the technical bottleneck of in-situ temporary extraction and reversible restoration of fragile underwater artifacts.

KEY WORDS: Underwater archaeology; Conservation; Underwater solidifying; Reversible recovery; Veratraldehyde

目 录

致 谢 I

摘 要 III

ABSTRACT V

1 绪论 1

1.1 水下考古与水下文化遗产 1

1.2 水下文化遗产的保护 2

1.2.1 水下文物遗存的立法保护 3

1.2.2 水下文化遗产的原址保护 5

1.2.3 水下文化遗产的异地保护 7

1.3 水下文物提取技术的发展 8

1.3.1 直接提取法 8

1.3.2 沉箱整体提取法 10

1.3.3 临时固型提取方法 11

1.3.4 临时固型原位提取方法 15

1.4 水下临时固型材料研究进展 16

1.4.1 材料筛选机制 16

1.4.2 提取性能分析 18

1.4.3 藜芦醛水下提取实验的进展 24

1.4.4 待解决的问题 25

1.5 选题依据及意义 26

1.6 主要研究思路 26

2 藜芦醛的物理性质分析 29

2.1 藜芦醛的基本性质 29

2.2 藜芦醛晶体结构分析 29

2.2.1 X 射线衍射分析 31

2.2.2 分析结果 31

2.3 藜芦醛的密度和粘度测定 33

2.3.1 检测方法 34

2.3.2 检测结果.....37
2.4 藜芦醛的熔融焓.....38
2.4.1 参数设定.....39
2.4.2 检测结果.....39
2.5 藜芦醛的过冷度.....40
2.5.1 过冷度测定方法.....42
2.5.2 测定结果.....43
2.5.3 原因分析.....44
2.6 藜芦醛水下的界面张力.....45
2.6.1 表面张力的测试方法.....45
2.6.2 水下藜芦醛的界面张力和滴重法修正系数计算.....48
2.7 小结.....50
3 脆弱木质文物水下提取技术的探索性研究.....51
3.1 老化竹简的水下原位提取.....51
3.1.1 提取方法概述.....51
3.1.2 实验步骤.....52
3.1.3 结果分析与讨论.....57
3.2 饱水船木的水下原位提取.....60
3.2.1 实验方法.....60
3.2.2 实验结果与讨论.....63
3.2.3 水下固型提取实验.....66
3.3 小结.....68
4 影响藜芦醛水下结晶因素的量化分析.....69
4.1 藜芦醛水下结晶因素的量化分析.....69
4.1.1 实验设计.....69
4.1.2 实验结果与分析.....70
4.1.3 藜芦醛水下结晶的经验方程.....82
4.2 藜芦醛固液相变的成核理论分析.....85
4.3 小结.....90

5 水下文物提取的仿真模拟和考古实践.....91
5.1 7 米静水水域文物提取.....91
5.1.1 实验对象和材料.....91
5.1.2 实验流程.....92
5.1.3 分析方法.....94
5.1.4 结果与讨论.....94
5.2 藜芦醛水下临时固型提取技术的考古实践.....99
5.2.1 遗址介绍.....99
5.2.2 遗址水下环境和微生物群落分析.....100
5.2.3 遗址水下环境和微生物群落分析结果.....102
5.3 临时固型提取技术的水下考古实践.....110
5.3.1 提取方法.....110
5.3.2 分析检测方法.....112
5.3.3 水下临时固型提取过程.....113
5.3.4 溶解-还原过程.....115
5.3.5 降解程度分析.....117
5.3.6 残留物分析.....118
5.4 小结.....119
6 总结与展望.....121
6.1 总结.....121
6.2 展望.....122
参考文献.....123
作者简历.....139
作者攻读博士期间发表的论文.....141

图目录

图 1-1 北洋海军旗舰定远舰的一块铁甲在刘公岛附近海域出水 8
图 1-2 “Asherah”号载人潜水器在 1964-1967 年期间进行深海考古的试验性应用 9
图 1-3“深海勇士”号使用柔性机械臂直接提取水下瓷器 9
图 1-4 南海 I 号宋代沉船整体打捞出水 10
图 1-5 长江口二号古船整体打捞出水 11
图 1-6 高分子绷带在实验室中的应用 12
图 1-7 水下密封袋-环氧树脂固化提取文物过程 12
图 1-8 卡波凝胶提取水下文物的主要流程图 14
图 1-9 藜芦醛、薄荷醇和环十二烷结晶前后体积收缩状态 19
图 1-10 藜芦醛在空气和水环境中自然结晶后的 XRD 图谱 20
图 1-11 加热 5 天后藜芦醛的核磁共振氢谱及局部放大图谱 21
图 1-12 藜芦醛在空气中和水下不同材质文物表面的接触角 22
图 1-13 不同水温条件下，藜芦醛对水下不同材料提取量的变化曲线 23
图 1-14 藜芦醛在不同温度下的升华速率 23
图 1-15 藜芦醛固型后的立方砂块置于去离子水、5 wt%和 10 wt%的乙醇水溶液中浸泡过程 24
图 1-16 水下散落串珠的原位临时固型过程 24
图 1-17 水下破碎陶片的临时原状固型提取和复原过程 25
图 1-18 研究思路图 28
图 2-1 藜芦醛的 XRD 图谱 32
图 2-2 藜芦醛的晶体结构模型 33
图 2-3 平式密度计的结构示意图 37
图 2-4 藜芦醛温度-粘度的拟合曲线 38
图 2-5 藜芦醛的 DSC 曲线 39
图 2-6 T-history 法测定过冷度的示意图 42
图 2-7 不同物质对应的 T-history 曲线 43
图 2-8 藜芦醛-水界面的液滴变化趋势 49

图 2-9 悬滴法测得藜芦醛-水的界面张力 49
图 3-1 竹筒预处理和水下埋藏 52
图 3-2 提取的方型框架制作 53
图 3-3 框架-竹筒水下情况 53
图 3-4 加入藜芦醛水下原位固型 54
图 3-5 藜芦醛水下固化状况示意图 54
图 3-6 水下打包提取过程 55
图 3-7 溶解过程图 56
图 3-8 竹筒的 SEM 图 58
图 3-9 残留物 ^{1}H 检测分析对比图 59
图 3-10 提取过程整体流程示意图 60
图 3-11 不同温度和含盐量条件下藜芦醛的结晶时间 63
图 3-12 不同压力下藜芦醛 5 min 中结晶质量比 64
图 3-13 四种保温材料单独或复合使用的保温效果 65
图 3-14 从藜芦醛-乙醇溶液旋蒸回收的浓缩液和最后凝结产物的 FT-IR 图 65
图 3-15 水下原位固型打包提取饱水船木的流程图 67
图 4-1 结晶初始时间与体积比的关系 71
图 4-2 结晶持续时间与体积比的关系 72
图 4-3 结晶效率与体积比的关系 73
图 4-4 结晶初始时间与温度的关系 74
图 4-5 结晶持续时间与温度的关系 75
图 4-6 结晶持续时间关于温度的函数示意图 76
图 4-7 结晶效率与温度的关系 76
图 4-8 结晶初始时间与含盐量的关系 77
图 4-9 结晶持续时间与含盐量的关系 78
图 4-10 结晶持续时间关于含盐量的函数示意图 79
图 4-11 结晶初始时间与不同静水压力的关系 80
图 4-12 结晶持续时间与静水压力的关系 81

图 4-13 拟合方程的示意图 82
图 4-14 经验方程示意图 84
图 4-15 成核速率随尺寸半径影响示意图 85
图 4-16 均相成核和异相成核过程的示意图 86
图 4-17 均相成核和异相成核的成核能垒变化示意图 88
图 5-1 南海 I 号上糟朽船木样品照片以及船木表面漆纹 92
图 5-2 水下密封抗压的藜芦醛保温瓶结构 93
图 5-3 在 7m 深静水水域临时固型提取文物的主要流程图 95
图 5-4 饱水船木临时固型提取前后对比 96
图 5-5 饱水船木临时固型前后色差变化图 97
图 5-6 糟朽船木临时固型前后的 SEM 照片 98
图 5-7 残留物分析的 ^{1}H-NMR 图谱 99
图 5-8 水样综合分析结果图 103
图 5-9 原核生物门水平物种组成 105
图 5-10 原核生物门水平物种组成 106
图 5-11 真核生物门水平物种组成 108
图 5-12 真核生物属水平物种组成 109
图 5-13 提取实验时海流流速 (a) 流向 (b) 随距离变化情况 111
图 5-14 水下临时加固主要流程图 113
图 5-15 水下瓷器临时加固提取的主要过程 115
图 5-16 提取竹篾样品还原过程图 116
图 5-17 提取出水瓷器还原过程图 117
图 5-18 竹篾样品的红外光谱分析 118
图 5-19 竹篾样品的 ^{1}H-NMR 分析结果 119

表目录

表 1-1 不同水下提取技术及其应用场景、提取对象特点的总结 15
表 1-2 部分备选材料初筛实验结果 17
表 1-3 备选材料的初筛实验结果 18
表 2-1 不同晶系的晶胞参数与空间结构 30
表 2-2 藜芦醛晶胞参数 33
表 2-3 藜芦醛在不同温度下的密度、粘度测定数据 37
表 2-4 常压状态下藜芦醛的过冷度数据统计表 43
表 5-1 取样信息和取样图片 100
表 5-2 水样综合检测结果表 102
表 5-3 不同分类水平下（界、门、纲、目、科、属、种）真核物种数目统计 107
表 5-4 水下脆弱竹篾的基本密度和最大含水率 117

1 绪论

1.1 水下考古与水下文化遗产

水下考古通常被认为是陆地考古在水域的延伸，是人类脱离生存环境、进入另一空间探寻时间记忆的活动。在蓝色星球广袤的水域中，虽早有零星的探宝行为，但直至 20 世纪中叶，这些活动仍缺乏系统性科学框架。法国海军军官雅克·库斯托（Jacques Cousteau）于 1943 年发明自携式水下呼吸装置（self-contained underwater breathing apparatus）后，考古学家才真正获得深入水下世界的技术钥匙，考古学理论方得以在海平面之下接受检验。

1960 年，美国考古学家乔治·巴斯（George Bass）对土耳其格里多亚角（Cape Gelidonya）沉船的发掘，标志着水下考古学科化研究的起点。作为首次由专业考古学家主导的水下发掘，该项目严格遵循地层学与类型学方法，首次证实沉船的考古价值，扭转了此前水下探索的“寻宝”性质，巴斯本人也被后人赞誉为“水下考古之父”。即便如此，他在 1966 年编著的《Archaeology Under Water》一书中仍对学科命名表现出谨慎态度[1]：

“最近水下考古会议建议为这个成长中的新研究领域取一个更具吸引力的名称，但没有一个完全合适。“海洋”(marine)或“海底”(submarine)考古学会把工作限制在海洋，而许多工作是在河流、湖泊、井中完成的;“水考古学”(hydroarchaeology)会包括古代水资源的研究;混合词“aquaeology 完全不像一个合适的名称。”

对于“水下考古”而言，由于其活动场所多样、对象复杂，想要以一个普适性名称都十分困难，更何况于对其下一个定义。巴斯拒绝使用“海洋考古”“水考古学”等细分术语，主张以“水下考古”统摄所有水域环境中的考古行为。这样做之后，彼时产生的“海洋考古”、“海底考古”或者是“沉船考古”都已经不再需要额外定义，因为它们都属于“水下考古”的范畴。一言以蔽之：水下考古就是专门研究淹没于江河湖海等水下或埋藏于水底的与人类活动有关物质文化

遗存的一种考古行为。

对水下考古研究范畴的界定，为水下文化遗产定义提供了学科基础。正如巴斯通过方法论划清学科边界，国际社会亦通过法律文本逐步框定保护对象[2]。

在 20 世纪之前，受制于技术条件的局限性，人们对水下文化遗产的认知较为有限。当时“文化遗产”常被等同于“文化财产”，偶尔采用“文物”等词汇，缺乏系统的学术定义[3]；20 世纪中叶，随着国际法体系的逐步完善，水下文化遗产开始受到法律保护。《联合国海洋法公约》（United Nations Convention on the Law of the Sea）最早涉及“海洋考古和历史文物”的概念，但未对其作出明确界定[4]；直至 2001 年，联合国教科文组织通过《保护水下文化遗产公约》（Convention on the Protection of the Underwater Cultural Heritage），首次系统定义了水下文化遗产（underwater cultural heritage）的范畴：至少 100 年以来，周期性或连续性地，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遗迹，比如：遗址、建筑、房屋、工艺品和人的遗骸，及其有考古价值的环境和自然环境；船只、飞行器、其他运输工具或上述三类的任何部分，所载货物或其他物品，及其有考古价值的环境和自然环境；具有史前意义的物品。这一定义为水下文化遗产的国际保护提供了法律基础[2,5]。

近年来，随着对水下文化遗产研究的深入，其定义进一步扩展。海洋基金会（The Ocean Foundation）在对水下文化遗产的介绍中就明确指出，水下文化遗产不仅包括物质文化遗产，还涵盖了与海洋文化、历史记忆相关的非物质文化遗产，水下文化遗产的保护也逐渐与海洋自然遗产保护相结合，形成“共享的海洋遗产”概念[6]。

1.2 水下文化遗产的保护

随着对水下文化遗产定义的逐步明确和研究的不断深入，其保护的重要性愈发凸显。不仅在国际层面，通过一系列宪章和公约，使得水下文化遗产保护成为国际共识[7]。同时，在水下文化遗存的实际保护过程中，各国也进行了大量的尝试和探索，针对不同保存状况的水下文化遗产提出了适宜的保护技术和方法。目

前，正逐步构建起“预防性立法——原址保护优先——科学迁移补救”的三级保护范式，并形成了以文物材质为导向的不同保护技术[8-10]。

1.2.1 水下文物遗存的立法保护

（1）《联合国海洋法公约》

《联合国海洋法公约》（以下简称《海洋法公约》）1982 年签署时，水下考古还处于萌芽阶段。公约主要聚焦海洋资源分配和航行权的问题。后来，在希腊的积极推动下，“考古和历史宝藏”才被海底委员会（the Committee on the Peaceful Uses of the Sea-Bed and the Ocean Floor Beyond the Limits of National Jurisdiction）纳入其拟制深海海底相关法律制度的清单中[11]。

最终，《海洋法公约》中仅有第 149 条和第 303 条涉及水下文化遗产保护问题。这两条均使用了“考古与历史文物”这一表述，但并未对“考古与历史文物”的定义和范围进行明确阐释。此外，公约规定“区域”内发现的考古和历史文物应优先考虑来源国或文化发源国的权利，但未明确“区域”外文物的权属。同时，公约要求各国保护海洋中发现的考古文物，并允许设立 200 海里“控制区”，但未赋予沿海国专属管辖权[12]。

《海洋法公约》作为海洋治理基石，其文化遗产条款虽存在历史局限性，但它为后续相关法律框架的形成奠定了基础，推动了区域性协定及司法解释的持续发展。

（2）《保护水下文化遗产公约》

20 世纪 90 年代，随着深海探测技术的突破性发展，全球水下文化遗产面临前所未有的盗捞威胁。在此背景下，国际法协会于 1994 年通过《保护水下文化遗产布宜诺斯艾利斯草案》，首次系统构建了“禁止商业开发”、“科学优先”等保护原则。1996 年，国际古迹遗址理事会颁布《保护和管理水下文化遗产国际宪章》，创新性提出“原址保护”技术标准和多学科协作机制，为后续国际立法奠定技术基础[13]。

联合国教科文组织整合上述成果，于 2001 年通过《保护水下文化遗产公约》（以下简称《水下公约》），标志着水下遗产保护从行业准则升级为具有法律约束

力的全球治理体系。《水下公约》是国际社会保护水下文化遗产的第一个公约，尽管起草过程争议重重，但最终实现了各方利益的协调，为国际水下文化遗产保护提供了基本法律框架[14]。公约还秉承了《海洋法公约》第 303 条所确立的合作原则，强调所有国家在保护水下文化遗产方面的共同责任。

《水下公约》在序言中明确指出："保护和保存水下文化遗产的重要性，所有国家都应负起这一责任"。公约的 1-6 条阐述了水下文化遗产的定义和原则，并在第 2 条第 2 款明确规定"成员国应开展合作，保护水下文化遗产"。同时，第 4 款规定："成员国应根据本公约和国际法,按具体情况单独或联合采取一切必要的措施来保护水下文化遗产, 并根据各自的能力，运用各自能用的最佳的可行手段"。因此，公约向成员国施加了积极的合作义务。特别强调的是，原址保护和禁止商业性开发时公约所特有的一般性原则[15]。

《水下公约》有效搭建起关于水下文化遗产保护的国际框架，给予水下文遗全方位的保护。同时，其制定了关于保护水下文化遗产的统一标准，有利于缩小各国在保护水下文化遗产方面差异，在国际范围内保护水下文遗搭建良好的合作平台。

（3）中国的水下文化遗产保护法律

中国是世界上较早对水下文化遗产进行专门立法保护的国家之一，早在 1989 年国务院就发布施行了《中华人民共和国水下文物保护管理条例》。该条例是对领海以外国家管辖海域水下文物保护工作的有效补充，明确规定水下文物属于国家所有，国家对其行使管辖权，就水下文物的范围和国家权利主张、保护管理机构、报告发现和上缴制度、考古发掘活动等做出了规定，为相关部门规范和管理开发水下文化遗产的活动提供了法律依据[16]。

在新形势下，遏制外国盗捞中国水下文物的立法宗旨已不适应水下文物保护的新需求，为应对当下中国水下文化遗产保护的实际需求，并放眼未来水下文化遗产保护的发展，历经多年的修改，2022 年 4 月 1 日，修订后的《中华人民共和国水下文物保护管理条例》（下简称新《条例》）由李克强总理签发颁布。

新《条例》针对多年来中国水下文化遗产保护实践中面临的问题进行了系统

性修订，进一步完善了水下文化遗产保护的法律框架。例如，将水下考古纳入基本建设考古范畴，推行考古前置，有效防止水下文物因大型建设工程而遭受破坏。这一举措不仅填补了此前法律支持的空白，还为配合海洋基建工程开展文物保护工作提供了明确的法律依据[17]。

特别值得一提的是，“水下文物保护区”概念的进一步细化。新《条例》明确将水下文物分布较为集中、需要整体保护的水域划定为“水下文物保护区”，充分体现了以保护为主的理念。这一理念与联合国教科文组织《保护水下文化遗产公约》中提出的“原址保护优先”原则高度一致。此外，新《条例》还新增了水下文物保护区划定和调整的协商机制，要求在划定和调整保护区时，应征求相关部门、水域使用权人以及专家和公众的意见，确保在保护水下文物的同时，兼顾渔业发展、海洋生态环境保护和经济效益。

总体而言，新《条例》的修订不仅体现了中国在水下文化遗产保护领域的持续努力，也展示了中国在国际规则框架下，结合自身实际情况，不断完善水下文化遗产保护体系的决心和能力。

1.2.2 水下文化遗产的原址保护

原址保护作为《水下公约》的一般性原则，也是水下文化遗产保护的首要原则[18]。海洋被称为“时间的胶囊”，其复杂的环境体系为水下文化遗产提供了独特的保存环境。在长期的埋藏过程中，水下文化遗产已与周围环境达到物理和化学状态的平衡。这些处于相对稳定状态的物质遗产，在离开原有的埋藏环境后，内部的动态平衡会被快速打破，老化和降解的速度显著加快。尤其是那些有机质文化遗产，如木质沉船、竹木器等，在离开原有环境中后，其中蕴含的考古历史信息也随之破坏。同样，一些水下遗址一旦被发掘，其最重要的价值和信息也会随之消失[18]。

在处理水下文化遗产保护时，虽然原址保护是首选策略，但这并不意味着它是唯一或最佳的管理方式。主要体现在以下两点：（1）遗址及其周边的海洋环境处于不断变化之中，不可能永远保持现状，“稳定”是相对而言的；（2）随着人类活动对水下环境影响的逐渐加深，维持所有水下文化遗产的原始状态具有现实

局限性。因此，具体保护策略的制定应该以遗址本体及其历史背景的完整性保护为核心导向，在全面评估遗址和文化遗产保存现状与环境条件的基础上，遵循最小干预的原则制定完整的保护方案。原址保护并不排斥发掘，但发掘必须经过政府批准，并在批准前进行评估，同时要实施标准化管理[19]。

1975 年美国设立了“监视者”号国家海洋保护区，该保护区是美国第一个国家海洋保护区，位于北卡罗来纳州哈特拉斯角以东约 16 海里处，水深约 230 英尺（约 70 米），保护着著名的美国内战铁甲舰“监视者”号（USS Monitor）的沉船遗址[20]。“监视者”号沉船所在的保护区通过“监视者”号路径（monitor trail）向公众开放，让人们可以了解其设计建造和历史。20 世纪 90 年代，美国国家海洋和大气管理局监测到沉船的劣变加剧后，在维持原址保护的前提下实施了选择性考古发掘，提取具有重要历史价值的船载设施进行保护修复与场馆展示。后续建立的美国军舰“监视者”号研究中心（USS Monitor Center）创新性构建了“原址-实验室-展馆”三位一体的阐释体系：保护实验室开展文物科技保护，潜水廊道提供遗址现场观测通道，与原址保留的船体结构共同构成完整的历史叙事场景，为水下遗址的原址保护提供了极具参考价值的范式[21]。

始建于 2003 年的重庆白鹤梁水下博物馆，是世界首座水下博物馆，被联合国教科文组织誉为“世界首座非潜水可到达的水下遗址博物馆”。白鹤梁题刻是 8-19 世纪长江上游重庆涪陵区的人们长期观察和记录当地长江枯水状态的实物资料，同时也是当地人们依靠经验预示来年收成的民俗节庆活动场所。这一水文遗产对研究长江上游、长江流域乃至北半球的古水文、古航运、古气候、古环境的变迁具有重要的科学价值[22]。

为保护这一珍贵的文化遗产，经过多次论证和方案设计，最终采用了“无压容器”保护方案，通过在水下建造一个保护罩体，将白鹤梁题刻原地保护起来，同时在罩体内部设置参观通道，使游客能够在水下近距离观赏题刻。该水下原址保护工程的实施，充分证明了原址保护在水下文化遗产保护中的重要性，它不仅保留了文化遗产的完整性，还为公众提供了直观的教育和展示平台，成为水下文化遗产保护的典范[23]。

1.2.3 水下文化遗产的异地保护

水下文化遗产异地保护最为人熟知的是瑞典的“瓦萨号”沉船（Vasa）、英国的“玛丽·罗斯号”沉船（Mary Rose）和中国的“南海 I 号”沉船的保护案例。

作为全球首个大型木质沉船整体打捞案例，1961 年使用“双驳撬抬打捞法”将 Vasa 整体打捞出水，实现船体结构完整性保护。船体出水后，通过聚乙二醇（PEG）渗透置换法进行脱水定型处理，配套斯德哥尔摩瓦萨博物馆首创“考古现场复原”展示理念，将 14,000 余件散落构件按原始位置复原[24-26]；1982 年，采用“吊篮打捞法”实现了 Mary Rose 号船体整体提取，并保存在英国朴茨茅斯的 Mary Rose 博物馆中，配套持续喷雾系统和首创的“微环境控制舱”技术完整保存了沉船整体[27-29]；在汲取了前两艘沉船整体打捞、异地保存的经验后，2007 年“南海 I 号”宋代沉船使用“沉箱整体打捞法”将沉船和周围沉积物按原状固定在沉箱内，完整迁移至广东海上丝绸之路博物馆内，既避免了传统发掘方法在无能见度环境中造成文物破坏和信息丢失，又最大限度保存船体甚至船体四周遗址历史信息的“原真性”和“完整性”，通过实验室考古平台开展精细化发掘，完整提取了沉船的考古信息和水下文化遗产[30-32]。

事实上，原址保存和提取后异地保存都是水下文物的保护手段，二者并无绝对的优劣之分，在《水下公约》中也有明确的说明：在对一处水下遗存进行后续保存方法的选择时，应该综合其本体保存情况、周边水域环境和人类活动影响等因素，全面考量后制定对应的保护方案。一般认为，当遗迹目前保存的环境在长时间监测过程中逐渐恶化，遗迹本体受水下水文因素影响降解严重或是人类频繁的水下活动可能对这些遗存造成影响的时候，考虑使用水下提取、异地保存的方法更加合适。当然，有时对发现的考古遗存进行探察，提取其中重要的文物和历史信息后，再对本体进行就地回填保护也是常见的方法。毫无疑问，无论采取哪种保护方式，水下文物的安全提取技术都扮演着十分重要的角色。

1.3 水下文物提取技术的发展

1.3.1 直接提取法

水下探索之初，考古学家通过简易的自制潜水装置，向下拓宽人类探索深海宝库的边界。早期的探索主要是直接从水下遗址中拿出一些埋藏的人工制品，以提供这片水域下可能的文物埋藏线索，为后续的水下考古工作是否深入进行提供评判依据。在一些历史照片中，我们经常能看到考古潜水员拿着尼龙网兜或浮力袋将文物从水下带出水面的画面。由于操作便捷且实用，这一方法至今仍广泛使用，主要用于提取一些较为坚固的文物，如瓷器和瓷片等。如果提取数量较多，经常也能看到考古队员协作使用塑料筐进行提取，从而进一步提高单次提取的效率[33-36]。

当然，在水下经常也能发现一些体量较大的文物，比如铁炮、铁甲等，尤其是在海战遗址区域。这类文物虽然已经发生很严重的锈蚀，但是其本体仍然十分坚固。然而由于重量太大，仅靠人力实难从水下直接提取，这时候一般用到工作船上的起重机将其吊起。在我国甲午海战遗址发掘现场，就用这种方法打捞了大量的铁炮和铁甲板等大型文物[37,38]。

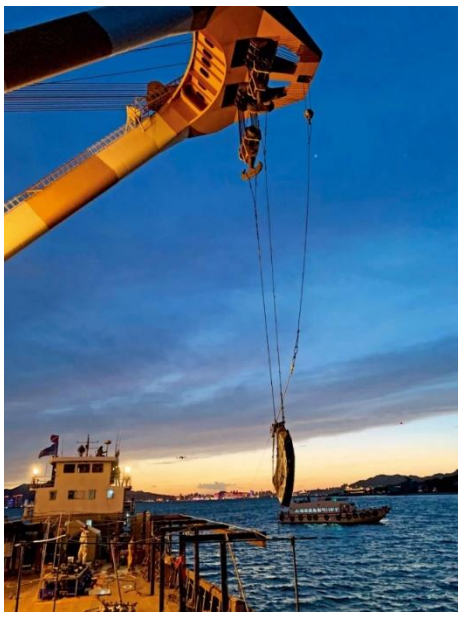


图 1-1 北洋海军旗舰定远舰的一块铁甲在刘公岛附近海域出水

随着潜水装备和水下机器人技术的快速发展，人类探索深水区域的能力显著

提升，许多深海遗址也逐渐进入研究视野。这个时候，潜水员的水下活动就受到限制。通常认为潜水员最大深潜深度应该控制在一定范围内，当深度超过 50 米时需要呼吸充入一定含量氦气的混合氧，长时间水下作业会对人体造成一定影响[39]。早在 1964 年，人们开始搭乘载人潜水器探索深海遗址，并通过潜水器上搭载的机械臂等装置提取水下文物[40]。在世界范围的深海考古取得众多瞩目的成就之后[41-45]，2023 年中国也在南海西北陆坡沉船遗址使用“深海勇士”号搭载的柔性机械臂提取了水下的瓷罐和乌木等珍贵文物[46,47]。

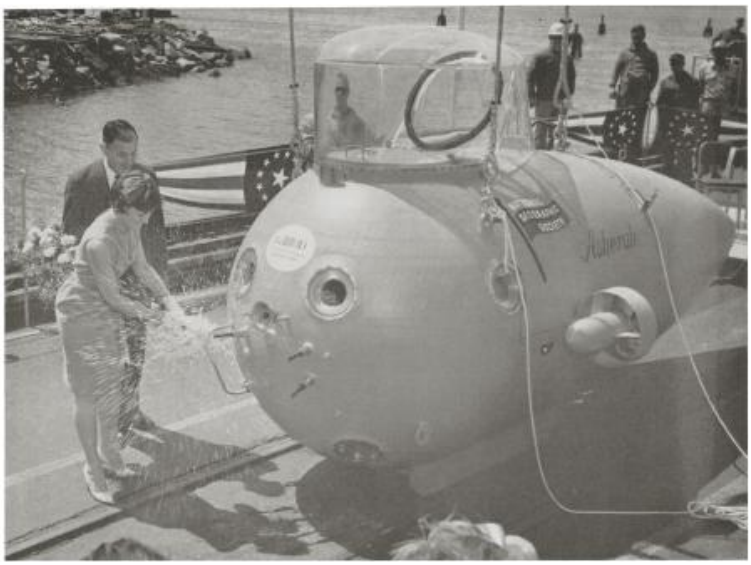


图 1-2 “Asherah”号载人潜水器在 1964-1967 年期间进行深海考古的试验性应用

这类提取方法没有使用其他材料对水下文物进行稳定性预加固，直接将水下文物提取出水的技术，统称为“直接提取法”。

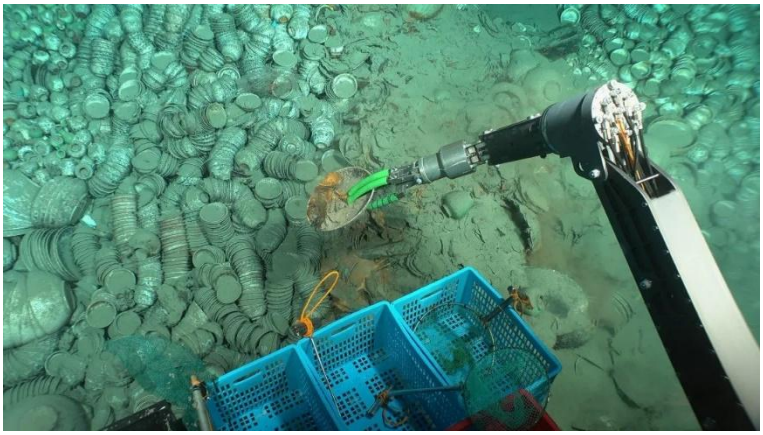


图 1-3“深海勇士”号使用柔性机械臂直接提取水下瓷器

1.3.2 沉箱整体提取法

（1）南海 I 号宋代沉船打捞

2007 年“华天龙”号起重船从海底提起一个巨大的钢制沉箱，里面装载的是在海底埋藏了八百余年的“南海 I 号”宋代古沉船。经过前期的精确勘测和详尽探查，考古团队最终采用沉箱整体打捞的方法，通过放置一个上下两层，长 33 米、宽 14 米、重 500 余吨的钢制沉箱嵌入沉船遗迹中再整体打捞出水[31,32]。这一事件的成功标志着中国水下考古的重大进展。



图 1-4 南海 I 号宋代沉船整体打捞出水

（2）长江口二号清代沉船打捞

2022 年位于长江口二号清代古沉船也成功在长江口横沙水域实现了安全出水。这次提取同样采用了沉箱整体打捞的方法，与南海一号提取方法不同的是，这次的沉箱由 22 根巨型弧形梁组成，长 48 米、宽 19 米、高 9 米、重约 8800 吨[48]。这些整体弧形梁穿过专用“端板-纵梁”组合框架，无接触式地成功将沉船整体提取出水[49]。



图 1-5 长江口二号古船整体打捞出水

通过这些案例不难发现，沉箱提取法在面对水下沉船遗址时具有显著优势：它能够很好地保留遗址原状，从而转为陆地传统考古的研究方法，最大程度保存沉船中的遗物，也就最大限度地保留其中的历史信息。然而，这一方法也因其高昂的人力和物力成本，限制了在大规模水下遗址的提取工作中广泛应用。因此，探索和开发更加经济便捷且同样能够有效提取水下文物的技术就显得尤为重要。

1.3.3 临时固型提取方法

本文讨论的水下文物临时固型提取方法中的固型（solidifying）和加固（reinforcement）都是指通过增强文物结构的稳定性使得文物能够安全提取出水的方法。二者的主要区别在于，加固通常指的是使用特定的材料对文物脆弱部分进行预处理，以提供额外的结构支撑，而固型指的是使用某些材料在文物外层形成一层保护层或者外壳，以固定其形状和结构。固型材料在使用时通常为液体或胶状，但随后通过固化形成坚硬的保护结构，从而保障文物安全提取出水。但为了方便描述，将二者统称为临时固型提取方法。

（1）高分子绷带加固提取水下脆弱文物

这类高分子绷带一般是指医用聚氨酯固定绷带，广泛应用于骨科固定。该绷带一般在遇水后 3-5 分钟开始固化，具有较好的粘结性、韧性，并且固化后收缩

性较小。有许多成功案例表明，这类绷带在陆地潮湿环境中可以成功提取脆弱的文物[50]。SASMAP 项目（Survey、Assess、Stabilise、Monitor and Preserve）[51]在实验室中使用这类绷带提取了水下的小型编织物，证明了这种材料提取水下文物的可行性，证明了该材料在水下文物提取中的潜在应用（图 1-6）。但同时也指出，受限于绷带的最大尺寸（约为 4cm-10cm）该技术主要适用于水下小型文物的提取。

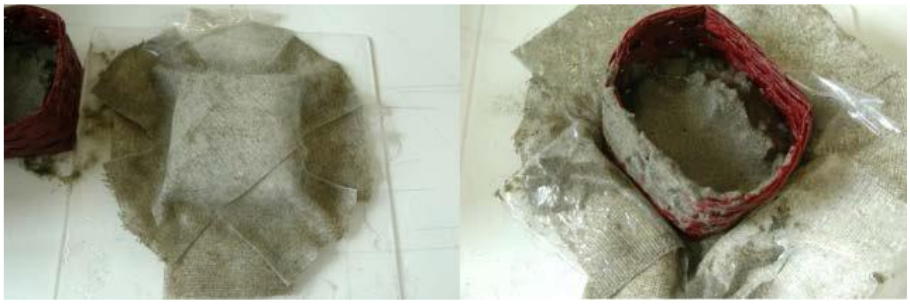


图 1-6 高分子绷带在实验室中的应用

（2）碳纤维-环氧树脂提取水下脆弱的木质文物

碳纤维-环氧树脂复合材料是一种广泛应用于机械工业的高强度材料，得益于碳纤维的高强度、高模量和环氧树脂基底优异的力学、热学性能，常用于机械工业的承载零件、耐磨零件和固体发动机壳的制备。SASMAP 项目设计了一种碳纤维-环氧树脂复合材料为基础的提取方法，在真空塑料袋中放入经环氧树脂浸渍处理的碳纤维布，加固的整体结构可以为提取水下脆弱的文物提供一个较好的支撑和保护（图 1-7）。

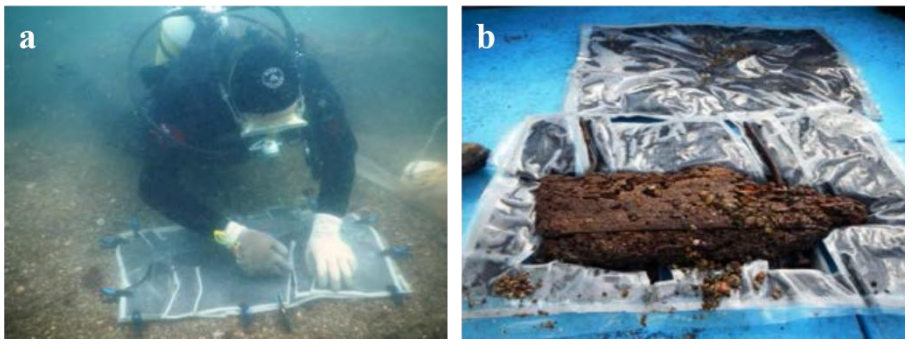


图 1-7 水下密封袋-环氧树脂固化提取文物过程

（a: 水下环氧树脂固化（约 12 小时）; b: 脆弱文物提取展示）

在使用时，碳纤维布和剥离层材料形成三明治分层结构，浸渍环氧树脂后放

入聚乙烯真空防水袋中并抽真空，分别用夹子夹紧在水下文物的上下两侧。经过12 小时后，形成一层坚硬的保护壳，有效防止脆弱文物可能由于保存状况不佳导致在提取文物出水过程中产生的潜在破坏。这种方法灵活性较强，可根据文物的体积和重量调整碳纤维布的尺寸及环氧树脂的聚合特性。然而，该技术仍有改进空间，尤其在固化时间和操作便捷性方面。

浙江大学的陈学强等人对这项技术进行了一定程度上的改进。在发现碳纤维-环氧树脂固化过程产生大量热量容易形成鼓包，不利于文物的完整包裹后，研发了羟基化碳纳米管修饰的聚氨酯海绵代替碳纤维布。这种材料表现出超疏水性，并具备一定的厚度（约 0.5 cm），有效避免了鼓包问题，且水下操作更加便捷，同时固化时间也缩短至 5 个小时[52]。

北京科技大学的黄绮钧等人在碳纤维-环氧树脂的基础上，研制了一种由聚乙烯醇、单宁酸、硼砂和氯化钙组成的交联网络水凝胶[53]。这种材料可以为水下脆弱文物提供更好的安全保证，避免了高分子绷带和环氧树脂固化强度过高导致空心鼓包的形成，同时又可以根据文物材质选用 pH 响应和氧化脱除的方式去除。该材料配合碳纤维-环氧树脂材料在实验室环境中从 0.4 m 深的水槽中提取出饱水的木质文物。

（3）卡波凝胶提取饱水木材

目前，已见报道的水下固型提取凝胶有卡波凝胶（carbogel），这是一种常用于文物修复的中性聚丙烯酸，可吸收水和沉积物，通过改变交联剂可以改变聚合物的性能，具备可控的分子膨胀度和物理强度[54]。利用这一系列特性，SASMAP 项目设计了一套超吸水高聚物注射体系，成功提取了水下饱水木材，见图 1-8[55]。该方法通过在文物上方设置一个圆柱形防水盒，并将高聚物材料均匀分布在需要转化为凝胶的区域，经过水泵循环，使材料在防水盒内和淡水或盐水（取决于不同测试的高聚物）充分混和。当材料完全凝胶化后，就可以将文物整体提取出水面。带回实验室后，使用去离子水溶解、刮刀去除的方法剥去凝胶材料，得到完整的水下脆弱文物[51]。

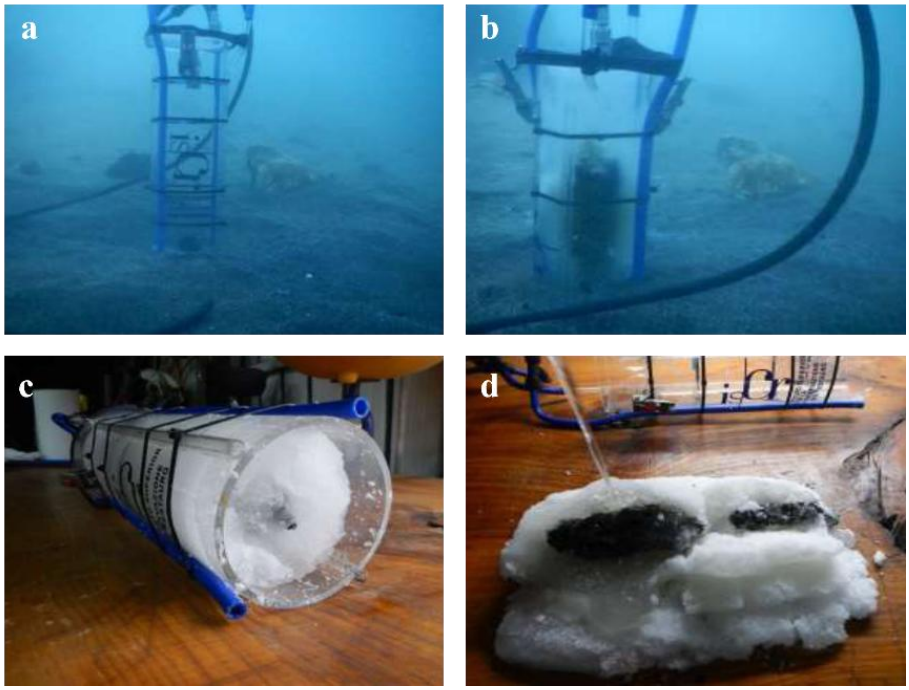


图 1-8 卡波凝胶提取水下文物的主要流程图

（a: 将聚合物放在防水盒中带到水下; b: 聚合物与水混合凝固过程; c: 整体提取转移到实验室; d: 脱除外层聚合物）

这种方法开创了临时固型材料提取水下文物的先河，为后续的研究提供了许多宝贵经验。但是不得不提的是，防水盒底部的密封性依赖于水底的平整度，而这与很多水下考古遇到的实际情况可能大不相同。此外，凝胶的去除通过去离子水冲洗和刮刀去除的方法，可能会对一些本体脆弱的木质文物造成不必要的破坏，比如外层严重饱水的木质部会随凝胶的刮出一并脱落，这个过程要求工作人员必须十分小心操作，同时也需考虑可能存在的凝胶残留问题，而这些细节在现有的资料中并未充分讨论。

（4）液氮冷冻提取

在提取文物周围注入液氮，通过快速降低周围环境的温度，将文物、水和水下的沉积物一并冷冻，形成一个完整的整体再提取出水的技术。然而，对于一些脆弱的文物，快速的温度变化可能会对其内部结构产生影响，这一点需要进一步的证实和验证[56]。此外，由于液氮的注入通过与工作船连接的导管进行，实际应用中对于水下较深的考古场景可能存在技术局限性，需要进一步的改进和优化。

1.3.4 临时固型原位提取方法

临时固型材料在陆地考古中已形成成熟的技术体系，其核心原理是通过材料的液-固相变特性，将脆弱文物原位固定并安全转移至实验室后去除材料以恢复文物原貌。这类材料通常是具有较高饱和蒸汽压的有机化合物，可根据提取材料情况可以选用升华去除或有机溶剂溶解去除的方法，典型代表包括环十二烷（cyclododecane）和薄荷醇（menthol）。比如，1995 年德国的文物保护研究人员 Hangleiter 用环十二烷加固提取壁画、纸质和纺织品等文物，在中国最早的应用是提取了秦始皇兵马俑一号坑出土的石铠甲[57]。然而由于环十二烷的毒理性尚未探明，并且在使用时会溶于一些毒性溶剂以增强渗透率。中国的研发者们发现薄荷醇具备更安全的使用条件和低廉的价格，并成功提取了彩绘遗迹、壁画、丝织品、漆皮和陶器等[58-60]。

然而，上述材料在水下考古中面临根本性挑战：环十二烷和薄荷醇的密度都比水小，无法在水下作业。理论上，只要找到一种密度比水大，又能兼具临时固型特点的材料，就可以满足水下提取文物的要求。事实上，浙江大学文物保护材料实验室经过数百次的实验，筛选了大量的有机化合物以及复配组合，目前已见报道的仅有藜芦醛和 4-二氢色原酮两种材料[61-63]。

主要原因还是在于，不同于陆地考古灵活的可操作性和时间的便捷，水下考古的单次工作时间有限，尤其是在一些较深海域的遗址中，考古潜水员的单次作业时间可能只有 30 分钟左右。这就要求这种材料不仅要具备合适的固化时间，在潜水员下潜和处理水下环境时始终保持液体状态，同时也要具备较好的提取能力，针对不同材质、大小的水下脆弱文物，能够有较好的贴合效果和固化强度。当然，达到这些要求，仅依靠材料本身的性质是无法满足的，还需要设计一系列的配套装置和提取方法。

表 1-1 不同水下提取技术及其应用场景、提取对象特点的总结

方法	工具/材料	应用场景	提取对象	评价
直接提取	网兜、起吊机	水下探索	瓷器、糟朽程度一般的文物	最常见的提取手段，仅限于考古信息的初步获取

沉箱提取	钢制沉箱	整体打捞	大型沉船	整体提取的有效方法，耗费巨大
绷带提取	聚氨酯绷带	小型文物提取	糟朽程度一般的文物	常见的提取手段，用于小型文物的提取
碳纤维-环氧打包提取	碳纤维-环氧树脂	小型文物提取	糟朽程度一般的文物或瓷器	常见的提取手段，用于小型文物的提取
水下机器人或潜水器	柔性机械臂提取	深海考古	糟朽程度一般的文物或瓷器	深海考古中使用的提取方法
液氮提取	液氮	潮湿环境	糟朽严重的有机质文物	有待进一步研究的水下提取方法
凝胶提取	凝胶	整体提取	糟朽程度严重的有机质文物	有效的水下提取方法，提取文物大小有限
临时固型材料提取	藜芦醛等	整体原位提取	糟朽程度严重的有机质文物	新型的水下提取技术，有效提取脆弱文物的原位信息

1.4 水下临时固型材料研究进展

本节综合评述了近年来学者们在水下文物临时固型材料领域的研究进展，重点梳理了材料筛选机制、提取性能分析及提取实验的主要成果。

1.4.1 材料筛选机制

借鉴陆地考古提取脆弱文物的成功经验无疑是一个正确的思路，但是与陆地文物的实际情况大不相同的是，水下文物所处环境的压力、温度都对提取工作带了挑战。

陈学强等开创了一套水下临时固型材料的筛选机制，包括适合的熔点、合适的密度以及优秀的渗透深度。在经过初步筛选后，认为藜芦醛、二苯甲酮和丹皮酚具备较好的水下临时固型提取潜力，并开展后续的测试工作[61]。

姚岚等在此基础上扩大了材料的筛选范围，累计对大约 70 余种材料进行了初步筛选，包括藜芦醛、二苯甲酮、肉桂酸苄酯、姜酮、肉桂醇、茴香酸甲酯、

对苯二甲醚和水杨酸苯酯等，它们的熔点范围在 35-85 ℃，密度为 1.044-1.310g/cm^3，并对这些材料进行了结晶时间、渗透深度和加固强度的初步筛选[62]。

结果显示，有 25 种材料在水下经过一定时间后能够结晶，其中 7 种材料的结晶时间在 5-30 分钟之间，结果见表 1-2[61]：

表 1-2 部分备选材料初筛实验结果

序号	备选材料	结晶时间/s	渗透深度	加固强度
1	藜芦醛	406	较强	较强
2	2-呋喃甲酸乙酯	745	较弱	中
3	水杨酸苯酯	190	弱	很弱
4	茴香酸甲酯	20	很弱	弱
5	1,2,3-三甲氧基苯	45	弱	弱
6	2,6-二甲氧基苯酚	45	很强	较强
7	β-萘乙醚	120	弱	弱
8	β-萘乙酮	90	弱	弱
9	环己甲酸	89	较弱	较弱
10	肉桂酸苯乙酯	18	弱	较强
11	2,3-二甲氧基苯甲醛	285	弱	弱
12	肉桂酸甲酯	21	弱	中
13	2-甲氧基肉桂醛	150	弱	中
14	4-二氢色原酮	315	较弱	强
15	乙酰香兰素	20	弱	很弱
16	N-乙基对甲苯磺酰胺	26	较弱	较强
17	1,3-二碘苯	108	弱	较强
18	对二甲氨基苯甲酸乙酯	9	弱	较强
19	胡椒基丙酮	19s	弱	中
20	2-苯基丁酸	100	较弱	强
21	4-乙氧基-3-甲氧基苯甲醛	28	较弱	强

22	2-甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮	1680	较弱	较强
23	羟苯甲酮	377	较弱	较强
24	对甲苯磺酸乙酯	926	较弱	较弱
25	对甲氧基苯乙酮	492	弱	较强

在这 25 种材料中，研究者进一步选取了固化强度较高的 16 种材料进行抗压强度测试、接触角测试，并筛选出渗透能力较好的 5 种材料进行了提取能力测试，探讨了材料与文物之间的粘结程度对水下原位固型效果的影响。结果显示，接触角较小的材料由于其更强的渗透能力，通常具有更高的提取量；而抗压强度对提取量的影响并不显著[62]。

表 1-3 备选材料的初筛实验结果

序号	备选材料	接触角/°	抗压强度/MPa	提取量 g/g
1	2,6-二甲氧基苯酚	61.72	1.197	0.194
2	藜芦醛	74.68	0.551	0.498
3	4-二氢色原酮	83.88	4.036	0.138
4	对甲氧基苯乙酮	80.75	0.711	0.038
5	肉桂酸苄酯	104.62	1.857	0.018

研究者们根据表 1-3 综合各项分析数据得出结论，藜芦醛具备合适的固化时间、渗透深度和加固强度的同时，由于较低的疏水性使其与硅质材料在水下的接触角较低，能够提供较大提取量，其固化后的抗压强度也满足水下文物提取的要求。因此可以认为该材料具备较好的水下临时固型提取脆弱文物的潜力，并对其主要的性能进行了进一步的研究。

1.4.2 提取性能分析

（1）结晶收缩率分析

临时固型材料的作用本质是从材料熔融状态下的分子无序排布，在外力作用下发生了相变过程，从而实现原位加固的目的。在液相转为固相的变化过程中，材料的体积收缩是不可避免的。如果与文物本体贴合紧密的固型材料存在

较大的结晶收缩率，那么结晶收缩过程中产生的应变压力可能会对脆弱的文物造成一定损伤。鉴于目前对临时固型材料结晶收缩率的安全范围还未有明确评判标准，因此陈等将藜芦醛与环十二烷和薄荷醇两种材料进行对比实验[61]。

结果表明，藜芦醛的体积收缩率为 8.94±0.18%（体积分数），环十二烷和薄荷醇的结晶收缩率分别为 7.70±0.21%和 9.82±0.27%。三种材料的结晶收缩率差异较小，藜芦醛的结晶收缩率在安全使用的范围之内（见图 1-9）[61]。

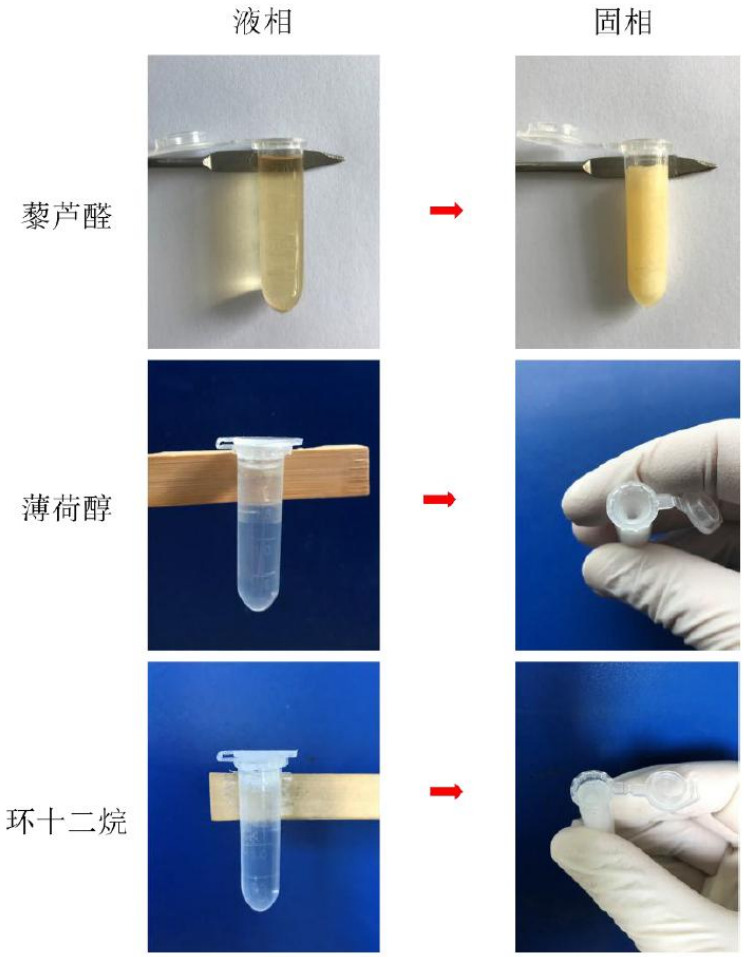


图 1-9 藜芦醛、薄荷醇和环十二烷结晶前后体积收缩状态

（2）XRD 分析

水下固化条件相较于陆地更为复杂，在这过程中临时固型材料是否在结晶过程中是否发生晶型变化，以至于影响其物理性能是需要研究的问题。为了探讨这一点，研究者对在空气和水中的熔融藜芦醛自然固化后的结晶体进行 XRD 分析。分析结果表明（见图 1-10），藜芦醛在上述两种环境下的结晶无明显的变化[61]。

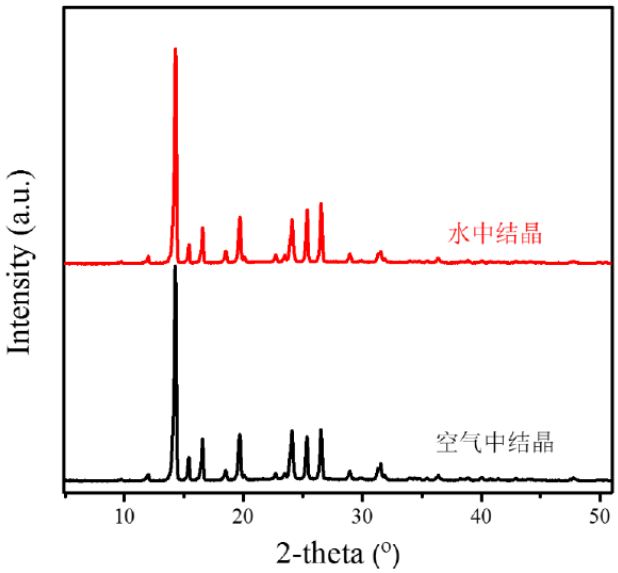


图 1-10 藜芦醛在空气和水环境中自然结晶后的 XRD 图谱

（3）热稳定性分析

藜芦醛的氧化产物是藜芦酸，其熔点为 179 °C，是一种酸性物质。藜芦酸的存在会对临时固型体系造成不利影响，作为固体杂质，其含量增加会影响藜芦醛熔融状态下的稳定性，进而影响水下加固强度和固化时间。此外，作为酸性物质，藜芦酸可能会渗入或残留在文物的微孔中，长时间保存可能对文物造成直接侵蚀。因此，藜芦醛的热稳定性是判断其是否能够安全用于水下脆弱文物提取的重要因素。

研究者使用 ^{1}H-NMR 验证藜芦醛的热稳定性发现：未加热样品 ^{1}H NMR 谱（CDCl3, 400 MHz）显示特征峰（δ 9.82, 7.41, 3.925 ppm）与结构匹配，80 °C 加热后仅在 7.57–7.40 ppm 出现微量杂质峰（图 1-8），证实氧化可控性[64]。

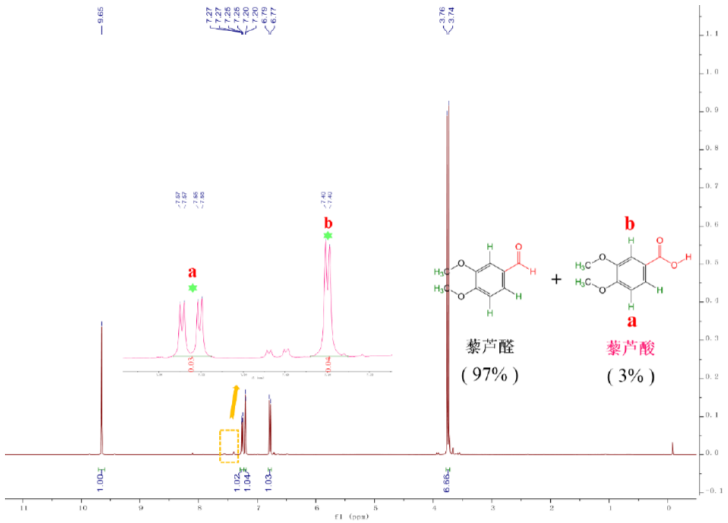


图 1-11 加热 5 天后藜芦醛的核磁共振氢谱及局部放大图谱

（4）水下文物表面润湿性能

同时，研究者们对藜芦醛的润湿性能进行测试后发现，在空气中，将藜芦醛滴至木片、铁片、陶片以及石英砂表面时，测得的表面接触角分别为 22.9±1.3˚、31.0±1.8˚、9.1±3.0˚和 63.1±2.9˚，说明藜芦醛在这些材质表面润湿性能较好。但是，当藜芦醛滴在水中的饱水木片、铁片、陶片以及石英砂表面时，接触角分别增加至 126.1±0.9˚、117.1±1.0˚、126.6±0.7˚和 98.5±2.1˚，表现出较差的润湿性能（见图 1-12）[61]。

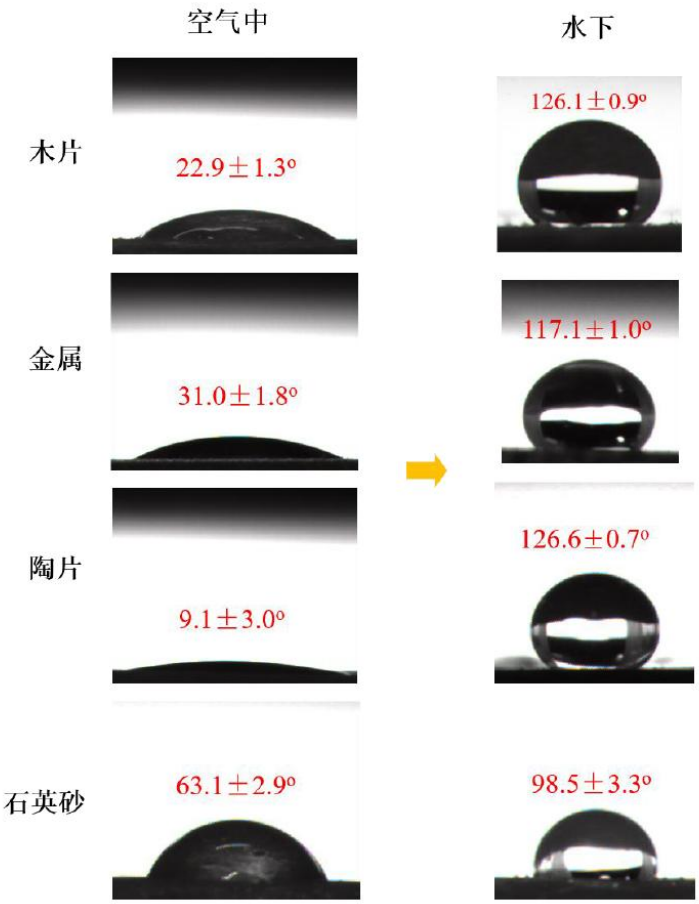


图 1-12 藜芦醛在空气中和水下不同材质文物表面的接触角

（5）对不同材质水下文物的提取能力

水下脆弱文物按照其材质可以分为金属质、有机质、陶瓷和石质等多种类型。藜芦醛能否有效实现水下多种类型、不同质地的文物原位固型是尤为重要的。因此，研究者实施了藜芦醛对水下铁屑、木屑、瓦屑和砂粒等基质的提取性能实验，研究了藜芦醛对水下多种材质类型文物的加固性能（见图 1-13），发现藜芦醛对铁屑的提取量最大（约 1.8g/g），对其他材质的提取量接近（0.45g/g）[61]。

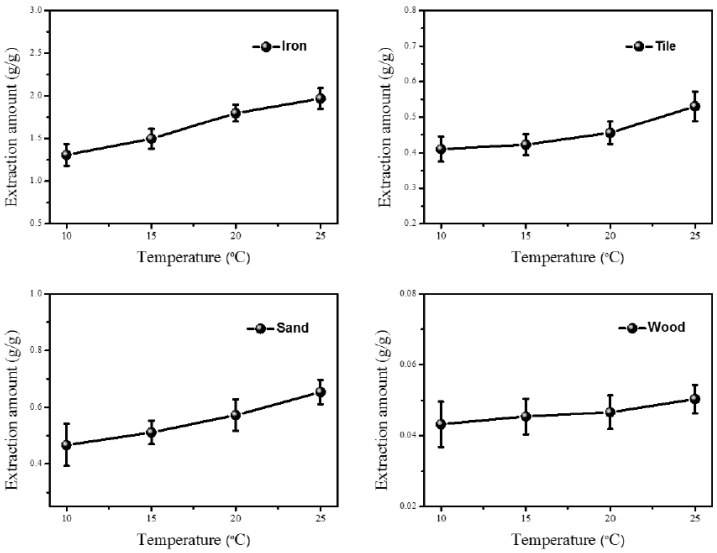


图 1-13 不同水温条件下，藜芦醛对水下不同材料提取量的变化曲线

（6）可控去除的方法

薄荷醇和环十二烷这两种临时固型材料可以通过升华的方式进行可控去除，即通过将加固后的遗迹放置在室温下或者升温加速升华的方法来去除加固材料。该方法对陆上出土文物的去除效果最好而且去除速率可控，通过调节环境温度和鼓风大小即可。如图 1-14 所示，藜芦醛虽然是可升华的香料分子，但是在室温条件下的升华速率极为缓慢。因此，藜芦醛需在较高温度（40-50 ˚C）下才可通过升华去除[64]。

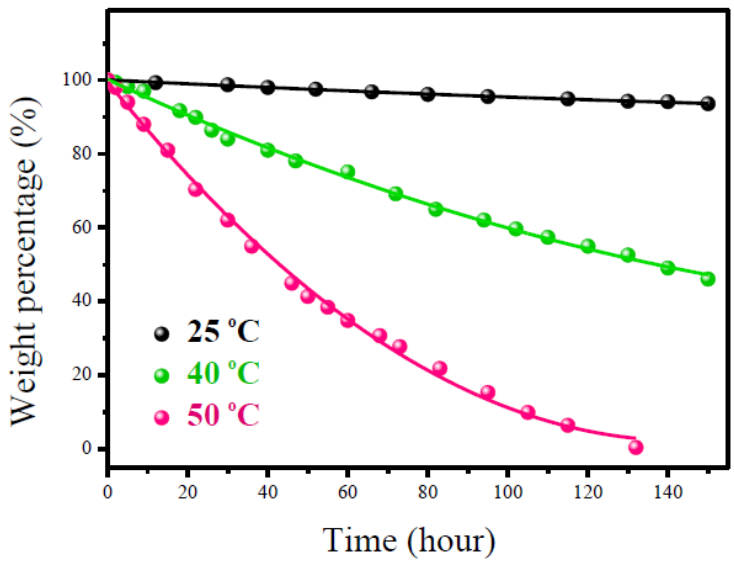


图 1-14 藜芦醛在不同温度下的升华速率

考虑到高温对出水文物造成不可逆转的破坏作用，Wang 等人的研究提出了乙醇梯度溶解法：5%乙醇溶液浸泡 11 天可去除 90%固型层，10%乙醇溶液将这个过程缩短至 7 天[65]。

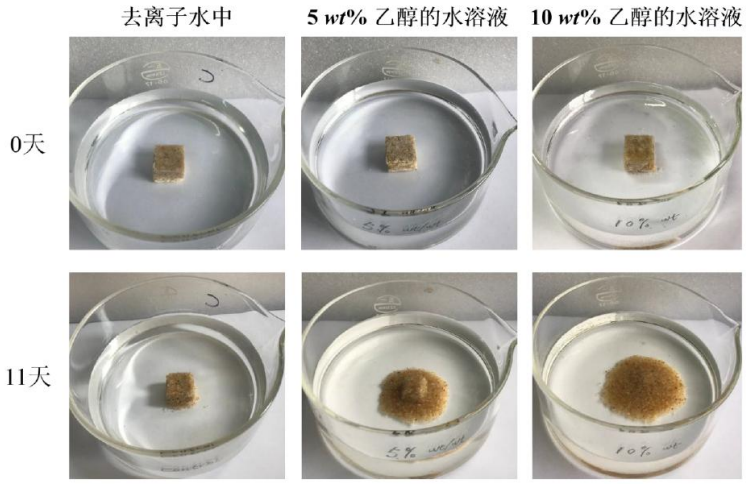


图 1-15 藜芦醛固型后的立方砂块置于去离子水、5 wt%和 10 wt%的乙醇水溶液中浸泡过程

1.4.3 藜芦醛水下提取实验的进展

Chen 等人报道了模拟水下串珠穿绳已完全腐蚀的情况，在其表面铺聚丙烯纤维布后，使用注射器注入藜芦醛进行水下提取的实验（见图 1-16）[61]。

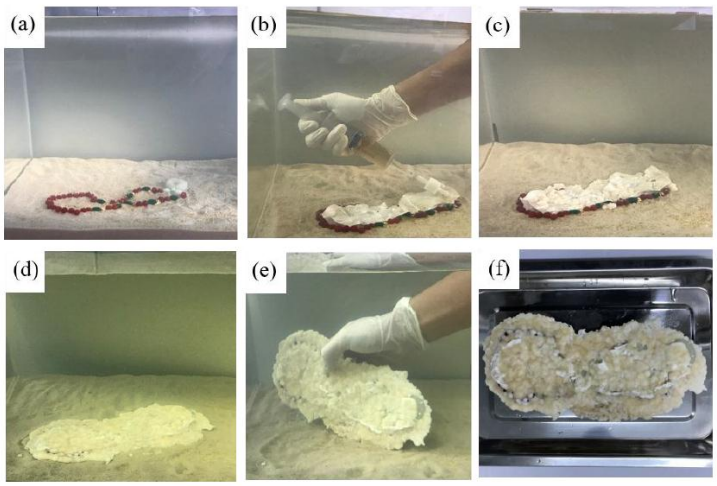


图 1-16 水下散落串珠的原位临时固型过程

此外，在对水下被砂埋没且散落的陶片进行提取实验中，进一步模拟了藜芦醛在水下临时固型提取文物的应用，如图 1-17 所示。成功提取后，随着藜芦醛的缓慢清除，陶片在水下的原始分布状态得以完整展现[61]。

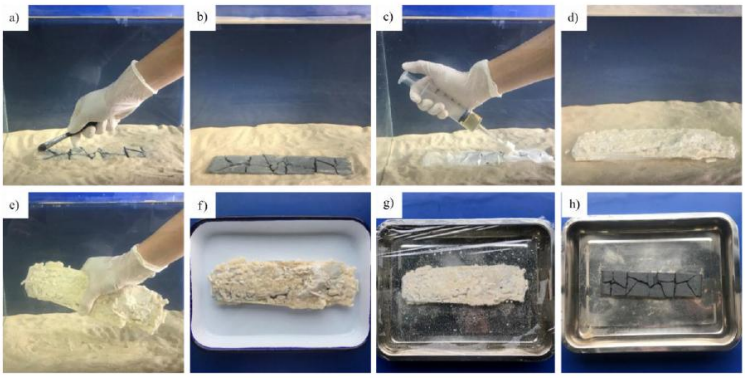


图 1-17 水下破碎陶片的临时原状固型提取和复原过程

现有研究证实，藜芦醛因可控收缩率、纯水下晶型稳定性及可用乙醇脱除，成为水下临时固型的优选材料。然而，对材料的研究主要集中在水下提取的宏观能力层面，对其微观结构和热力学性能研究有限。所提取的对象文物破坏严重，但文物本体质地坚硬，或需更多考虑质地脆弱的文物进行提取研究。同时，目前的提取技术均在实验室内进行，使用的装置和技术工艺与实际应用还存在一定距离。

1.4.4 待解决的问题

研究者们经过大量的初筛实验和性能检测最终发现，藜芦醛作为水下临时固型材料，具备较好的提取水下脆弱文物的能力，并在实验室中对珠串、砖石等不同材质的文物进行了提取，但研究仍有需要补足的地方。

（1）材料相变过程的热力学研究

目前对藜芦醛在水下文物提取方面的研究主要集中于材料宏观层面的表现，如提取能力、渗透深度等，对其相变动力学和热力学的边界条件尚未系统量化。特别是熔体密度、粘度随温度的变化关系，材料的过冷特性等问题均需充分探讨，以全面认识藜芦醛的相变机理。

（2）环境因素对结晶动力学的影响

实际的水下考古环境与实验室模拟环境大不相同，温度、含盐量和静水压力等因素对藜芦醛结晶动力学的影响机制仍未探明。

（3）水下提取装置和技术的改良

同样，应用环境的变化意味着原先的提取技术存在一定局限性。设计并改良

一系列提取使用的装置和提取技术是十分必要的。

（4）水下考古的实际应用

文物保护是门重视理论基础和实践应用的学科，开发的技术方法必须在实际的水下考古中有效应用才能证明其安全性和可靠性，而目前的应用仍处于实验室研究的探索阶段。

1.5 选题依据及意义

水下文化遗产是全人类古代文明与航海历史的珍贵载体，蕴含着丰富的历史、文化和科学价值。然而，如何安全、完整地将水下脆弱文物及其遗迹以原状提取出水，是当前水下考古领域面临的一项重大挑战。这一难题不仅制约了水下考古工作的深入开展，也对水下文化遗产的保护与研究提出了严峻考验。

木质文物作为水下文化遗产的重要组成部分，因其材质的脆弱性，极易在提取过程中遭受损坏。目前，多数水下文物难以采用类似“南海 I 号”沉箱技术的大型提取方案，因为该方法耗费的人力、物力巨大，且难以在常规考古工作中广泛应用。因此，开发一种可常规用于水下木质文物及其他脆弱文物的可逆性临时固型材料及相关提取技术，成为保障水下文物保护与研究顺利推进的关键所在，对于提升水下考古效率、保护文物完整性具有重要意义。

本论文选题来源于“十三五”国家重点研发计划项目“海洋出水木质文物保护关键技术研发”（2020YFC1521804），聚焦于水下木质文物的保护与提取，选用一种新型的水下临时固型提取材料——藜芦醛，探讨水下脆弱文物的原位固型提取技术方案，完善该材料相变结晶的理论研究，解决水下脆弱文物原状提取的核心问题，并进行考古实践应用，形成水下脆弱文物提取的示范案例。

1.6 主要研究思路

本研究以水下新型临时固型提取材料藜芦醛为研究对象，系统补充其晶体结构、热力学性质、过冷现象以及水下界面关系的研究空白。在实验室模环境中，

开发系列提取装置和设备，用于提取水下脆弱模拟样品及“南海 I 号”沉船船木。同时，分析海洋环境因素（如温度、含盐量、静水压力等）对材料凝固时间的影响。

在 7 米深的水池中开展仿真实验，对提取技术和装置进行改良，并对提取前后的木材进行微观结构分析、表面色差分析和残留物分析，以判断该材料和方法在实际考古应用中的安全性。

最后在福建漳州圣杯屿元代沉船遗址水下 30 米深处进行实践应用。同时，从原址水质分析和文物微生物检测等方面建立水下文化遗产保存状况的评估方法，并使用改良后的技术手段提取水下严重糟朽的木质文物。

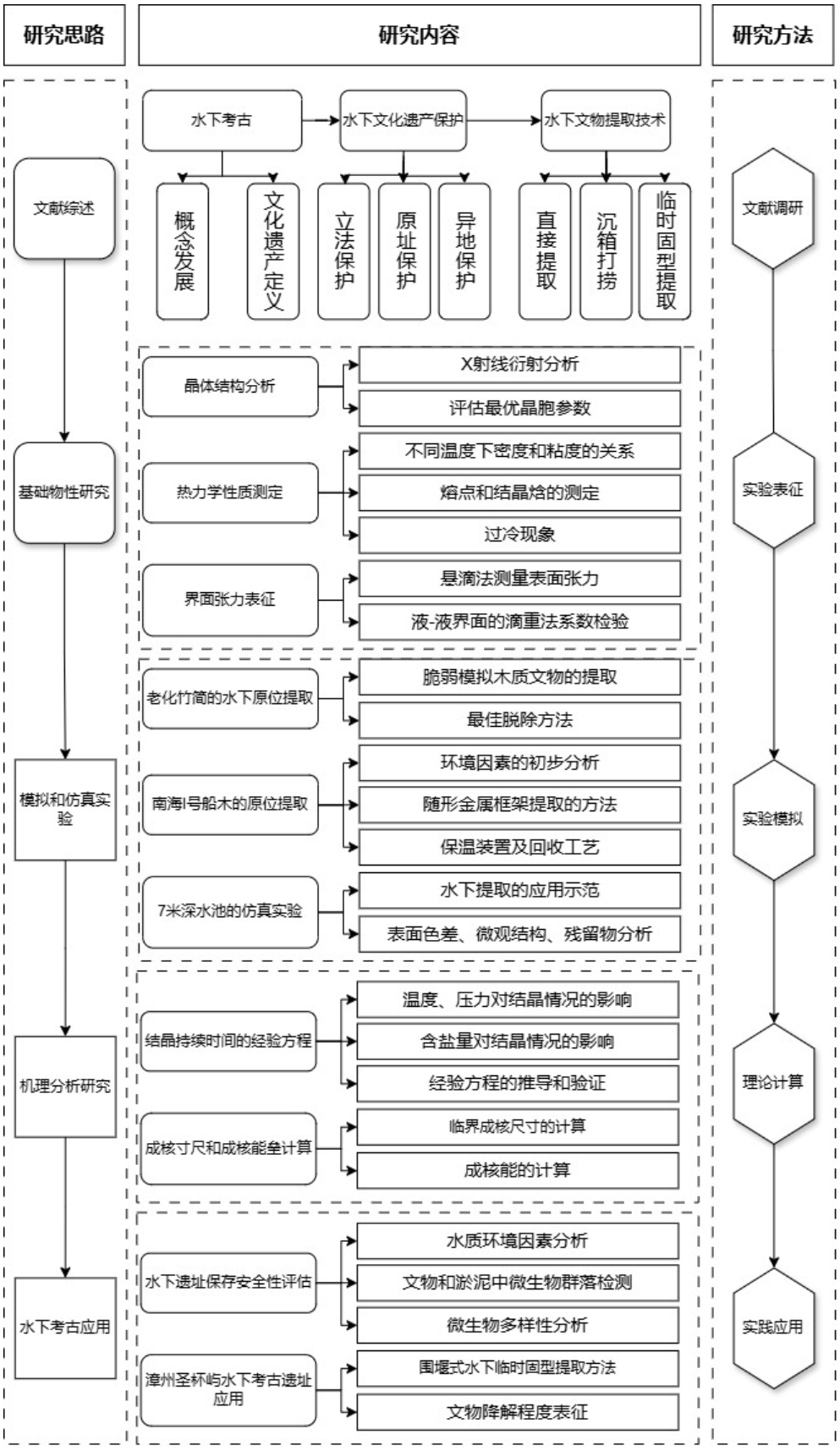

研究思路
研究内容
研究方法
水下考古
水下文化遗产保护
水下文物提取技术
概念发展
文化遗产定义
立法保护
原址保护
异地保护
直接提取
沉箱打捞
临时固型提取
文献综述
文献调研
晶体结构分析
X射线衍射分析
评估最优晶胞参数
基础物性研究
热力学性质测定
不同温度下密度和粘度的关系
熔点和结晶焓的测定
过冷现象
实验表征
界面张力表征
悬滴法测量表面张力
液-液界面的滴重法系数检验
老化竹简的水下原位提取
脆弱模拟木质文物的提取
最佳脱除方法
模拟和仿真实验
南海I号船木的原位提取
环境因素的初步分析
随形金属框架提取的方法
保温装置及回收工艺
实验模拟
7米深水池的仿真实验
水下提取的应用示范
表面色差、微观结构、残留物分析
结晶持续时间的经验方程
温度、压力对结晶情况的影响
含盐量对结晶情况的影响
机理分析研究
经验方程的推导和验证
理论计算
成核寸尺和成核能垒计算
临界成核尺寸的计算
成核能的计算
水下遗址保存安全性评估
水质环境因素分析
文物和淤泥中微生物群落检测
水下考古应用
微生物多样性分析
实践应用
漳州圣杯屿水下考古遗址应用
围堰式水下临时固型提取方法
文物降解程度表征

图 1-18 研究思路图

2 藜芦醛的物理性质分析

藜芦醛具备一定的水下提取文物的潜力，但是目前的研究多停留在其水下提取能力的宏观描述，关于其物理性质的微观表现认识得还不够全面。本章阐述了藜芦醛的基本性质并对其晶体结构、密度粘度随温度变化关系、熔融焓、过冷度和表面能进行实验研究和分析，旨在全面了解和认识这种材料，理解提取过程的液固相变本质。

2.1 藜芦醛的基本性质

藜芦醛（3,4-二甲氧基苯甲醛），也叫洋茉莉醛，化学式 $C_9H_{10}O_3$，分子量 166.17。是一种白色至棕黄色针状结晶，呈甜香的木香和香水草香气，有较浓的香子兰似甜味。常用于日化香精制备和合成医药中间体。常压下熔点在 43-45 ℃之间，密度大约是 1.1708 g/mL，在 24 °C 下蒸汽压大约是 0.09 Pa，不溶于冷水，溶于热水、乙醇和油类。天然品存在于爪哇香茅油和胡苍耳刺芹油等中，人工合成一般通过对羟基苯乙烯和 3, 4-二甲氧基苯甲醛酸的酯化反应得到。在空气中会氧化为无气味的 3, 4-二甲氧基苯甲酸（藜芦酸），溶液在光的影响下也会氧化[66,67]。

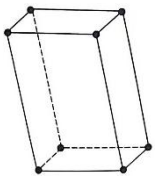
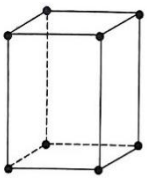
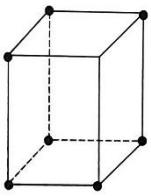
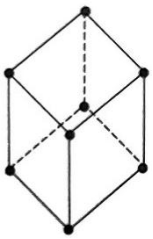
因为合适的熔点和密度，以及较高的饱和蒸气压而被开发成为水下考古中，提取脆弱木质文物的临时固型材料。在前期的研究中，已经对藜芦醛的结晶收缩率、对不同基材的提取量、渗透深度、抗压强度、升华去除速率等进行了分析，得出了藜芦醛在水下临时固型领域重要的物理参数。但藜芦醛是一类有机小分子材料，在熔融状态的使用过程中仍然发现存在较高过冷度，以及与不同物料接触时，接触效果不佳的问题。为了探究造成这些现象的本质，在实际应用中避免这类问题，需要对该材料的基本物性进行分析研究。

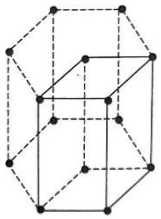
2.2 藜芦醛晶体结构分析

晶体（crystal）是一种固体的结构形式，当大量的原子、离子或分子按照一定的周期性排列时，形成的固体就是晶体，反之则为非晶体（amorphous）。晶体因其内部微粒的有序排布，在宏观上表现出良好的均一性、稳定性和对称性，又因为沿晶轴方向原子和电子的分布状态不同而表现出各向异性。

晶体的基本构成单位是晶胞（unit cell），它是反映整个晶体结构特征的最小结构单元。整个晶体结构可以通过晶胞在空间的周期性排列来构建。由于晶体结构的对称性，晶胞边矢量彼此的相对取向及长度比受到对称性的制约。在晶胞中，以 X、Y、Z 为晶轴，分别用 a、b、c 表示晶轴的长度，而 α、β、γ 分别表示 Y-Z 轴、Z-X 轴、X-Y 轴之间的夹角。晶体中每个原子的位置由坐标参数 x、y、z 确定，晶胞的几何特征则通过六个参数（a、b、c、α、β、γ）来完整描述。根据轴矢和夹角之间的关系确定晶体的空间结构，并将其分类为七个主要的晶体系统：

表 2-1 不同晶系的晶胞参数与空间结构

晶系	特征对称元素	晶胞参数	平行六面体形状
三斜晶系（Triclinic）	无	a≠b≠c α≠β≠γ	
单斜晶系 （Monoclinic）	一个对称面或一个二次轴	a≠b≠c α=γ=90º≠β	
正交晶系 （Orthorhombic）	两个互相垂直的对称面或 三个互相垂直的二次轴	a≠b≠c α=β=γ=90º	
四方晶系 （Tetragonal）	一个四次轴	a=b≠c α=β=γ=90º	
三方晶系(Trigonal)	一个三次轴	a=b=c α=β=γ≠90º	

六方晶系（Hexagonal）	一个六次轴	a=b≠c α=β=90º γ=120º	
立方晶系(Cubic)	四个沿立方体体对角线方 向的三次轴	a=b=c α=β=γ=90º	

明确藜芦醛的晶体结构，能够深入了解其物理、化学性质，有助于从微观层面揭示其在水下环境中实现临时固型的机制，进而为阐明水下结晶机制、拓展应用领域提供理论依据和技术支持[68]。

2.2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）是基于晶体结构周期性对射线的衍射反应，从而分析获取晶体结构数据的主要方法。XRD 主要分为粉末衍射和单晶衍射两种方法。从理论角度讲，单晶衍射法被认为是解析晶体结构的理想手段，但在实际应用中，许多材料的晶体尺寸往往无法达到单晶衍射实验的要求，导致难以利用单晶衍射获取结构信息。相比之下，粉末衍射法则因样品制备简单、检测快速等优势，成为获取晶体微观结构信息的常用技术手段。[69,70]。

对于 X 射线衍射，当光程差等于波长的整数倍时，晶面的衍射线将加强，此时满足的条件为 2dsinθ=nλ，其中，d 为晶面间距，θ 为入射线，反射线与反射晶面之间的夹角，λ 为波长，n 为反射级数，布拉格方程是 X 射线在晶体产生衍射时的必要条件，也是衍射分析中最重要的公式之一，其表达式为[71]：

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{2-1}$$

本实验所用藜芦醛（98%，Maclin），经空气、去离子水及海水环境固化后干燥，研磨过筛至 200 目后，使用日本理学电机株式会社（Rigaku）SmartLab X 射线衍射仪进行物相分析，具体测试参数为：Cu-Kα 辐射源，工作电压 42 kV，电流 100 mA；扫描角度范围 3°-50°（2θ），步长 0.02°，每步停留时间 50 秒。

2.2.2 分析结果

图 2-1 的 XRD 图谱分析表明，藜芦醛在空气、去离子水和海水中重结晶后，

特征衍射峰位（15.6°、20.2°、25.4°）均高度重合，且未出现新衍射峰，仅有局部晶面衍射峰强度发生变化。值得注意的是，测试结果与标准卡片在 15°位置的峰值存在差距，这可能是与样品中的有机杂质择优取向有关。上述结果说明，不同的结晶环境并没有诱导藜芦醛的多晶型转变，仅影响晶体的长程有序度。这表明不同环境对结晶动力学和溶剂效应的差异，影响结晶过程中晶体的纯度及完整性，从而影响 XRD 图谱中的衍射强度。

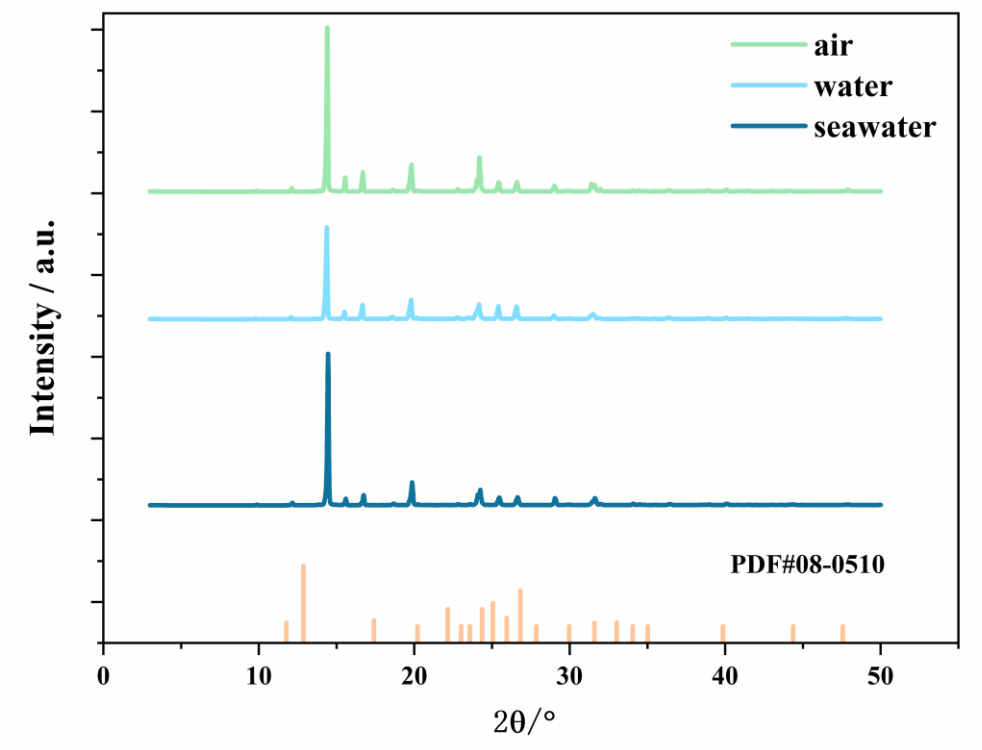


图 2-1 藜芦醛的 XRD 图谱

将采集的衍射图谱数据导入至 Materials Studio 2020 分子模拟软件进行处理。首先，对数据进行背景校正以去除背景噪声，并实现数据平滑。在启动指标化程序前，需选定用于指标化的衍射峰。在 2θ 角度范围 0.5°至 50°内检索衍射峰，并剔除重复的衍射峰。对于自动检测未能识别的峰值，可手动进行补充。完成自动峰值检测后，需对峰值进行核查与筛选。采用 TREOR90 算法进行指标化处理，利用 figure of merit (FOM)指标评估晶胞参数的适用性。通过综合比较，选择最优的晶胞参数组合，最终构建藜芦醛的晶体结构模型（图 2-2）。

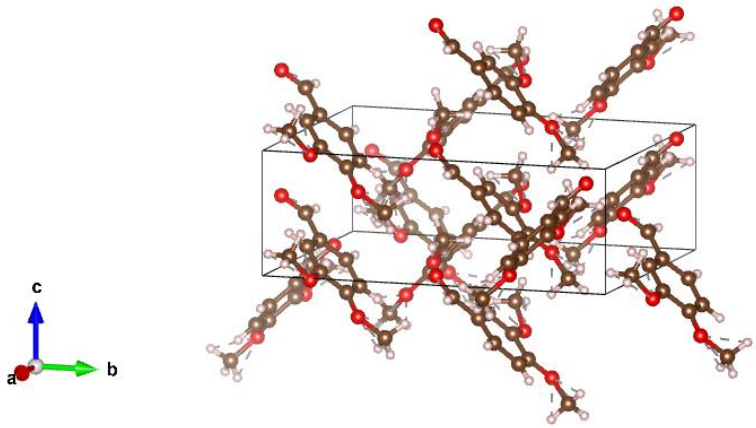


图 2-2 藜芦醛的晶体结构模型

表 2-2 藜芦醛晶胞参数

晶胞参数	a	b	c	α	β	γ
数值	11.374 Å	14.363 Å	5.050 Å	90°	90°	90°

分析结果表明，藜芦醛属于正交晶系，空间群为 $Pna2_1$（33），晶胞参数为 a=11.374 Å，b=14.363 Å，c=5.050 Å，α=90°，β=90°， γ=90°。正交晶系的三维有序堆积方式使其在固化过程中形成高密度晶格，这可能是藜芦醛具备较好的抗压强度的原因之一[72]。

不同于 Chen 等的研究，本研究加入了盐水中藜芦醛的结晶产物 XRD 表征，排除了 Cl^-离子掺杂的可能性，证明了其晶型单一性。同时，使用 MS 对获得的数据进行处理，并得到准确的藜芦醛晶体结构和晶胞参数，对藜芦醛结晶的致密性从晶型角度进行了阐释[61]。

2.3 藜芦醛的密度和粘度测定

前期研究中发现，随着温度的变化，材料的粘度会随之改变，导致熔融体流动性在一定范围内波动，材料的结晶时间无法控制。同时，粘度是影响物体接触表面能的关键因素之一，为了后续探明熔融藜芦醛在与不同样品接触时的表面能关系，因此有必要获取其在不同温度时的粘度数据。

在查阅 Reaxys 数据库、化工百科数据库、及《有机化合物实验物性数据手册》等权威工具书和资料后均未发现有在实验温度范围内藜芦醛的密度和粘度值，

仅在化工百科中查得藜芦醛固态时的粗略密度为 1.1708 g/cm^3[73]。因此有必要对实验温度范围内的藜芦醛熔体密度-粘度关系进行实验测量。

目前，测量液体粘度的方法多样，涵盖了转筒式、椎板式、落球式、旋转式以及毛细管式粘度计等多种技术手段[74]。鉴于藜芦醛熔体的低粘度特性，毛细管粘度计成为理想的选择。该类型粘度计因其结构简单、操作便捷及测量精度高等优势，已被广泛应用于石油、化工、医药、食品、交通、煤炭、冶金以及科研机构等多个行业[75]。

毛细管粘度计依据结构设计可分为乌氏、芬氏、平氏和逆流四种类型，它们主要用于测定液体的动力粘度。本研究选用毛细管内径为 2.0 毫米的平氏粘度计开展测量工作。值得注意的是，粘度的准确计算需基于已知物质密度的前提。本小结通过实验测定了藜芦醛熔体在不同温度下的密度和粘度特性，旨在为其熔融结晶宏观动力学研究及固液表面能分析提供必要的物性数据和理论支撑。

对于藜芦醛的密度和粘度测定，温度范围为 20-60 °C，但是由于藜芦醛在常压下的熔点为 43-45 °C，即其结晶点理论上也在该温度区间附近，无法测得低于该温度的液体物性参数。通过实验发现，高纯度的藜芦醛固体在惰性气氛下熔融后，以缓慢速度升温为无定形材料可以始终保持过冷状态。相关研究将在 2.4 和 2.5 节中阐明。

2.3.1 检测方法

（1）密度测定方法

密度的测定方法较多，常用的有密度瓶法（仲裁法）、韦氏天平法和振动式液体密度仪法。其中，密度瓶法适用范围广、精度高，除有毛细管塞上非常小的自由表面外，几乎与空气隔绝，从而避免液体表面张力和蒸发过程带来的影响[76]。

由于藜芦醛在不同温度下的密度未见报道，本实验用 25 mL 的密度瓶对其进行测定。具体测量步骤如下：（1）将密度瓶洗净并烘干，精准称量，记录空瓶质量；（2）用去离子水完全填充密度瓶，确保无气泡。插入瓶塞后，将密度瓶置于设定温度±0.1 °C 的恒温水浴中，并保证测量环境的稳定性；（3）至待密度瓶在恒温水浴中稳定 30 分钟后，迅速取出，并用滤纸擦干瓶外壁的水分，立即进行称量，记录装满去离子水后的总质量。后用藜芦醛代替去离子水重复上述操作。

不同温度的藜芦醛密度 ρ，以“g/mL”表示，按式(2-2)计算：

$$\rho=\frac{m_1+A}{m_2+A}\times\rho_w \tag{2-3}$$

式中：

m_1——填充密度瓶所需的样品质量，单位为克(g);

m_2——填充密度瓶所需的水质量，单位为克(g);

ρ_w——测量温度下水的密度，例如 20 ℃时 ρw 为 0.9982 g/mL;

A——空气浮力校正值，单位为克(g)。

空气浮力校正值 A（单位：g），按式(2-4)计算：

$$A=\rho_a\times\frac{m_2}{\rho_w-\rho_a} \tag{2-5}$$

式中：

ρ_a——测量温度时干燥空气的密度，例如 20 ℃，1013.25 hPa 时，ρa 约为 0.0012 g/mL

m_2——填充密度瓶所需的水质量，单位为克(g);

ρ_w——测量温度下水的密度，例如 20 ℃时 ρw 为 0.9982 g/mL;

（2）粘度测定方法

本研究中，采用平氏粘度计（图 2-3）对藜芦醛的粘度进行测定，其操作流程如下：

（1）首先，使用石油醚对粘度计进行彻底清洗，随后置于鼓风干燥箱中烘干，确保粘度计洁净无水。

（2）将恒温水浴装置调节至目标温度，以确保测量过程中的温度稳定性。

（3）将橡皮管连接至粘度计的支管 6 上，将粘度计倒置，并暂时封堵管身 7 的开口。将管身 4 的一端浸入熔融的藜芦醛中，利用橡皮球通过橡皮管将液体吸入粘度计，直至液面达到标线 b。操作过程中需确保无气泡和裂隙产生。当液面准确到达标线 b 时，将粘度计从烧杯中提起，并迅速恢复至正常位置，使液体自由流动。

（4）将粘度计部分浸入恒温水浴中，确保其扩张部分 3 有一半浸没在水中，并使用夹子固定粘度计，调整其毛细管至竖直状态。

（5）通过洗耳球和管身 4 上的橡皮管将液体吸入扩张部分 2，使液面略高于标线 a，同时避免液体中出现气泡或裂隙。待液面自然下降至标线 a 时启动计时，当液面降至标线 b 时停止计时，记录流经时间 t（秒）。在整个测定过程中，需保持恒温水浴温度稳定，并精确记录测量时的温度（精确至 0.1 ℃），同时确保液体自由流动时无气泡干扰。

（6）在 20 ℃至 60 ℃的温度范围内，以 2 ℃为间隔进行测量。每个温度下至少重复测量 5 次，确保各次流动时间与算术平均值的偏差不超过±0.5%。最终，计算各温度下的平均流动时间，作为试样的特征数据。[77]。

使用去离子水重复以上步骤，记录不同温度下的去离子水流过毛细管所用的时间 t_w(s)。

实验温度下熔融藜芦醛的粘度计算公式：

$$\frac{\mu}{\mu_w}=\frac{\rho t}{\rho_w t_w} \tag{2-6}$$

式中：

μ——样品粘度，单位为(mPa·s)；

μ_w——该温度下用于校准的超纯水粘度，单位为(mPa·s)；

ρ——样品密度，单位为(g·cm^{-3})；

ρ_w——该温度下用于校准的去离子水密度，单位为(g·cm^{-3})；

t——样品流经毛细管的流动时间，单位为(s)；

t_w——该温度下用于校准的去离子水流动时间，单位为(s)。

其中，相应实验温度下水的密度 ρ_w 和粘度 μ_w 可查阅《化学化工物性数据手册》获取；样品密度 ρ 基于前期实验测得的密度数据确定；流动时间 t 和 tw 为粘度实验的直接测量值。

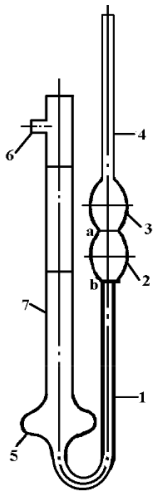


图 2-3 平式密度计的结构示意图

2.3.2 检测结果

测定得到藜芦醛在不同温度下密度和粘度数据如表 2-3 所示：

表 2-3 藜芦醛在不同温度下的密度、粘度测定数据

温度 (°C)	藜芦醛密度 (g/mL)	藜芦醛粘度 (mPa×s)
20	1.0937	60.3397
22	1.0931	52.5744
24	1.0925	43.7999
26	1.0918	37.5194
28	1.0911	29.4369
30	1.0903	24.8337
32	1.0895	20.8416
34	1.0887	17.4236
36	1.0879	14.9341
38	1.0870	12.4592
40	1.0857	10.9671
42	1.0844	9.4757
44	1.0833	8.2387
46	1.0820	7.3072
48	1.0808	6.4948
50	1.0794	5.6408

52	1.0783	4.9525
54	1.0770	4.8206
56	1.0756	4.4447
58	1.0741	3.8498
60	1.0726	3.6784

在本研究中，基于 Boltzmann 分布定律建立了一个统计模型。通常这种方程用于描述在热力学平衡条件下，粒子在不同能级上的分布情况，其核心思想是通过最小化实验数据与拟合曲线之间的差异，来确定最佳的拟合参数。最终得到藜芦醛粘度关于温度的方程：

$$\mu(T)=\frac{189.59}{1+e^{(T-13.07)/8.33}}+2.38 \tag{2-7}$$

模型的决定系数 R^2=0.99924，表明模型拟合效果较好。绘制温度-粘度变化图，如图 2-4 所示：

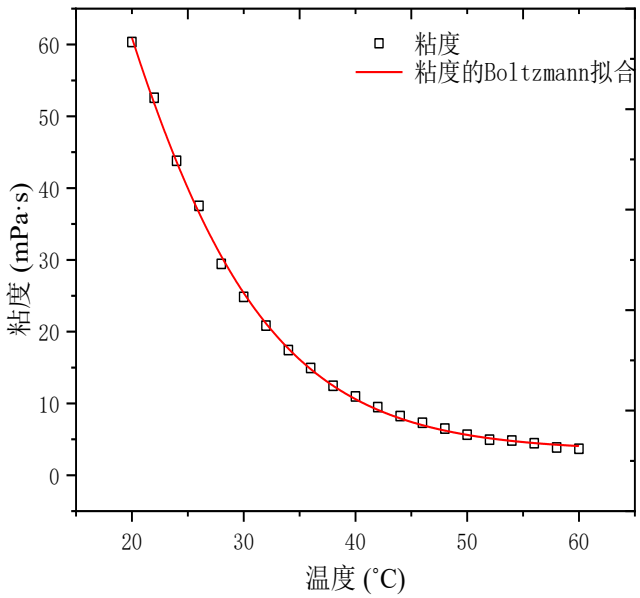


图 2-4 藜芦醛温度-粘度的拟合曲线

2.4 藜芦醛的熔融焓

对于藜芦醛结晶宏观动力学的研究，熔融焓是项非常重要的参数，表示单位质量的晶体在熔化时变成同温度的液态物质所需吸收的热量（J/g）。差示扫描量热法（DCS）是目前检测物质熔融焓的主要方法。

2.4.1 参数设定

在实验前进行空烧及温度校正和灵敏度校正。设定吹扫气 N_2 的流量为 50 mL/min,保护气 N 的流量为 20 mL/min，液氮冷却。样品盛放器为铝坩埚，待测样品放入坩埚后用密封器封口，可承受 0.3 MPa 的内压，采用不扎孔方式，以防止样品的挥发。

首先在炉腔内放入一对空坩埚，使用“修正”模式进行基线测试。将仪器初始温度设定在 298.15 K 恒温 15 min(其目的是使传感器与炉体处于稳定的热平衡状态)，然后使用“修正+样品”模式以 5 K/min 的速率加热升温至 374.15 K，恒温 1 min，再以 5 K/min 的速率降温至 222.15 K，恒温 1 min，并重复升温和降温程序 1 次。

2.4.2 检测结果

DSC 的测试结果如图 2-5 所示：

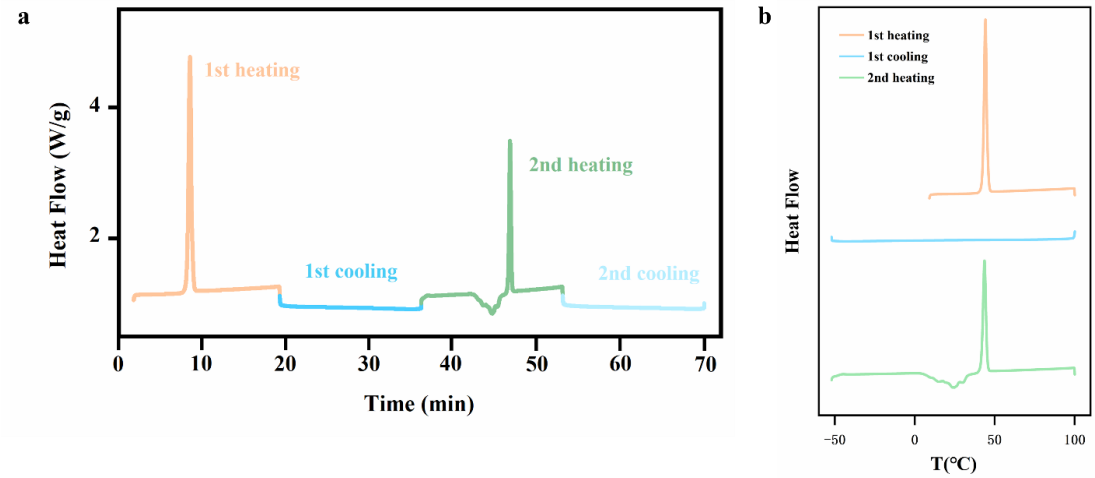


图 2-5 藜芦醛的 DSC 曲线

（a: 热流-时间变化曲线; b: 热流温度变化曲线）

第一次加热过程中，藜芦醛的熔融特征温度为 42.67 °C，熔融焓为 125.6 J/g，降温过程中并未出现结晶峰；第二次加热过程中，当温度达到 5.68 °C 时，开始出现冷结晶峰，结晶特征温度为 17.35 °C，放热焓为 65.83 J/g。随后再次进入熔融状态，熔融特征温度为 41.81 °C，熔融焓为 84.51 J/g。在后续的降温和升温过程没有出现明显的吸热或放热现象。熔融焓和结晶焓原理上应为相同的值，而测定结果有差别，这是因为在设定条件下固化时样品并没有完全结晶，存在亚稳中

间态[78,79]。

分析结果表明，纯度较高的熔融藜芦醛存在较大过冷度，表现为热力学上的不稳定状态，在外界作用下会迅速凝固，并使温度回升。体现在 DSC 结果中就是，当对过冷的熔融藜芦醛给予一定热量刺激，就形成了一个“V 字形”的冷结晶峰（cold crystallization peak）。这表明外界影响对过冷的藜芦醛液体结晶具有重要的作用，提供所需的“结晶核”或物理扰动都可能让熔融态液体迅速凝固。

同时，熔融过程仅在 42.67 ℃ 出现的一个熔融峰，说明藜芦醛仅存在一种晶型。但是冷结晶后的藜芦醛熔融焓降低，说明样品内部结晶完善程度差距较大，经过重结晶的藜芦醛结晶更加完善。

2.5 藜芦醛的过冷度

在熔融焓的测定过程中发现，藜芦醛发生了冷结晶现象，只在升温过程中出现放热情况，无法获得其结晶的实际温度，重复数次实验仍得到相同结果。然而，在实际应用中，藜芦醛的过冷现象是显然存在的，而且是影响其应用的关键因素，测量其准确的过冷度或过冷区间，对指导水下藜芦醛相态变化的工作具有积极作用。目前已见报道的文献只有对藜芦醛液相饱和蒸汽压的研究，藜芦醛过冷区间的研究还未见报道[80]。

过冷（super cooling）是指在恒定压力条件下，当物质温度降至理论结晶温度时未能立即结晶，而需进一步降低温度至结晶点以下某一范围后才会发生结晶的现象。过冷是推动相变结晶的关键因素，通常通过过冷度（undercooling）来量化，即熔化起始温度与结晶开始温度之差。过冷度越大，相变材料形成新相所需的成核功越小，结晶过程越容易启动。过冷现象的产生与物质的物理化学特性、冷却速率以及杂质的类型与浓度密切相关[81]。

一般认为无机材料，尤其是金属材料，通常表现出显著的过冷现象，而有机材料因其分子结构特点，通常具有良好的成型稳定性，不易发生相分离或过冷现象。有机相变材料主要包括石蜡类、脂肪酸类和糖醇类等。

石蜡是最常见的有机相变材料，其相变温度范围通常为 10-70 ℃，具有成本低廉、储热密度适中以及过冷度较低的特点。脂肪酸作为常用的有机相变材料，其相变温度通常在 15-70 ℃之间，相变潜热通常高于石蜡，但存在一定的腐蚀性

和刺激性气味，价格也高于石蜡。尽管如此，脂肪酸的过冷度极小，这使其在实际应用中具有优势。

糖醇类相变材料，如木糖醇、赤藓糖醇和半乳糖醇等，其相变温度范围通常为 90-200 ℃，在中温相变储能领域具有广阔的应用前景。然而，这类材料通常表现出较大的过冷度，这可能对其实际应用产生一定限制[82]。

相变材料（Phase change materials, PCM）涉及大量的过冷问题，人们发明了许多降低过冷，导致结晶固化的方法，最常见的方法如添加成核剂或晶种[83,84]。但是，如何保持过冷却鲜见报道，因为涉及过冷的因素很多，包括融体的质量、杂质的含量、降温速率和容器器壁的接触等因素，或者如 Okawa S 研究中所说的那样“even no factor at all”[85]。

物质能否形成非晶态与其热力学条件有关。热力学条件是某个体系能否形成非品的必要条件。处在高能态的液态物质，随着温度降低或压力升高，会趋向低能量的稳定平衡态：在液态和晶态之间会存在很多的热力学亚稳相，包括亚稳的非晶相[86]。

从能量的观点来看平衡自由能 G=U-TS，非晶相的获得是体系内能 U 和熵 S 竞争的结果。体系粒子间的相互作用会导致 U 降低，倾向于有序化，即位置序;温度 T 和熵使得体系无序化，所以熵和内能的竞争导致晶相或非晶相的形成。如果 U 足够大，即粒子间关联很强若关联范围 →∞，系统有长程序，即得到晶态相;如果，U 较小，关联作用只限于近邻粒子，则系统只有短程序，这是形成长程无序的非晶相[87,88]。

根据热力学原理，在凝固过程中过冷液体（接近非晶相的自由能）和结晶相之间的吉布斯自由能差决定了体系是否能够形成非晶态。液-固吉布斯自由能差 ΔG-s(T)可由下面的公式确定：

$$\Delta G_{l-s}(T)=\Delta H_f-\Delta S_f-\int_T^{T_0}\Delta C_p^{l-s}(T)dT+\int_T^{T_0}\frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T}dT \tag{2-8}$$

过冷现象出现的部分原因就是由于分子在低于其正常结晶温度时没有足够的能量来克服结晶的吉布斯自由能，从而处于一种非稳态，直到某种额外的能量输入促使局部晶体产生。这种额外的能量可以是温度、机械碰撞等。使用藜芦醛在水下临时固型脆弱文物，其本质是熔融的液态藜芦醛穿越非稳态，从无

序逐渐变为有序，形成固态结晶的过程。在该过程中，研究者们发现过冷是藜芦醛固化最显著的特征之一，科学测定藜芦醛的过冷区间可以为预测其在不同应用场所中的实际凝固时间提供依据。

2.5.1 过冷度测定方法

一般材料的过冷度测定可以使用 DSC、DTA 等热分析方法，但是先前的实验发现，在 DSC 等温测定的过程中，由于试材用量小，且处于近似理想环境中无法从环境中获得突破非稳态的能量等原因，使其始终保持过冷状态，相较日常使用时观察的过冷度大大增加，因此该方法测试藜芦醛的过冷度存在一定困难。T-History 法是 Zhang 等在 1999 提出的测定相变材料热物理性能的方法，其基本原理是记录相变材料和参比（通常是水）在相同条件下的温度-时间曲线，通过比较两者的冷却或加热曲线来确定相变材料的热物理特性，具有方法简单、相变过程可观察、测试结果更接近实际热行为等优点[89-91]。

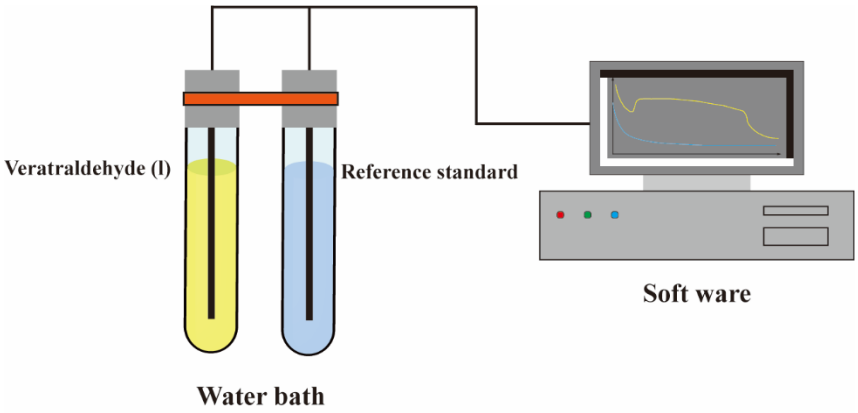


图 2-6 T-history 法测定过冷度的示意图

本文使用 T-history 法对藜芦醛常压状态下的过冷度。先将藜芦醛和水置于两个相同规格的试管中，内置温度传感器；然后将试管置入 50 ℃的水浴中进行加热，达到设定温度后稳定 5 min；再将试管暴露在某一设定的低温环境中进行冷却，同时记录参比物质和试样的温降曲线，得到的温降曲线即为 T-history 曲线（T-t 曲线）。考虑体积和降温速率对结晶的影响可能会导致过冷度测定出现偏差，故设定了不同体积熔融藜芦醛和参比在 55 ℃初始温度、外界温度 0-20 ℃。

需要说明的是，对于不同物质，T-history 曲线一般会有以下三种情况：

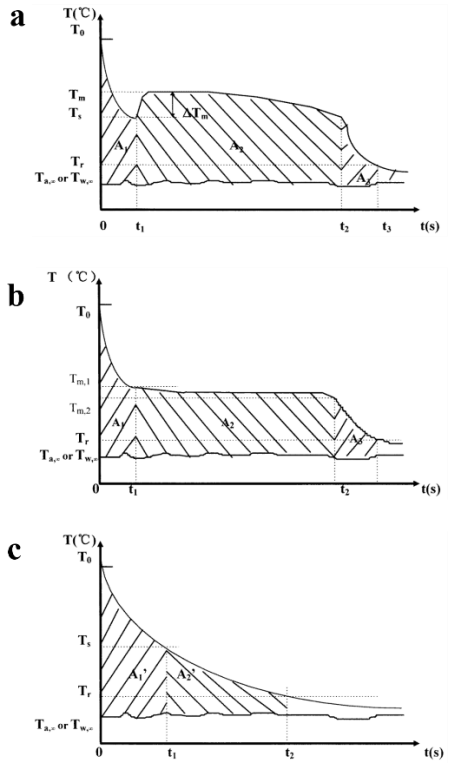


图 2-7 不同物质对应的 T-history 曲线

(a: 存在过冷现象; b: 不存在过冷现象; c: 水的经典曲线)

当管内含有温度均匀为 T_0 的液体，降温过程中，温度降至熔点温度（Tm）以下，在 t_1 时刻开始升温（如图），此时的温度记作 Ts，过冷度 ΔT=Tm-Ts，如图 2-7a；不存在过冷的相变材料则不会形成历史温度回升的曲线，整体温度在达到一个平台值后保持稳定，然后缓慢降低，如图 2-7b；图 2-7c 则是水在降温时典型的 T-history 曲线。

2.5.2 测定结果

将 T-history 法对藜芦醛常压状态下的过冷度数据统计如表 2-4：

表 2-4 常压状态下藜芦醛的过冷度数据统计表

$T_{\infty,w}$ (K)	ts(s)	ΔT(°C)	t1	t2	Δt
273	11.96	30.71	1411	2742	1331
273	10.88	31.79	1898	3377	1479
278	16.29	26.38	2813	4717	1904
278	16.85	25.82	5437	6654	1217

283	20.99	21.68	1060	2639	1579
283	21.37	21.3	3279	4472	1193
283	19.99	22.68	3266	4476	1210
283	24.25	18.42	3589	4953	1364
283	18.57	24.1	4356	5821	1465
288	25.4	17.27	1688	3297	1609
288	24.85	17.82	2137	3073	936
288	29.74	12.93	2366	3372	1006
288	25.37	17.3	2586	3945	1359
293	28.47	14.2	1088	2532	1444
293	30.92	11.75	1344	2831	1487
293	28.54	14.13	1877	3643	1766
293	28.53	14.14	2600	4613	2013
293	33.79	8.88	3096	4728	1632

藜芦醛在不同温度的环境中表现出不同的过冷度，温度升高其过冷度随之降低，当外界温度为 0 ℃ 时，平均过冷度为 31.25 ℃；当外界温度为 5 ℃ 时，平均过冷度为 26.10 ℃；当外界温度为 10 ℃ 时，平均过冷度为 21.63 ℃；当外界温度为 15 ℃ 时，平均过冷度为 17.46 ℃；当外界温度为 20 ℃ 时，平均过冷度为 12.62 ℃。

初始结晶时间存在较大差异，没有明显规律，但完成结晶的总时长在不同外界温度阶段较为一致，即当熔融藜芦醛体积为 5 mL 时，大部分实验组均在 1300—1600 s 的时间内完成。

2.5.3 原因分析

藜芦醛存在较强的分子间范德华力，这是由苯环和苯环上的两个甲氧基(-OCH_3)共同决定的。首先，-OCH_3 的氧原子具有孤对电子，可以作为氢键受体，与氢键供体，如羟基等形成氢键，增强分子之间的相互作用[92]；-OCH_3 的氧原子和甲基之间存在电负性差异，导致甲氧基具有一定的偶极矩。这种偶极矩可以与其他分子的偶极矩相互作用，从而增强分子间作用力[93,94]；又因为-OCH_3 通常可

与芳香环共轭，通过 π-π 堆积与其他分子相互作用[95]；同时，醛基(-CHO)中的氧原子带有部分负电荷，水分子中的氢原子带有部分正电荷，这种电荷分布关系使得醛基与水分子之间形成氢键[96]。在水下环境中，藜芦醛的理论过冷度应该更大。但是水的熔点又较藜芦醛更低、水中部分微粒又能成为藜芦醛晶种生成的受体，进而提高了其在水下环境的实际过冷度。

同时，外界温度也是影响材料过冷度非常重要的因素。当外界温度越低，冷却速度越快时，物质形成稳定的晶核的难度增加，从而导致实际相变温度降低，过冷度增大。实验结果表明，增大程度和外界温度的变化幅度呈正比关系，具体的比例系数将在第 4 章研究内容中阐明。

2.6 藜芦醛水下的界面张力

在过冷度测定实验的过程中发现，同一组分的藜芦醛存在一定的过冷区间，放置在不同毛细管直径容器中的熔融藜芦醛也表现出结晶行为上的差异。然而，在相同降温速率下，其热力学参数基本恒定，可以推断影响藜芦醛结晶还有一项重要因素，那就是其所处环境下的表面张力，即藜芦醛的液体表面能也是液-固相变的触发机制之一[97]。

需要说明的是，表面张力（surface tension）是从力学角度来表达在液体表面分子间相互作用力的表现，是使液体表面收缩到最小面积的倾向，简单来说就是范德华力和氢键微观作用在宏观上的表现，单位为“牛/米”（N/m）。表面能（surface energy）是从能量的概念出发，表明形成一个单位新表面时，体系自由能的增加，需要环境对体系做功，即当液体表面积增加时，由于外部表面能低，部分分子从内部迁移到外部需要克服内部分子的吸引力做功，表面能的单位为“焦耳/平方米”（J/m^2）。二者量纲相同，数值相同，只是表达不同的物理概念。

通常，表面张力和表面能是在描述气-液相时使用的概念，而水中熔融藜芦醛凝固过程实则是液-液环境中的相变，水和藜芦醛之间存在着的张力一般使用界面张力（interfacial tension）表示，对应的克服分子间作用力。

2.6.1 表面张力的测试方法

（1）杨氏方程法

T．Young 认为在非真空条件下的固液接触过程会受到固体表面能 γ_{sg}、液体表面能 γ_{lg}、和固液界面能 γ_{sl} 作用，使得液体在固体表面呈现出特定的接触角 θ，并提出了著名的杨氏方程（Young's equation）描述三者之间的关系：

$$\gamma_{lg}\cos\theta=\gamma_{sg}-\gamma_{sl} \tag{2-9}$$

杨氏方程在表面化学领域是常用的方程之一，占有十分重要的地位，但值得注意的是该方程适用于均匀表面和固液间无特殊作用的平衡状态[98,99]。

（2）拉普拉斯方程

拉普拉斯方程（Laplace's equation），亦称调和方程或位势方程，主要用于刻画液面曲率与液体表面压强之间的关系。当液体表面呈现弯曲形态时，这种表面被称为曲面，其弯曲程度通常可以通过两个曲率半径来描述。具体而言，在曲面上的任一点，可以作一条垂直于该表面的直线，然后通过这条直线作一个平面，该平面与曲面相交形成曲线。在该点处，与这条曲线相切的圆的半径被称为该曲线的曲率半径 R_1。随后，再通过表面的垂线作一个与第一个平面垂直的第二个平面，该平面与曲面相交形成另一条曲线，这条曲线也有自己的曲率半径 R_2。通过 R_1和 R_2，可以全面地表达液体表面的弯曲情况。

如果液面是弯曲的，那么液体内部的压强 P_1 与液体外部的压强 P_2 就会存在差异。在液面的两侧会产生一个压强差，记作 $\Delta P=P_1-P_2$，这个压强差也被称为附加压强。其大小与液面的曲率密切相关，可以用以下公式表示：

$$\Delta P=\sigma(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}) \tag{2-10}$$

其中，σ是液体的表面张力系数，它反映了液体表面分子间的相互作用力。这个公式表明，附加压强与表面张力系数成正比，与曲率半径的倒数之和成正比。当曲率半径增大时，附加压强减小；当曲率半径减小时，附加压强增大[100,101]。

（3）毛细管力

毛细管力指的是毛细管中能使与其管壁润湿或非润湿的液体自然上升或下降的作用力。当液体进入细小的毛细管时，液体与管壁之间存在粘附力，而液体内部则存在表面张力。这两种力的共同作用导致液体在毛细管内形成一定的高度差[102]。

具体来说，液体在毛细管中的上升高度 h 可以通过以下公式描述：

$$h=\frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gr} \tag{2-11}$$

其中：h 是液体在毛细管中的上升高度；γ 是液体的表面张力系数，反映了液体表面分子间的相互作用力；θ 是液体与毛细管壁的接触角；ρ 是液体的密度；g 是重力加速度；r 是毛细管的半径。

毛细管力的大小与表面张力系数成正比，与毛细管的半径成反比。这种关系表明，毛细管越细，液体的上升高度越高；而表面张力越强，液体的上升高度也越高。毛细管上升法理论完整，方法简单，有足够的测量精度，是常用和校准的测量方法之一。但要求在测量时测距的仪器精度足够高。

（3）悬滴法

悬滴法（pendant drop method）是一种通过分析悬挂液滴的几何形状来测定液体表面张力或界面张力的实验技术，是一种光学分析法适用于界面张力和表面张力的测量，可在较高压力和温度下进行测量。其原理基于液滴在重力与表面张力共同作用下的平衡状态，结合数学模型进行计算。在进行测量时，需要知道两相物质以及它们的密度。

$$\gamma=\frac{\Delta\rho\cdot g\cdot D_e^2}{H} \tag{2-12}$$

其中 Δρ 为两相密度差，g 为重力加速度，H 为形状因子，可根据 De/Ds 查表获得。该方法用量少，且能精确获取不同温度压力条件下的界面张力，适合本研究应用[103,104]。

（4）滴重法

液体表面张力的实验测量方法有许多，比如毛细管上升法、最大泡压法、滴重法、圆环法、吊板法和静态法，其中滴重法应该是最简便，使用最广泛的测量方法。

将被测液体从毛细管滴尖流出至一容器内，至积聚足够重量后，计算出每滴液滴平均重量 W，根据 Tate 定律：

$$W=2\pi r\gamma \tag{2-13}$$

该定律的提出是对表面张力概念的解读，表面张力能拉住液体的最大重量为滴尖周长和液体表面张力乘积。

$$W = \triangle \rho V g = 2\pi r\gamma \tag{2-14}$$

由实验测得每滴液体重 mg，由该温度下的熔体密度确定每滴液体的体积，正确的γ值为：

$$\gamma = \frac{\triangle \rho V g}{2\pi r} \tag{2-15}$$

然而，在实际液滴形成过程中可观察到，由于细长液柱存在力学不稳定性（表现为局域颈缩现象），最终仅有部分液体脱离形成下落液滴。研究表明，脱离后的滴尖部位仍滞留约 40%质量的原液滴，这部分液体在表面张力作用下回缩并与后续液柱融合，导致实际收集液滴质量 W'显著小于理论计算值 W。

针对该现象，Harkins 和 Brown 在 Tate 定律中引入液滴形态修正系数 f 进行校正。该系数定义为滴尖半径 r 与液滴等效半径 a 的比值函数（f=r/a），通过实验标定，该修正系数可有效补偿液滴残留对质量计算的影响。然而，目前尚未有针对液-液界面关系中滴重法的修正系数研究[105]。

2.6.2 水下藜芦醛的界面张力和滴重法修正系数计算

（1）水下藜芦醛的界面张力测定

水下藜芦醛界面张力测定的难点在于，室温气浴条件下，藜芦醛始终处于亚稳态，外界的扰动等机械因素容易引发内部的非平衡结晶，实验采用动态悬滴法测定其液-液界面张力。

先将藜芦醛（Maclin, 98%）熔融后保持在 30 °C 恒温 30 min，去离子水同步恒温至相同温度。将恒温水浴的石英样品池和微量注射器（针头外径 0.38 mm）恒温相同时间后，吸取待测熔融藜芦醛 0.4 mL，将微量注射器装入接触角测量仪（FCA2000A, 上海艾飞思精密仪器有限公司）保持针头垂直。

连接设备，设定自动存图时间间隔为 0.5 s/张，缓慢推动注射器，使试样在针端形成液滴，完整记录液滴逐渐增大至接近最大直径（如图 2-8 所示），根据记录液滴图像提取轮廓参数。此过程重复 5 次，求得该状态下藜芦醛-水的界面张力。

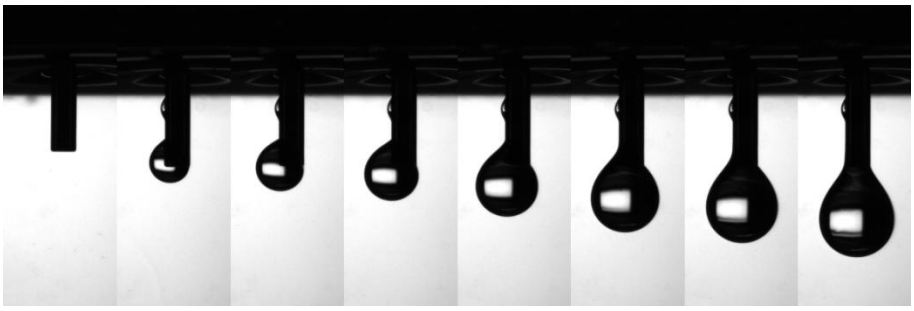


图 2-8 藜芦醛-水界面的液滴变化趋势

根据不同界面之间的计算公式[106]：

$$\sigma = g \cdot \Delta\rho \cdot D_e^2 \cdot (1/H) \tag{2-16}$$

其中，g 为重力加速度，980 cm/s^2；

$\Delta\rho$为该温度下两相待测试样的密度差，$\Delta\rho$ =1.0903-0.9956 g/mL

$1/H$为液滴形态的修正因子 1.258；

D_e 为实际液滴的最大水平直径，可由已知微量注射器外径求得，De=1.140 mm。



图 2-9 悬滴法测得藜芦醛-水的界面张力

重复 5 次独立实验，测得藜芦醛-水界面张力为σ =1.52±0.17 mN/m

(2)液-液滴重法修正系数验证

为评估滴重法在液-液界面中的适用性，基于悬滴法结果反推 Harkins-Brown 修正系数 f。根据修正公式：

$$f = \Delta\rho g V / 2\pi r\sigma \tag{2-17}$$

其中，V 为单滴体积，由质量-密度换算可得；

r 为微量注射器的针头半径（0.570mm）；

在设定温度下，f 是关于 $r/V^{1/3}$ 的变量，当 $r/V^{1/3}$ 为不同情况时，f 存在一定的偏差，本研究中，每 30 滴质量为 0.2888 g，体积为 8.8318×10^{-3} mL。经计算，$r/V^{1/3}$=0.2758，代入可得 f=1.50，显著偏离标准滴重法修正系数范围[105]。

通过高速摄像机记录的图像发现，产生偏差的主要原因还是在于液-液界面中两相密度差较小，阻力作用增大，导致液滴颈部断裂动力学与气-液体系存在本质差异。此时使用滴重法存在较大偏差。因此，在液-液界面并不推荐使用滴重法的修正系数计算界面张力，使用悬滴法在某种程度上得到的数据更加精确，更能反映不同物相直接的界面关系。

2.7 小结

本章系统研究了藜芦醛的物理性质，深入理解该材料作为水下临时固型材料的性能优势，并就其在水下文物提取中的应用提供了重要的理论依据和实验数据。

研究通过 X 射线衍射分析，明确了藜芦醛的正交晶系结构（晶胞参数：a=11.374 Å，b=14.363 Å，c=5.050 Å），揭示了不同结晶环境对晶体质量的影响。

密度与粘度测定实验表明，藜芦醛的粘度随温度升高呈指数下降趋势，并通过 Boltzmann 分布模型（R^2=0.99924）定量描述了这一关系，为后续的热力学研究提供基础。

熔融焓与过冷度研究揭示了藜芦醛显著的过冷特性，得到该材料的过冷度范围在 8.88-31.79 °C 之间，并且外界温度变化是影响过冷度的关键因素。

藜芦醛与水的界面张力分析中，通过悬滴法测得藜芦醛-水界面张力为 1.52±0.17 mN/m，同时指出滴重法在液-液界面中测量界面张力的局限性。

这些结果为认识藜芦醛的结晶动力学、热力学性质以及界面行为提供了科学支持，也为后续深入了解藜芦醛的结晶行为打下了理论基础。

3 脆弱木质文物水下提取技术的探索性研究

3.1 老化竹简的水下原位提取

在对藜芦醛的基本物性有了一定的了解后，使用藜芦醛进行实验室环境的水下提取工作。Chen 等在实验室中进行了藜芦醛提取陶片、珠饰的实验，验证了藜芦醛提取水下文物的可行性。相较而言，有机质文物在水下的保存情况较差，在长期饱水的埋藏情况下，其内部的空腔已经被水分和无机盐填充，有机骨架也受到不同程度的侵蚀，整体的力学强度已经大大减弱，安全提取难度增加[107-110]。

在这些有机文物中，简牍由于其独特的历史意义和保护价值而备受关注。简牍是古代中国特色的记录文字的载体，是竹简和木牍的统称，在纸张发明之前是中国书籍、文书的重要形式，“以麻绳编之，如竹帘状，可以舒卷”，记录了大量政治、经济、法律、文学等信息，具有极其重要的历史考古价值[111]。目前发现的简牍，大部分是从积水的墓葬、水井中取得，长期泡水导致其整体机械强度弱，极难提取[112,113]。尤其是简牍上记录的文字信息如何完整提取，按照发现时的顺序保存下来，以便于开展后续的工作一直以来也是困扰研究人员的问题。曾经也因为人为失误导致出水的竹简顺序错乱，致使最后读取工作无法顺利进行，造成巨大损失的情况。因此，本节将探讨藜芦醛在提取水下饱水竹简的应用，包括建立提取方法、进行提取试验和文物安全评估。

3.1.1 提取方法概述

对于简牍的提取，使用绑带提取法、碳纤维-环氧树脂提取法或液氮加固提取法均能达到提取的目的。但是在前期试验中发现，前两种方法在水下操作过程中需要对文物进行移动，然而对于大量竹简的打捞，为了保证其埋藏顺序和位置关系，保持其水下原状是十分重要的。因此，需要进行位置移动的方法并不适用。液氮加固法对于原状加固提取文物有着不错的应用前景，但是对于脆弱的有机质文物来说，液氮提取时是否会对文物内部结构产生破坏，特别是饱水竹简这种内部已经糟朽严重的文物，其安全性仍有待评估。

使用藜芦醛进行水下脆弱竹简的整体提取，不仅可以保证脆弱饱水竹简维持原本形态和摆放顺序，而且待藜芦醛水下结晶完全后，包裹一层吸附环氧树脂的

聚氨酯海绵，形成二次保护层，确保安全提取竹简出水，达到实验的目标[114]。

3.1.2 实验步骤

（1）竹简预处理

在水下环境中，以侵蚀细菌、软腐菌为代表的微生物会以细胞壁中的纤维素、半纤维素和木质素等为碳源进行降解，这一过程降低了竹木材的机械强度。用于捆绑的麻绳也已腐朽，竹简整体表现出不同程度的破碎、糟朽和散落。为模拟这一状态，本实验将购置的竹简一侧的绳子剪去，并取其中一枚折为两段，以表现极端破坏条件下的情况。然后将竹简浸泡在 60 ℃的 2.5M NaOH 溶液中反应 1 周。这样做是因为氢氧化钠能够破坏纤维素和半纤维素中存在的 β-1,4-糖苷键，导致分子链断裂和溶解，再用去离子水洗净后置入水下，完成竹简的老化和浸渍。水的离子浓度为海水浓度（3.5%），底部铺细砂，模拟真实的水下考古环境。水下竹简的尺寸长 16.2cm，左侧宽 9.5cm，右侧宽 7.1cm，沙层露出部分的高度为 5.3cm，模拟半掩埋式的水下文物埋藏情况。

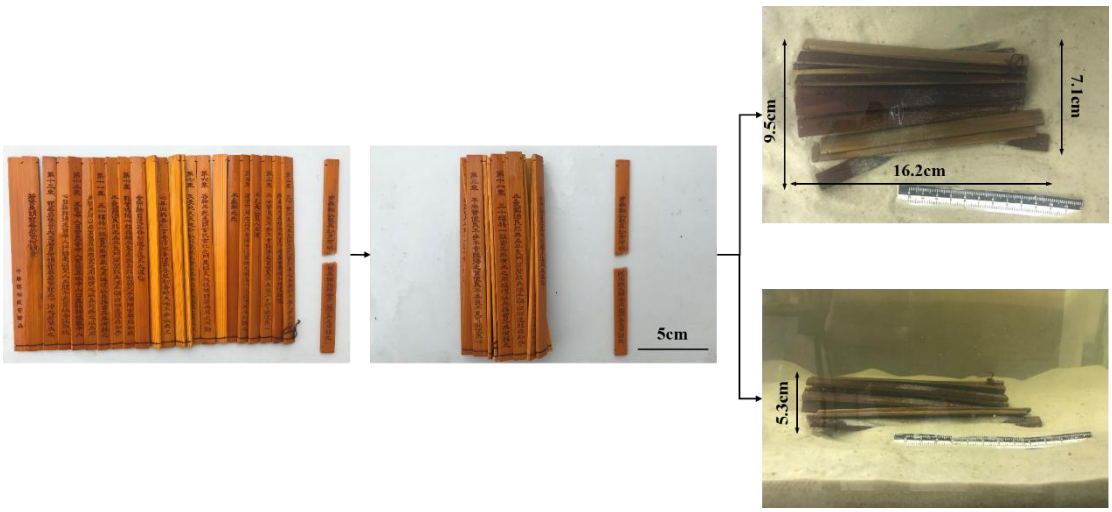


图 3-1 竹简预处理和水下埋藏

（2）提取框架制作与入水

竹简的预处理工作完成后，开始制作提取框架。制作框架的目的有两个：一是给藜芦醛在水下环境中一个限定的凝固空间，防止液体流向四周，影响加固提取的效果；二是将框架、藜芦醛、竹简样品形成一个具有一定机械强度的整体，便于水下操作和打捞。

使用直径为 3.0 mm 的金属圆杆制作一个长 21.0 cm，宽 10.0 cm，高 10.0 cm

的长方体框架。然后,使用两层医用纱布将框体四周包裹、固定，接触面使用防水胶（丙烯酸 AB 胶，KSIMI，China）处理，仅留下上下两面。



图 3-2 提取的方型框架制作

框架放入前，先用软毛刷将竹筒表面的砂子刷去，如果砂砾粒径较大，可先用吸砂器吸走表面砂砾。然后再把制作好的框架放入水中，将竹筒样品完全置于框架内。放入后，为了使框架与底面紧密贴合，需要用重物向下压，保证倒入熔融藜芦醛时不会从底部渗出。

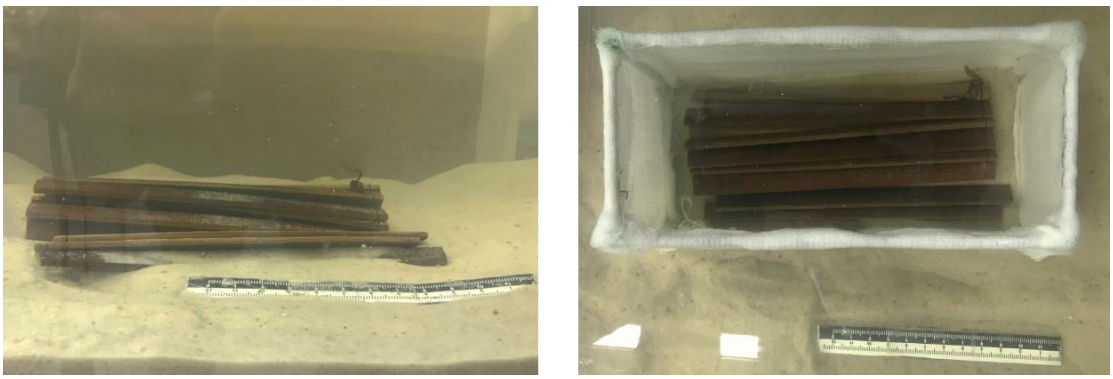


图 3-3 框架-竹筒水下情况

（3）原位固型

根据计算，称取藜芦醛 1 kg（Maclin, China），在 60 ℃下加热至熔融状态，然后用注射器分次、缓慢注入框内。此过程中，在注射器出口处装上对应尺寸的单向阀，防止水倒流至注射器内，导致局部温度骤降、杂质颗粒进入，使得藜芦醛提早结晶堵住注射口，影响后续使用。

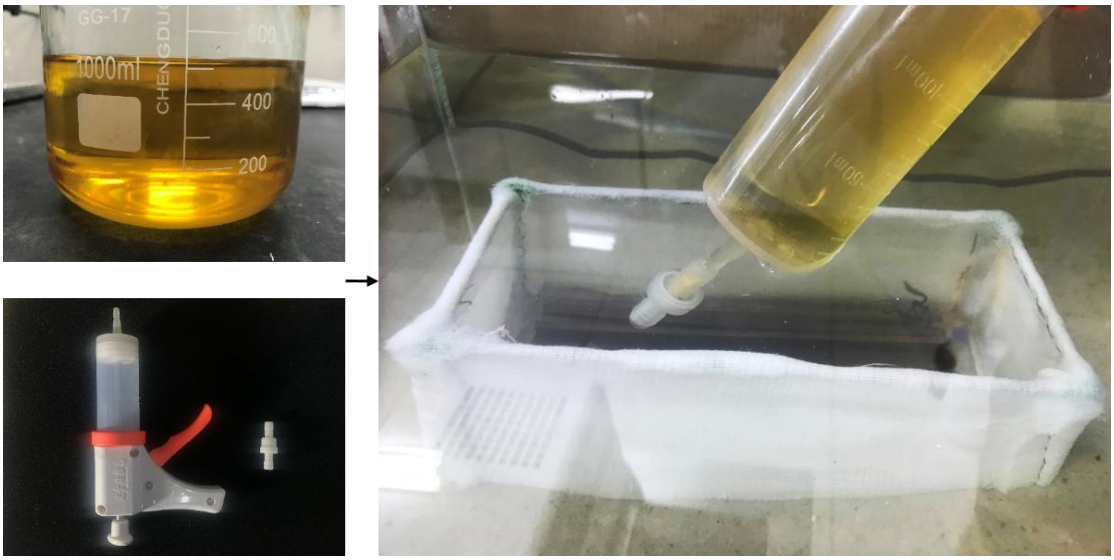


图 3-4 加入藜芦醛水下原位固型

实验过程中发现，仍有部分藜芦醛通过医用纱布的空隙和框架底部渗出，少量藜芦醛在界面迅速结晶后，渗出速率下降，大部分藜芦醛仍能有效加固水下文物。待藜芦醛全部加入后，每隔五分钟对其凝固情况进行记录：

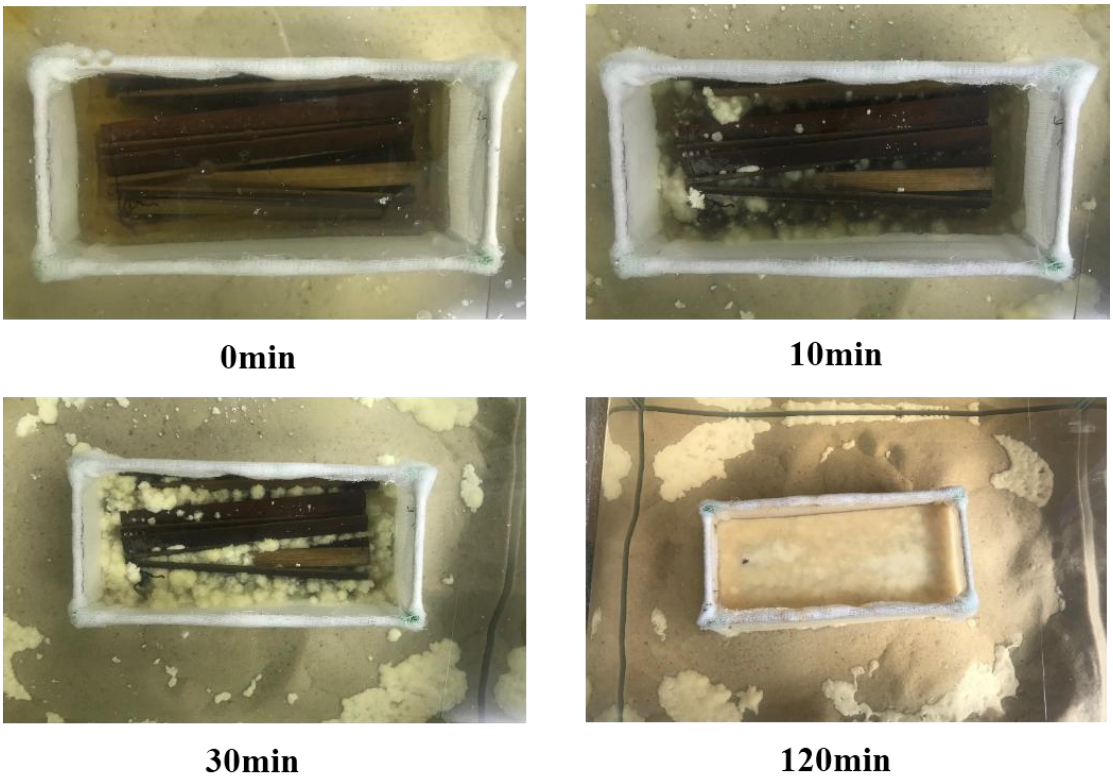


图 3-5 藜芦醛水下固化状况示意图

可以看出，熔融藜芦醛在水下呈现淡黄色油状，包裹在竹简周围，大约 5 min

均保持熔融状态；5 min 过后，底部发现有部分微小结晶生成；10 min 左右，已经肉眼可见大量晶簇由下至上开始生长；30 min 时，顶部的熔融藜芦醛开始结晶，并逐渐覆盖提取对象；大约 120 min 时，水下熔融藜芦醛结晶完全，整体呈现淡黄色固体，多个维度加固模拟文物。

（4）打包提取

尽管藜芦醛已经有效地加固脆弱的水下竹简，但是考虑到实际水下考古的提取工作中，有可能在上升水面或者运输过程中，因为无法避免的碰撞等问题，对文物造成潜在的影响，研究者们在藜芦醛加固层外部又设计了一层环氧树脂-聚氨酯海绵的保护层，在定型、固化后提供高强度的物理保护。

该方法是借鉴了 SASMAP 项目开发的环氧树脂-碳纤维布的水下提取方法，选用多孔的聚氨酯海绵代替了碳纤维布，是因为海绵本身具有一定厚度，可以有效缓冲可能产生碰撞对内部材料的冲击，同时高密度聚氨酯海绵是一种疏松多孔材料，可以快速、大量吸收环氧树脂，并在短时间内固化，节省了水下作业的时间[51]。

根据框架整体尺寸剪好两块海绵（40×20×0.5 cm），将一定量的 AB 型环氧树脂（E51:JH593=2:1，金虹胶业）配好后，快速涂刷至海绵中，放入真空包装袋，排尽空气即可放入水下作业：将两片材料从上下方向包裹加固对象，然后自粘绷带进行整体固定，大约 2h 后，环氧树脂-聚氨酯海绵完成固化，即可将加固整体提取出水。具体过程详见：

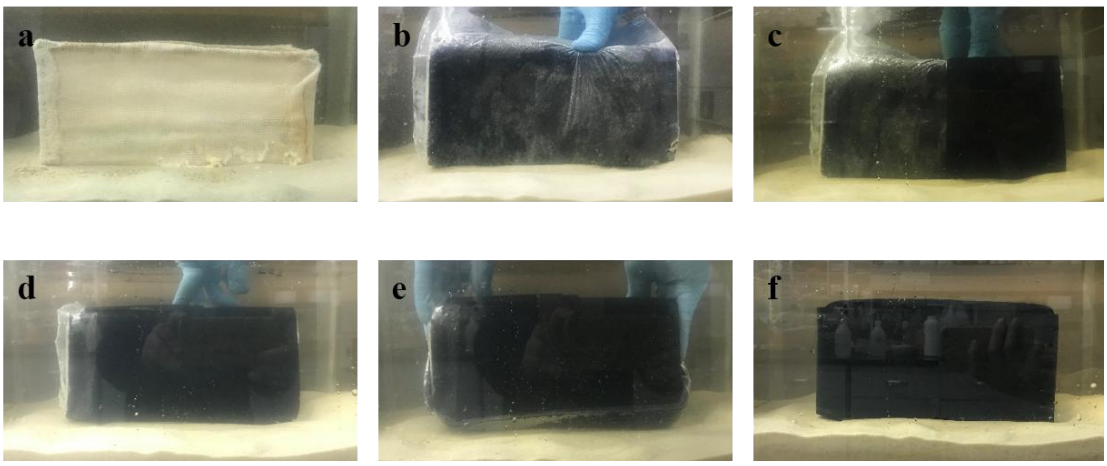


图 3-6 水下打包提取过程

（a：水下框架的正视图；b：使用聚氨酯海绵-环氧树脂包裹框架；c：使用自粘绷带固定

包裹层；d：重复 c 步骤；e：包裹框架侧部；f：打包完毕，静置固化）

（5）复原展示

经过三层水下保护层包裹的竹筒顺利提取出水，取下外层的环氧树脂-聚氨酯海绵保护层。然后，开始去除藜芦醛临时加固层。对于这类临时固型材料，目前常用的去除方法有两种：（1）升华法。藜芦醛本身作为一种香料具有较高的饱和蒸汽压，在鼓风干燥箱中，升至一定温度后，材料会以升华的形式离开加固对象表面，实现“零残留”。这种方法简便易行，但是由于加热和强对流环境，加速了饱水竹木器的水分蒸发和热交换，导致原本支撑空腔的水分快速消失，整体结构迅速开裂或塌陷，会对文物造成不可逆的损害；（2）溶解法。藜芦醛是一种有机材料，易溶于乙醇、丙酮等常见的有机溶剂。

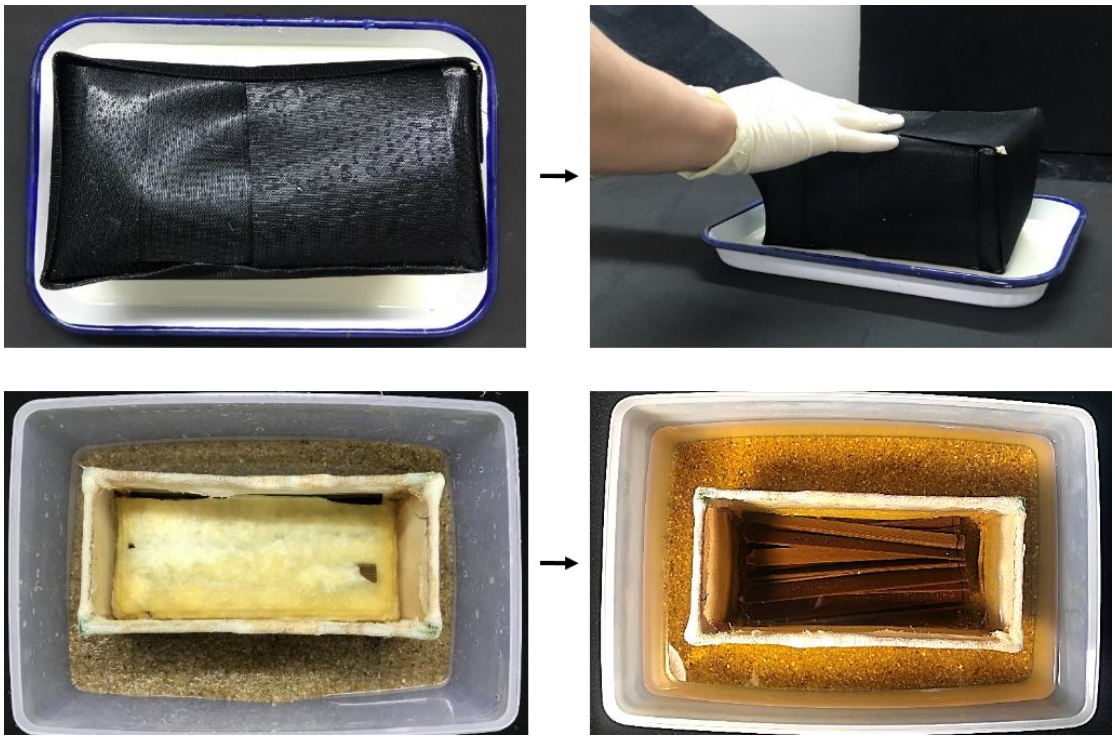


图 3-7 溶解过程图

由于在高温干燥过程中对竹筒可能造成的损害，以及藜芦醛本身易溶于乙醇溶液，因此更倾向于采用溶剂溶解法。同时，使用扫描电子显微镜（SEM）检查了升华法和溶解法处理后的竹筒样品。升华法的样品在 30 ℃的鼓风干燥箱中放置一周，直到质量不再变化。对于溶解法，样品在保护层完全溶解后，放入冷冻干燥机（FD5–2.5，SIM，美国）进行冷冻干燥。用 SEM 观察镀金后的细胞壁降解，操作电压为 5.0 kV。

（6）残留物检测

使用藜芦醛成功在实验室环境中，提取了老化的竹简样品，且保持了竹简在水下的原状，初步达到了实验目的。对于文物本体而言，尤其是脆弱有机质文物，所使用的提取材料是否会对其产生直接的腐蚀，或者在文物表面残留，一直以来都是研究者们关注的重点。

藜芦醛在一定条件下易氧化为藜芦酸。如果在提取过程中，部分藜芦醛进入竹木材的空隙中，或者残留在其表面，则可能在某些条件下氧化为藜芦酸，从而对文物产生更为严重的破坏。因此有必要对该提取方法进行残留物分析检测。

核磁共振图谱分析是准确表征有机化合物纯度、化学结构和官能团的重要方法，该方法既可以定性也可以准确定量已知和未知化合物。本研究对于溶解保护壳后的竹简表面是否残留藜芦醛或其氧化产物进行了核磁分析。具体步骤如下：（1）取加固溶解后的竹简样品、未经加固的对比样品、高纯度藜芦醛；（2）在80 ℃下恒温干燥 24 h 后，分别称取 10 mg 样品，加入 0.5 mL DMSO-d6 充分震荡、溶解；（3）以 TMS 为内标进行 ^{1}H NMR（DD2-500, Agilent, USA）测试，使用 MestReNova 软件对图谱进行数据分析。

3.1.3 结果分析与讨论

（1）提取和复原结果

复原展示中，可以发现与原先水下照片对比，打捞提取后的竹简样品依次排列，整体方位并未发生较大改变，说明该方法对原位加固提取脆弱文物是可行的，满足了对竹简一类重要的文献载体提取的需要。

（2）不同去除方法的 SEM 分析结果

在使用升华法和溶剂去除法去除藜芦醛保护层后，通过扫描电子显微镜（SEM）对两种方法进行了评估，并加入了新鲜竹简和模拟老化竹简进行比较，如图 3-8 所示。新鲜竹简的细胞壁致密，而老化处理的竹简则出现了一定程度的褶皱，表明对竹简的降解是有效的。使用溶解法获得的竹简与图 3-8b 中的样品差异不大，但使用升华法获得的竹简则表现出细胞壁严重剥落和褶皱。

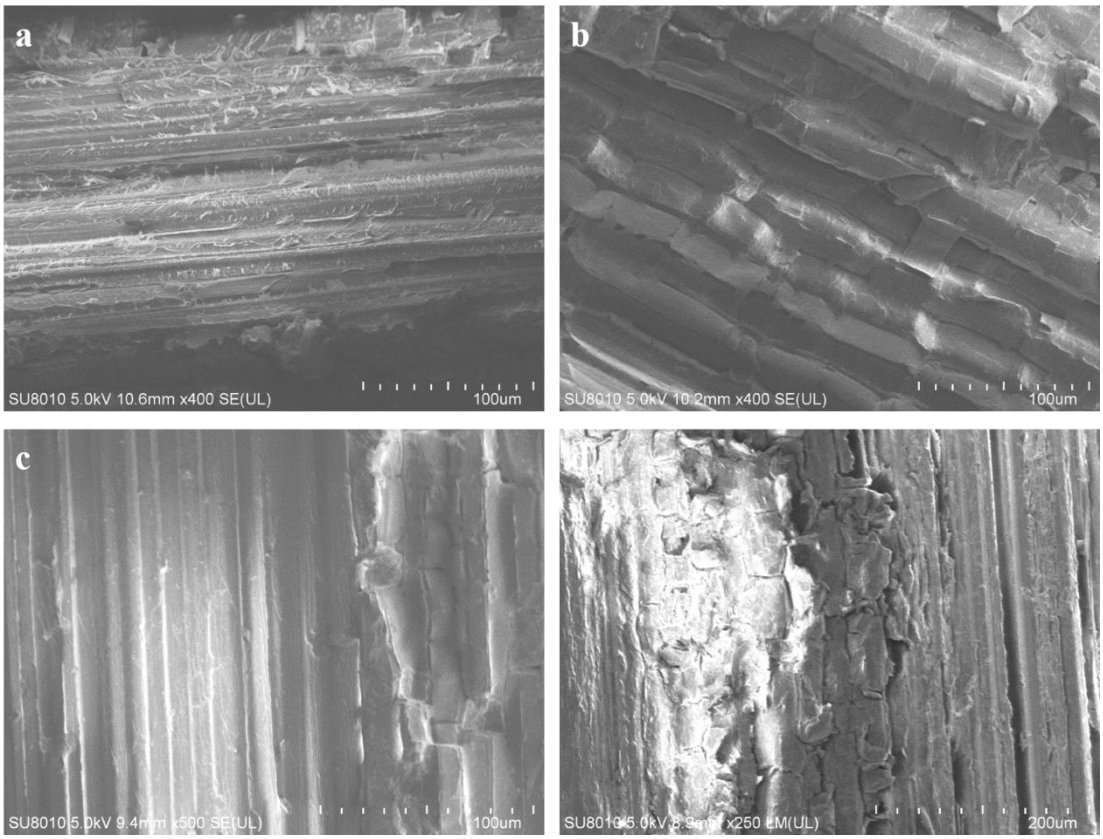


图 3-8 竹筒的 SEM 图

（a: 未处理的竹筒; b: 经 NaOH 老化的竹筒; c: 溶解法脱除藜芦醛的竹筒; d: 加热升华去除藜芦醛的竹筒）

（3）残留物分析检测

对竹筒表面可能存在的物质进行了核磁分析，分析结果：未经加固的对比样品（^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 3.35 (s, 1H)。详见图 3-9a；

高纯度藜芦醛 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.84 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.40 (s, 1H).详见图 3-9b；

加固层溶解后的竹筒样品 ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 9.84 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.34 (s, 1H). 详见图 3-9c。

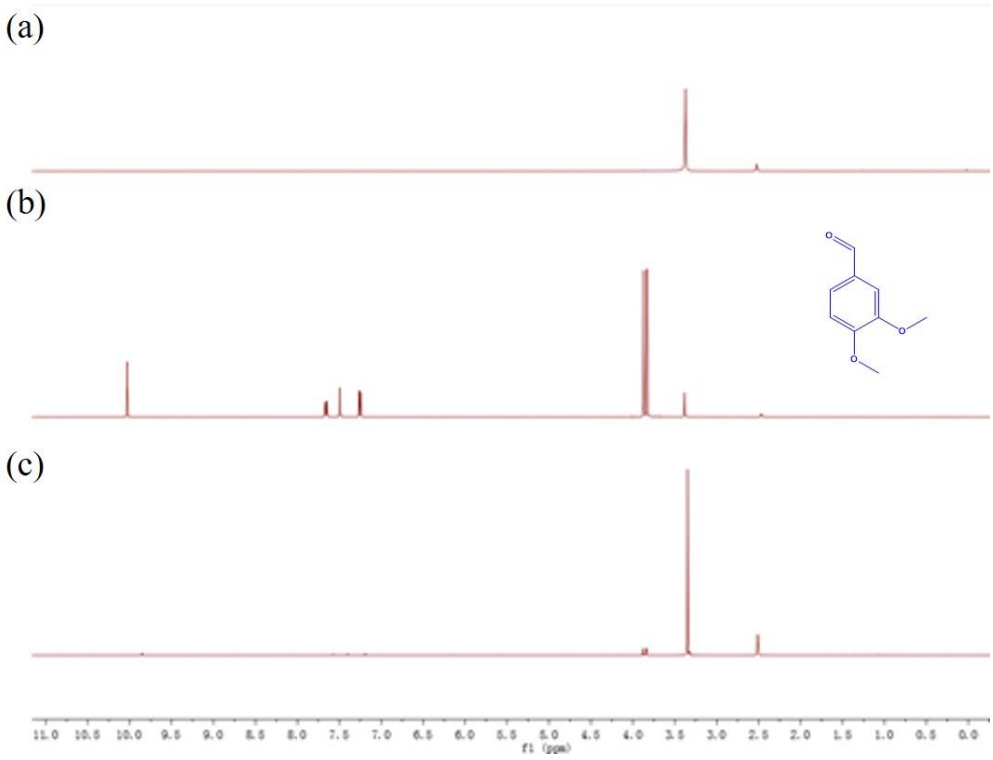


图 3-9 残留物 ^{1}H 检测分析对比图

上图展示了三个样品的核磁共振（NMR）分析组合，从中可以得出以下比较结果：（a）组未处理的竹筒样品仅显示水的溶剂峰；（b）组的分析结果表明，在化学位移 2.5 ppm 处出现的是氘代 DMSO 的吸收峰，而在 3.87 和 3.83 ppm 处则显示了苯环上两个甲氧基的氢峰，化学位移 7.57、7.39 和 7.18 ppm 处的两个氢峰为苯环上的氢，化学位移 9.84 ppm 处的一个氢峰则对应醛基上的氢；（c）组在化学位移 3.87 和 3.83 ppm 处同样观察到了苯环上的氢峰，这表明竹筒表面经过简单溶解后仍有藜芦醛残留。由于藜芦醛本身具有较强的挥发性，在未来的保存过程中可通过升华法完全去除。

本节使用藜芦醛这一新型水下原位固型提取材料对水下竹筒进行了模拟实验，设计并改良了三层包裹结构，有效解决了脆弱木质文物的提取问题，并对出水的竹筒复原后进行残留物检测，检测发现该方法可以有效控制加固剂在文物表面的残留量，同时利用藜芦醛易挥发的特性，在日后的展示过程中可以进一步挥发去除[115]。

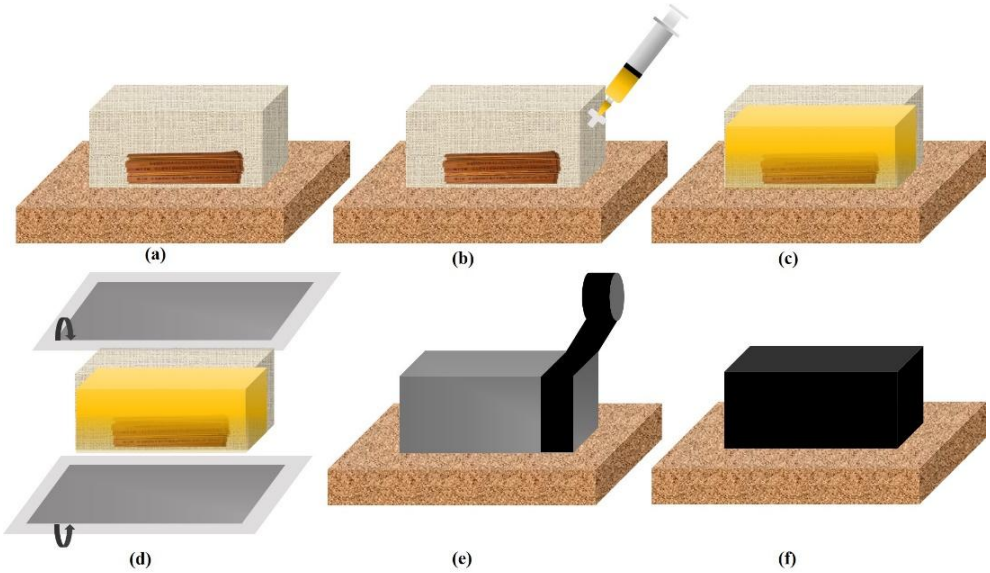


图 3-10 提取过程整体流程示意图

（a:将水下饱水竹筒置于提取框架内；b：往框架内注入藜芦醛；c：等待藜芦醛完全固化；d：取吸附环氧树脂的聚氨酯海绵将框架整体包裹；e：使用自粘绷带固定环氧-海绵包裹层；f：完成原位固型提取）

3.2 饱水船木的水下原位提取

在实验室环境中初步验证了藜芦醛原位水下提取脆弱竹简的可行性，但这一方法能否适用于海洋水下考古的文物提取仍需进一步研究。本小节将通过实验系统探究以下几个问题：（1）海水含盐率、水温和压强对藜芦醛凝固时间的影响；（2）筛选合适的材料并研制出可以在水下 1 小时内保持熔融藜芦醛不凝固的保温罐；（3）设计适用于水下脆弱文物及遗迹随形打包的材料和方案；（4）研究藜芦醛使用后是否可以回收及具体回收方法。

同时，在实验室中模拟海样环境，以“南海 I 号”沉船残木作为水下提取对象，验证水下临时固型包裹和提取后原状呈现的全过程，以完成面向海洋实际应用前的系统性中试实验。

3.2.1 实验方法

（1）含盐率、水温对藜芦醛凝固时间的影响

海水中含有大量的 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-和 SO_4^{2-}等，其中主要代表的阴离子为 Cl^-，阳离子为 Na^+，将离子浓度转化为水中含盐率的概念，即单位体积海水中所含的 NaCl 浓度，来研究藜芦醛凝固时间的影响。一般认为海水中 NaCl

浓度为 3.0%，约 0.6 M，不同水域会有所不同，设置含盐率在 0-3.5%范围内。水下温度对藜芦醛的凝固时间影响也是一个重要因素。根据常见的水下考古工作时的水温，设置实验温度为 8-24 ℃。

实验操作如下：在 50 mL 塑料杯底部铺上一层 100 目细砂，并往杯内加 20 mL 0-3.5%（w/V）的 NaCl 溶液（海水中平均氯化钠浓度为 3.5%，0.6 M），用水浴控制水杯温度（8-24 ℃）。每次往水下滴加 1 mL 熔融的藜芦醛，并记录从藜芦醛接触水下砂表面开始到完全凝固所需时间为该环境温度下藜芦醛的凝固时间。以水温和氯化钠浓度作为变量，设计并完成双因素正交实验。

（2）静水压力对藜芦醛凝固时间的影响

静水压力（hydrostatic pressure）是指在流体（如水）中，由于流体的重力作用而产生的压力。这种压力在流体静止时存在，主要与流体的密度(ρ)、深度(h)和重力加速度(g)有关，计算公式为：

$$P=\rho\times g\times h \tag{2-18}$$

在水下每增加 10 米，静水压力就会增加一个大气压（约 0.1 MPa）。为考察水压变化对藜芦醛凝固时间的影响，使用高压反应釜控制实验中的压力。随着科技进步，尤其是水下载人潜水器的快速发展，人类将深海考古已经推进至水下 5000 米左右，但鉴于目前常见的水下考古最大深度大约在 30 米左右，因此控制高压釜的压强范围为 0-0.3 MPa。

实验中，量取 20 mL 去离子水倒入高压釜的聚四氟乙烯内胆中。每次往水下加入 5 mL 熔融藜芦醛，放入高压釜内旋紧后通入一定压力的压缩空气。等待 5 min 后停止通气，打开反应釜称量已凝固的藜芦醛的质量，记录数据并计算固体占比，以评价藜芦醛在不同压力下的凝固情况。

（3）保温容器的设计和性能测试

藜芦醛加固水下脆弱文物的本质是物质的固-液相变过程，即熔融状态的藜芦醛在水下逐渐凝固最终将脆弱文物固型。这一过程意味着，自潜水员携带材料下水至完成加固的所有操作，藜芦醛必须始终保持熔融状态。然而，水下较大的压力、较低的温度、可能进入藜芦醛的部分杂质以及潜水员下水和操作所需的较长时间，均可能导致藜芦醛提前结晶。如果大部分藜芦醛在未加固前就开始结晶，不仅可能影响水下提取的工作效率，甚至可能使提取工作无法进行。因此，急需

设计一种装置能满足相关要求并便于水下操作的储存装置。

本研究设计制作一种双层保温瓶，内部为高密度的 PET（Polyethylene terephthalate）材料内胆，该材料的熔点为 250-255 ℃，装入熔融藜芦醛后仍能保持稳定。瓶口用铝箔封闭后，具有良好的密封性。外层采用高密度的 PP（Polypropylene）材料，具有较大的抗压能力。中间隔层加入保温材料以减小热量传递，使之具备较好的保温能力[116]。

选用的保温材料有以下几种：（1）聚氨酯组合涂料。该材料导热系数仅有 0.03W/m·℃，保温性能好，性价比高，是目前使用最多的保温涂料；（2）复合硅酸盐保温涂料。该涂料是一种呈微孔网状结构的阻隔型保温涂料，广泛应用于管道的外壳保温；（3）保温海绵与隔热绑带。两种通过增加内层厚度增加保温效果的物理材料。

实验不仅单独检测了上述材料的保温效果，还在保温涂料和保温海绵、隔热绑带组合使用，验证其保温效果。待保温装置制作完成后，将初始温度为 60 ℃的热水加入其中，密封后浸入 20 ℃恒定水浴，每隔五分钟测量一次内胆中的水温并记录数据，以对比不同材料的实际保温效果。

（4）随形金属围栏的筛选实验

原本设计的金属框架虽然能在提取文物时提供一定的支撑强度，但是制作不便且只能针对固定体积的文物，无法重复使用。因此，研究者们改良了这一设计，提出使用可随形可变的金属围栏代替金属框架。这种设计不仅能够重复利用，还能在减少藜芦醛用量的同时解决支撑问题。

最初考虑使用厚度为 1 mm 的金属片作为随形围栏，能较好地解决底部熔融藜芦醛的外渗问题。然而，考虑到锋利的金属片很可能在水下划伤潜水员或者划破潜水服，因此决定设计使用一定目数的金属网作为围栏材料。这种金属围栏可以根据待提取文物遗迹的形状，在水下环绕文物，以约束熔融藜芦醛在金属网内凝固，然后整体打包提取。该方法可以根据水下文物的分布进行随形包裹，相较之前使用的金属框架，制作过程更加简便，并能明显减少藜芦醛的用量。

实验从强度和防藜芦醛渗出两方面考虑，选用铜网和不锈钢网作为围栏，目数在 80-150 目之间。通过测试熔融藜芦醛在不同金属网表面的接触角和渗漏情况，筛选出最合适的金属网材料。

（5）藜芦醛的回收实验

对于一些较大体积的水下遗存，或分布较为分散的文物，加固文物本体和环境信息所需要消耗的藜芦醛材料较多。从绿色环保的角度出发，如果可以通过一定方法回收藜芦醛，且保证回收过程中藜芦醛没有发生化学变化，仍能在后续的使用中表现较好的加固效果，将大大减小日后实践应用的材料成本。

在前文中已经使用入 30%的乙醇溶液对藜芦醛-文物的加固体系进行溶解，以恢复文物原状。本实验将溶解后得到的混合溶液装入旋转蒸发器的梨形瓶中，在 70 ℃真空环境下进行旋转蒸发，对回收的藜芦醛和凝固产物进行 FT-IR 检测检测，判断是否产生对文物安全有危害的物质影响材料的再利用。

3.2.2 实验结果与讨论

（1）含盐率和温度的影响

测量得到藜芦醛在不同含盐率水溶液和不同温度下的凝固时间数据如图 3-11 所示：

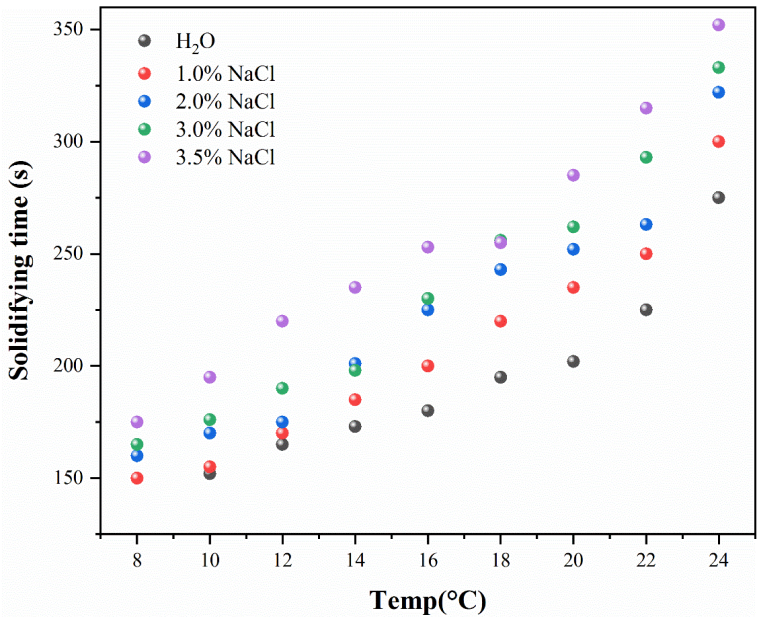


图 3-11 不同温度和含盐量条件下藜芦醛的结晶时间

从图中可以发现，随着水溶液温度的升高，所有组分的藜芦醛凝固时间增加，增加的幅度在 62.5-112.5%不等。同时，较高的氯化钠浓度也导致较长的凝固时间。总体来看，在海水中（3.5%NaCl）藜芦醛的凝固时间比在淡水中要增加约 35%。

这可能是因为温度的升高会降低整个溶液的饱和度，不利于凝固过程的进行，

导致藜芦醛凝固时间的增加。在同一温度下改变溶液中氯化钠浓度，也在一定程度上影响藜芦醛的水下凝固时间，这是因为离子吸附在晶核上后，产生电离效应抑制晶核的生长[117]。

（2）水下压强的影响

测量得到的不同压强下藜芦醛在 5 min 内固化质量百分比如图 3-12 所示。

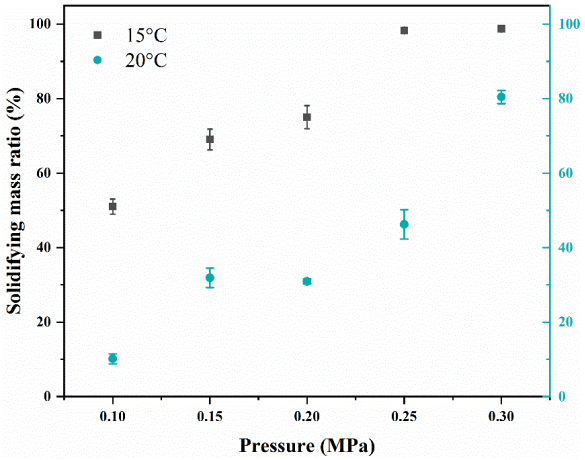


图 3-12 不同压力下藜芦醛 5 min 中结晶质量比

实验结果表明，随着压强增加，藜芦醛凝固速率明显加快。当压强达到 0.3 MPa 时（约为水下 30 米深压强），熔融藜芦醛几乎完全凝固，凝固效果为浅水环境下的 200%以上，说明较大的静水压力能显著促进熔融藜芦醛的固化。

这一现象可能是由于压力的增加会导致晶体过冷度提升，从而使自发成核过程更加容易发生。同时，高压导致分子间的相互作用增强，进而提高了凝固速率[118,119]。

（3）保温容器的保温效果

对所述的四种保温材料，单独或复合作为保温层制作保温容器，测量保温效果，结果见图 3-13。在保温涂料中，聚氨酯保温涂料的保温效果较好；在保温包裹物中，海绵包裹的保温效果较好。将聚氨酯保温涂料与海绵包裹结合起来，即在内层容器外包裹上海绵，然后用聚氨酯保温涂料填满内外容器之间的空隙，得到的复合保温容器的保温效果最好。由聚氨酯+海绵制作的保温容器可以使熔融藜芦醛在 1 h 时间内不凝固，该容器完全能够满足在海水环境和一定深度海域中提取文物时对熔融藜芦醛保温防凝固的要求[120]。

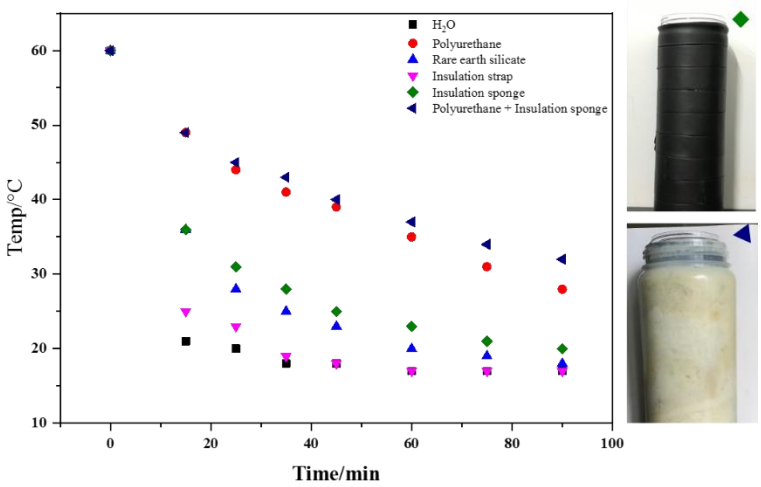


图 3-13 四种保温材料单独或复合使用的保温效果

（4）随形金属围栏的确定

通过测试熔融藜芦醛在不同围栏材料上的接触角来确定防渗漏效果。实验发现，熔融藜芦醛在金属网上的接触角随着网孔目数的减少（孔径增大）而减小，较小的接触角意味着更佳的润湿性，使熔融藜芦醛更易渗透；而金属网网孔目数增大（孔径减小）时，接触角增大，熔融藜芦醛不易渗漏。然而，较大，目数的金属网也更加轻薄柔软，机械强度更低。因此，经过综合分析，最后选用 100 目的 304 不锈钢网作为随形金属围栏材料。

（5）藜芦醛回收产物成分分析结果

按照旋蒸回收方法，使用 FT-IR 分析从藜芦醛-乙醇溶液旋蒸得到的浓缩液和最后的凝结产物，结果表明其红外光谱谱图均可与藜芦醛的标准谱图匹配，因此可以认为回收产物仍然是藜芦醛。这说明在 70 ℃条件下进行旋转蒸发并不会改变藜芦醛的化学成分，不会影响其后续的循环再使用。

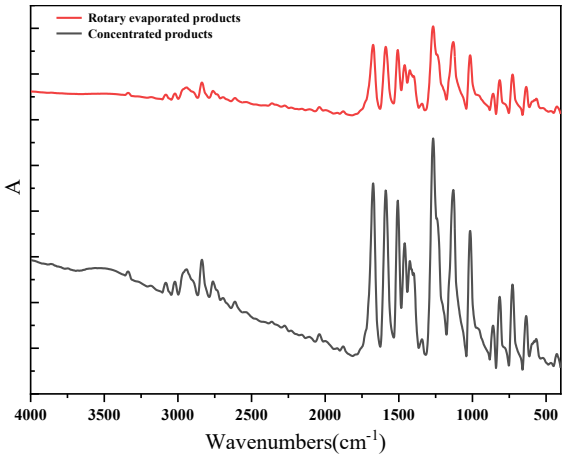


图 3-14 从藜芦醛-乙醇溶液旋蒸回收的浓缩液和最后凝结产物的 FT-IR 图

3.2.3 水下固型提取实验

海洋水下文化遗产埋藏情况复杂多变，在沙底或淤泥底的文物又以全掩埋或者半掩埋状态存在，考虑到海水的性质、深度，以及文物及遗迹在水下分布的各种情况，需要进行中间试验来确定一般性固型提取步骤，以适应各种实际应用情况[121]。本次中试实验就以南海 I 号沉船船木为提取对象，在实验室 1 米水深、全掩埋的模拟环境中进行试验，进一步验证提取装置和方法的可行性。主要步骤如下：

（1）制作藜芦醛的保温装置

制作聚氨酯+海绵双层保温容器：先在内罐的外面包裹一层保温海绵，在内罐和外罐中间层注入聚氨酯涂料（A:B=1:1），做成双层保温罐。使用时，先向内罐中注满熔融的藜芦醛液体，然后使用铝箔热封，以保证保温罐的密封性。水下应用时，只要戳破铝箔熔融的藜芦醛液体就会流出，并在待加固物体表面凝固。

（2）水下文物保存状况模拟

为模拟水下较大脆弱文物及遗迹可能的埋藏情况，本实验采用 9 块不同大小的“南海 I 号”沉船的船木残骸（K4NH-3），随机地散落在堆上，并随意地掩埋一定深度，拍照记录位置。整个提取文物范围横向跨度为 47 cm，纵向跨度为 38 cm。然后注入模拟海水（3.0%NaCl 水溶液）进行原位固型提取中试实验（见图 3-15A1）。

（3）水下原位固型包裹和提取

使用吸砂器吸去水下文物表面的砂粒，并用毛刷清理文物，使文物整体逐渐显现（见图 3-15A2）。

根据水下文物分布的尺寸范围，选用合适大小的 100 目 304 不锈钢网制作成随形金属围栏（见图 3-15A3）。聚丙烯纤维布与熔融藜芦醛有较好的接触效果，能够使藜芦醛在水下更快铺展，从而与木材表面更易接触。同时，在整体材料凝固后，聚丙烯纤维布可以较好提高固型体的结构强度。将聚丙烯纤维布覆盖在文物表面（见图 3-15B1）后，戳破双层保温容罐的铝箔封口，往随形金属围栏内倒入熔融藜芦醛（见图 3-15B2），直至页面没过文物。（图 3-15B3）。

待藜芦醛完全凝固后，使用吸砂器从文物整体的一端开始清理下部的泥砂，为插入底板提供空间（见图 3-15C1）。使用具有一定柔性的聚四氟乙烯板作为底

板，在距离文物底部约 2cm 处插入聚四氟乙烯板（见图 3-15C2、C3），并在底部放入事先准备好的聚氨酯海绵-环氧树脂保护层，将另一片保护层铺在框架顶部，用夹子进行初步固定（见图 3-15C4、C5），随后用自粘绷带完成整体打包。静置一段时间，待海绵内的环氧树脂完全固化后，发现提取对象整体具有很好的抗碰撞性能，能够顺利地从水下环境中提取并转移到实验室中（见图 3-15C6）。

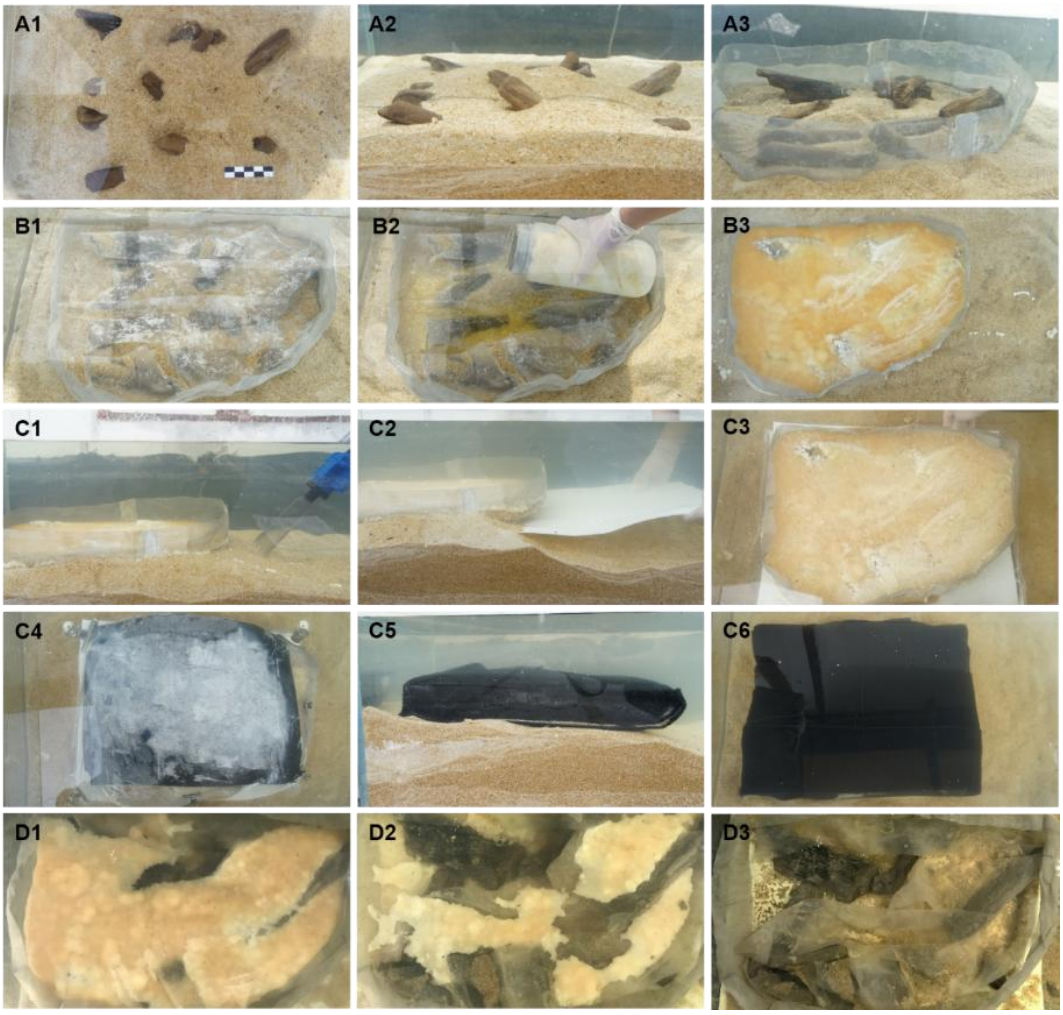


图 3-15 水下原位固型打包提取饱水船木的流程图

（4）水下文物原状的恢复

在实验室中，去除文物包裹体的自粘绷带以及外面的二次加固层后，将藜芦醛-文物凝固体浸泡在 30%的乙醇-水混合溶剂中。经过约 48h 的溶解，藜芦醛能够被去除掉，文物在水下的原始状况被完好无损地保留下来（见图 3-15D1-D3）[122]。

3.3 小结

本章内容对藜芦醛在临时加固海洋水下文物的应用方面进行了实验室探索和中试实验，实验研究了氯化钠浓度、温度、压强等因素，对藜芦醛凝固速率的影响，并对大量使用的藜芦醛进行了回收利用。同时还设计了一套可应用于实际的加固方法和配套设备，以“南海 I 号”船木作为临时加固对象进行了中试实验，该中间实验可为未来面向海洋考古的实际应用提供基础数据和借鉴。主要结论如下：

（1）在一般海水中（约 3%NaCl）藜芦醛的凝固时间比在淡水中要长，且与浓度变化呈正相关，这主要是水中的离子效应决定的。同时凝固时间与水压大小和温度呈负相关，这是由于较大的压力促进了藜芦醛晶体自发结晶的速率，较高的温度降低了其溶解度，使其更易结晶。

（2）经过低浓度乙醇溶液溶解的藜芦醛，在 70 ℃条件下进行分离和回收，旋转蒸发不会改变藜芦醛的化学成分，可再利用，减少实验整体消耗。

（3）由聚氨酯+海绵作为保温层的双层保温容器可以使熔融藜芦醛在 1 h 时间内不凝固，能够满足在海水环境和一定深度海域中提取文物过程的保温防凝固需求。使用 100 目的 304 不锈钢网作为水下临时固型的围栏材料，具有很好的支撑和抗拉强度，是比较实用的临时固型打包材料。

（4）在模拟环境中，以“南海 I 号”沉船残木作为水下文物进行了临时固型和提取后原状呈现的全过程模拟实验，成功将脆弱的船木原状取出。

4 影响藜芦醛水下结晶因素的量化分析

在第 3 章中，实验室模拟环境检验了藜芦醛对水下脆弱木质文物的提取功能，面向海洋环境的实际应用探讨了温度、含盐量和静水压力等因素对其水下凝固的实际影响，初步得到了各因素的定性影响规律，为实际的水下考古实践做好了准备。但是，水下提取脆弱文物的行动受考古潜水员水下工作时间的限制，必须在任务交接的时间内，保证藜芦醛已经完成固化，这个时间过短，影响第一批潜水员的操作，如果过长也影响作业效率。精准预测藜芦醛水下凝固时间，充分量化每个因素对其凝固时间的影响作用，成为解决该问题的重要步骤。

本章研究将继续深化温度、含盐率和静水压力的因素对藜芦醛凝固水下凝固时间进行实验，得到多条件下藜芦醛水下凝固时间的经验方程，在研究过程中充分探讨藜芦醛水下凝固的理论研究，并计算其介稳区间。同时，针对不同水域环境差异较大，对藜芦醛的凝固时间进行了控制因素研究。

4.1 藜芦醛水下结晶因素的量化分析

4.1.1 实验设计

考虑到第 3 章中对结晶情况的定性分析不能满足精准掌握结晶时间的需求，本章研究中新增结晶初始时间 t_a(s)和结晶持续时间 t_v(s)和结晶效率 E_v(mL/s)三个对象，对水下各因素对藜芦醛的结晶情况影响有更精准的判断。

针对实际应用环境中环境因素的影响，本章继续考察温度、静水压力、含盐量对结晶时间的影响，同时加入水和熔融藜芦醛不同的体积比（Vr）进行考察，以寻求不同体量藜芦醛的结晶情况是否存在较大差异[123]。

使用低温恒温槽（DC-1006，上海平轩科学仪器有限公司）控制不同温度梯度。参考实际应用时的海水温度，实验设定的温度范围为 6 ℃、9 ℃、12 ℃、15 ℃、18 ℃。在血清瓶中加入 5-20 mL 去离子水（代表含盐率 0%），在设定温度下稳定 10 分钟后，加入不同体积的熔融藜芦醛（1-5 mL）。藜芦醛保证熔融温度为 55 ℃，以确保同组实验的温度差一致。

使用高倍率摄影机全程记录结晶过程，以血清瓶底部出现肉眼可见的白色或淡黄色针状晶体为标准，认为藜芦醛此时开始结晶，记录初始结晶时间 t_a。需要

说明的是，熔融藜芦醛在滴入过程中会在水表面产生一层油膜，部分实验组中表面结晶时间比实际时间提前，但在实际引用过程中不会发生此类情况，因此以底部出现白色或淡黄色针状结晶为初始结晶时间的判断依据；在一段时间内，针状晶体逐渐聚合，晶体颜色逐渐加深，体积逐渐增大，形成淡黄色的块状结晶层，直至颜色和体积不再发生改变，作为藜芦醛结晶完全的标志，记录此时时间为 t_b（s）。

在不同温度、静水压力和含盐率的情况下进行不同体积比的梯度实验，得到结晶持续时间 t_v：

$$t_v = t_a - t_b \tag{4-1}$$

和结晶效率 Ev：

$$E_v = \frac{V_v}{t_v} \tag{4-2}$$

对获得的数据进行预处理，剔除实验异常的数据，计算每组变量下均值和标准差，并绘制相关的箱型图。通过计算各变量和结晶持续时间的相关性，确定影响结晶的主要变量，以及和结晶持续时间的相互关系。根据所得关系，构建关于结晶持续时间的经验方程。

4.1.2 实验结果与分析

（1）水与藜芦醛体积比对结晶情况的影响

在本实验中，我们通过设置不同的水与藜芦醛体积比进行实验，分析体积比对藜芦醛结晶过程的影响，控制其他环境因素为压强：1.01 MPa，含盐量：0%，水温：15 ℃。体积比对结晶初始时间的影响如图 4-1 所示：

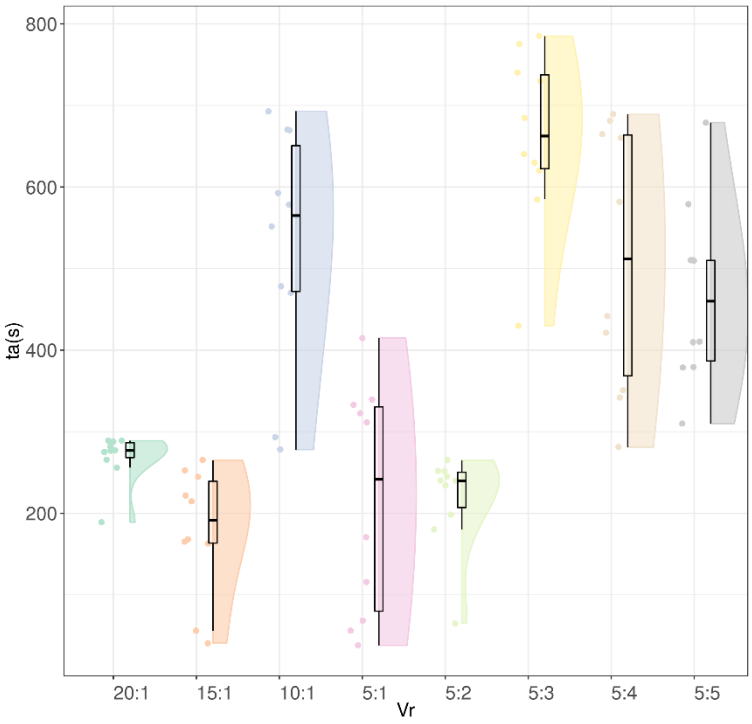


图 4-1 结晶初始时间与体积比的关系

可以发现，水与藜芦醛的体积比减小的过程中，初始结晶时间并没有呈现出规律性的变化。中体积比（15:1、10:1）的数据分布较为宽广，表明这些组别中的结晶时间存在较大的差异；低体积比组（5:1、5:2、5:3）表现出较为集中且较短的初始结晶时间，这说明随着藜芦醛体积的增大，整体结晶过程更加一致且相对增速。水与藜芦醛体积比对初始结晶时间的影响并不显著，说明体积比不是决定藜芦醛开始结晶的主要因素[124,125]。

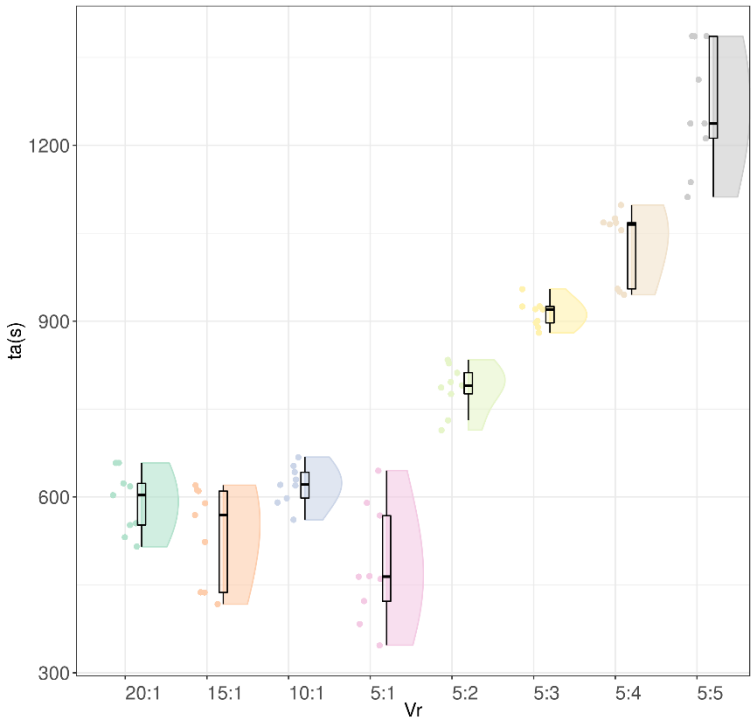


图 4-2 结晶持续时间与体积比的关系

对 V_r-t_v 图进行分析可以初步发现，随 V_r 值减小，数据点的分布范围逐渐向较高的 Tv 值方向移动。这表明结晶持续时间 t_v 值总体上随着 V_r 的增加而增加。在较小的比值区间中（20:1-10:1），t_v 的中位数主要分布在 600-700 s 的范围内，此时的体积比变化对结晶持续时间的影响较为有限；当体积比从 5:1 逐渐增加至 5:5 时，t_v 值的中位数和对应的数据点分布显著上升，从 600 s 增加至 1100 s 左右，并且呈现成较为明显的对数增长趋势。这一趋势表明，在体积比较高值范围内，其变化对结晶持续时间具有显著的正向影响。

$$t_v \propto \ln(\frac{1}{V_r}) \tag{4-3}$$

随着熔融藜芦醛体积的增加，整体的结晶持续时间增长是因为在相同条件下，需要突破界面关系，完成相变的藜芦醛分子呈倍数增长。观察结晶效率 E_v 随 V_r 变化图可以发现，随着 V_r 增大，结晶效率有了明显的提高，说明在一定范围内，大量的藜芦醛分子在液相状态时，会增加结晶的速率，当体积增大到一定范围后，这种增速逐渐被更多分子数量稀释，使得整体结晶速率维持在 100-260 s/mL。

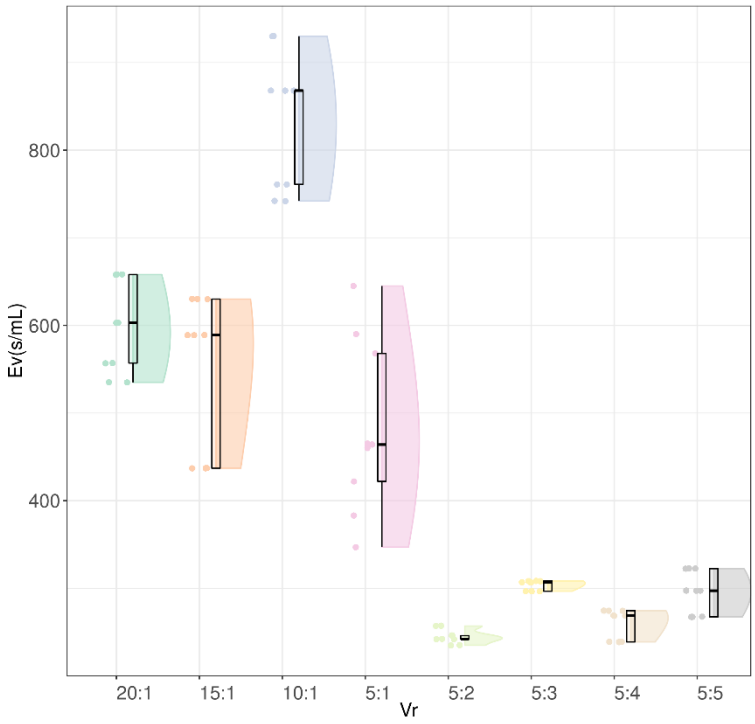


图 4-3 结晶效率与体积比的关系

（2）温度对结晶情况的影响

温度对初始结晶时间的影响如图 4-4 所示。由于在体积比对初始时间的影响部分中，已经探讨了该体积比对初始结晶时间的影响十分有限。基于此研究通过整合不同体积条件下的实验结果发现，初始结晶时间与温度呈现明显的相关性，体积比的差异并未在实验范围内呈现出统计学上的显著差异。在温度较低时（6 ℃），初始结晶时间集中在 50-150 s 范围内，且表现出较好的重复性；随着温度的升高，初始结晶时间逐渐延长，且在 15 ℃ 和 18 ℃ 的实验中均存在上方离散点，说明随着环境温度的升高，结晶稳定性降低实验稳定性降低。因此，在该实验体系中，温度被认为是改变初始结晶时间的核心控制参数[123]。

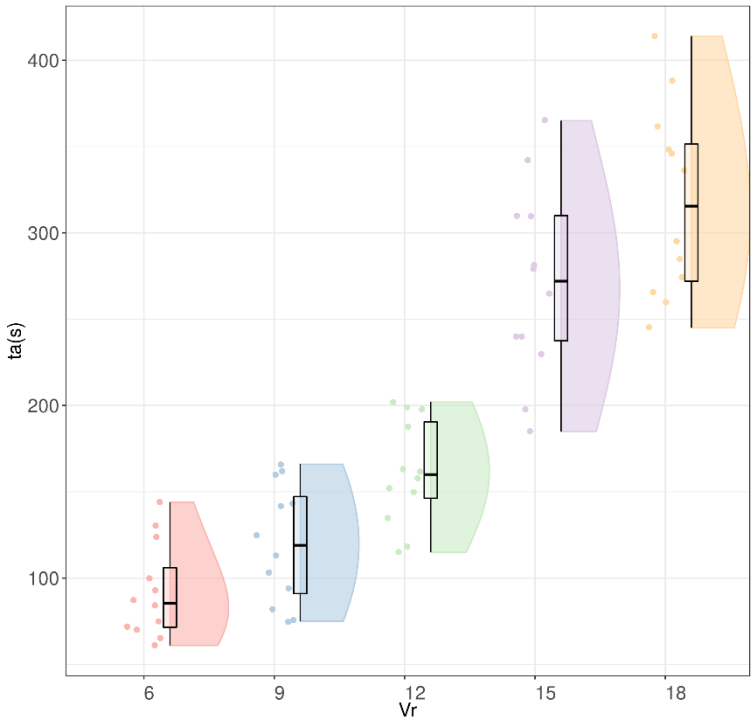


图 4-4 结晶初始时间与温度的关系

通过对不同水-藜芦醛体积比（5:1 至 5:5）在温度梯度（6-18 ℃）下的结晶动力学行为，可以发现：在低温区间（6-12 ℃），各体积比的结晶时间相对接近，其均值分布在 205±45 s 至 409±72 s 范围内，仅 5:1 体系在 6 ℃条件下，结晶时间为 206±46 s，表现出明显的动力学优势，较同温度下其他体积比体系缩短约 35%，说明当体系处于低温环境中时，体积比对结晶过程的调控作用被热力学因素稀释，此时环境温度成为主导结晶速率的关键参数。

同时，在中等温度区（9-12 ℃），结晶时间随温度升高呈现非线性变化。以 12 ℃为例，不同体积比的结晶时间平均结晶时间较 9 ℃条件下降低约 5.2%。但是从各温度的平均值中可以发现，随着温度的升高，结晶持续时间也随之延后。

在高温区（15-18 ℃），结晶持续时间受温度的影响更加明显。当温度升至 15℃后，结晶时间呈现指数增长趋势，18 ℃条件下的平均结晶时间达到（1292±156）s，较 12 ℃数据平均值增长 215%。此时体积比的调控效应开始凸显，5:5 体系在 15℃的结晶时间（1478±138）s 较 5:1 体系（449±22）s 延长 229%，表明高温条件下体积比对分子间作用力的影响权重显著增加。

统计结果表明：在 T<15 ℃时，体积比参数对结晶时间的贡献度仅为 8.7%（ANOVA，p=0.12），而当 T≥15 ℃时，其贡献度跃升至 34.5%（p=0.003）。这一相变特征证明，在低温结晶体系中，热力学因素对结晶动力学的调控作用占据主导地位；而在高温区，体积比引起的浓度变化与温度产生协同效应，共同决定晶体生长速率。整体来看，温度对结晶持续时间呈较低的指数增长情况。

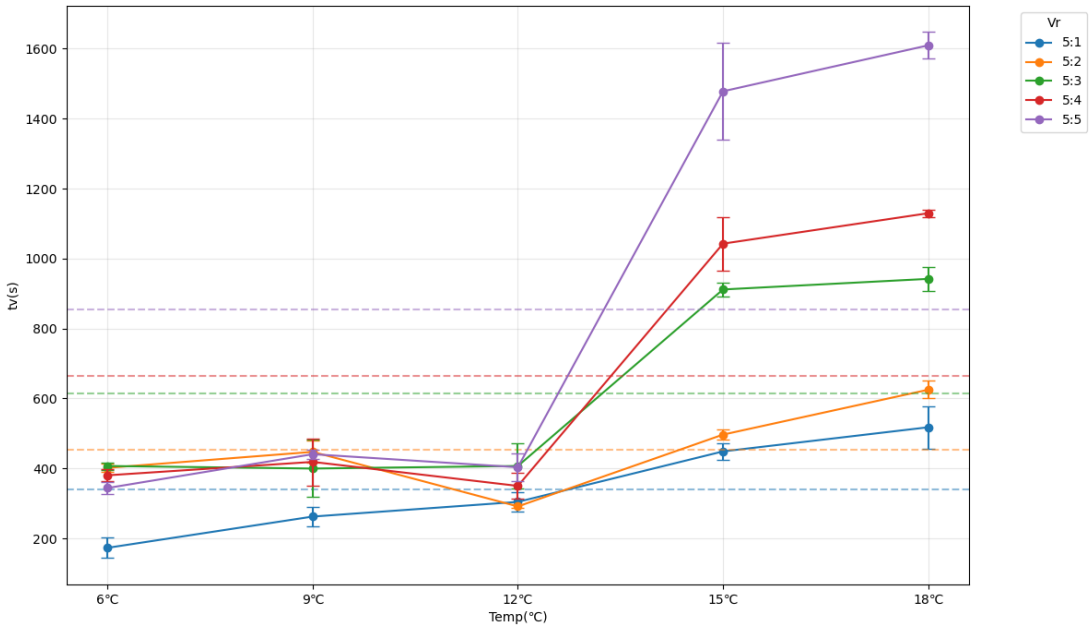


图 4-5 结晶持续时间与温度的关系

根据所获数据对温度和结晶持续时间进行了拟合，忽略体积比影响，以 5:1 时的数据进行拟合，考虑分段式方程拟合，即设定 6-9 ℃为第一影响区间，9-18 ℃为第二影响区间，得到分段拟合方程：

$$t_v=\begin{cases}44.6T-100.5 & (6\le T\le 12)\\ 21.3T+132.8 & (15\le T\le 18)\end{cases} \tag{4-4}$$

虽然分段方程均匀分布表现温度与结晶持续时间的关系，但是缺乏明确的物理化学意义，因为考虑到热力学对结晶效果的驱动是单一的热力学驱动，因此舍弃多段拟合，考虑使用多项式回归方程拟合，得到拟合方程：

$$t_v=0.49T^2+17.44T+52.16 \quad (R^2=0.982) \tag{4-5}$$

该方程虽然在高温区存在轻微的偏离，但是能够充分说明温度对结晶持续的延长逐渐增加。

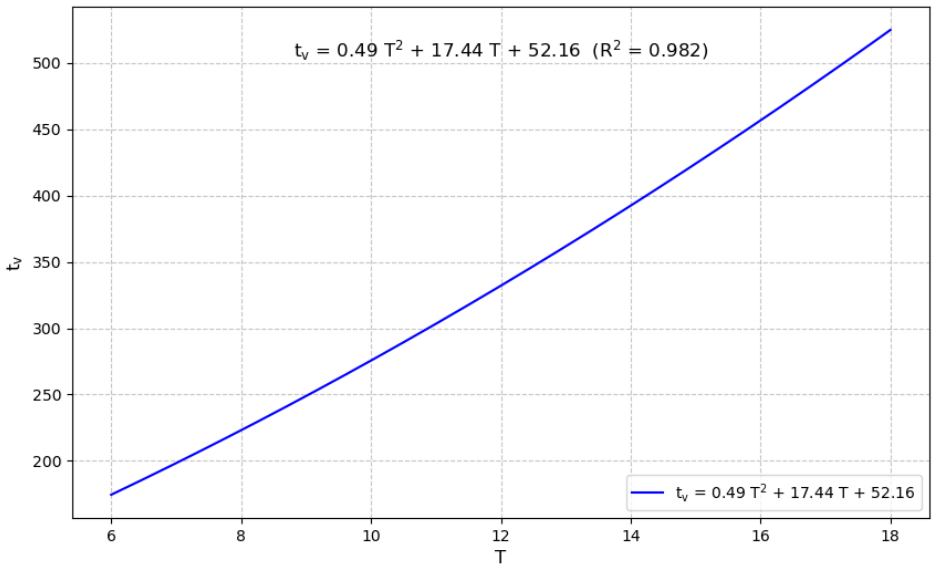


图 4-6 结晶持续时间关于温度的函数示意图

温度对结晶效率的影响同样较体积比有更明显的增强作用，主要体现在 5:1 体积比在 6℃时 E_v=82 s/mL，较 5:5 体积比（E_v=108 s/mL）仅降低 24%，显著弱于高温区的差异；随体积比增大呈指数增长趋势，5:1 体积比在 18℃时 E_v=149 s/mL，而 5:5 体积比 E_v=315 s/mL，差异达 111%。体积比对 E_v 的贡献度（ANOVA）从低温区的 8.7%跃升至 34.5%（$p<0.01$）。

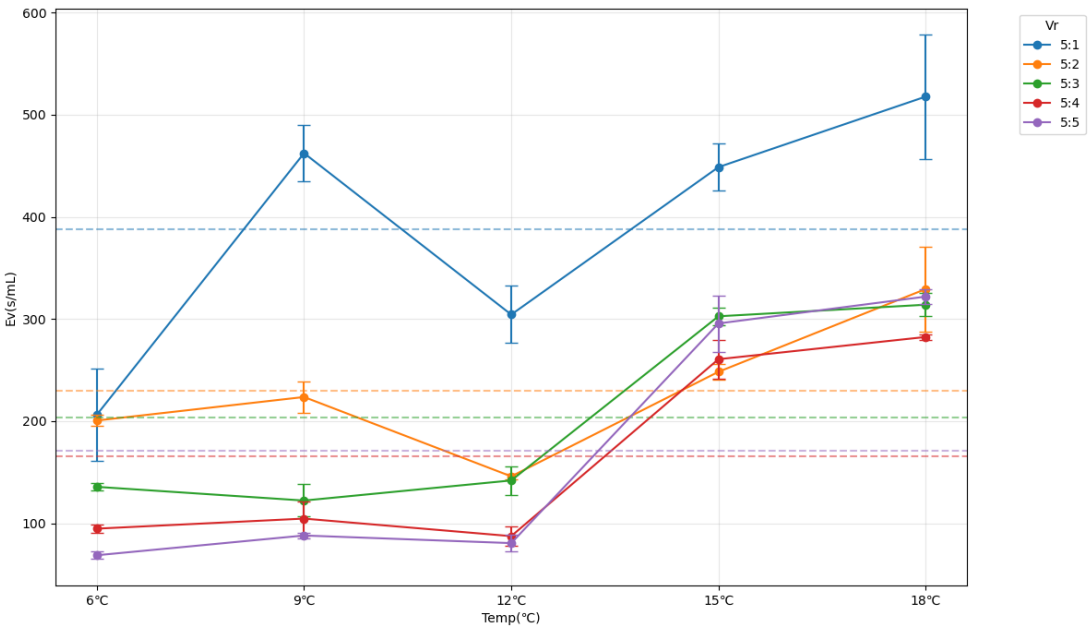


图 4-7 结晶效率与温度的关系

（3）含盐量对结晶情况的影响

在第 3 章的实验中，研究发现盐含量对结晶是抑制作用，在 0-3.5%的区间范围内，盐含量升高会对结晶时间起到延长的作用[126,127]。本章实验中，对盐含量的实验范围增大到了 7%，发现盐对结晶初始时间的调控作用并非呈现单调响应。

如图 4-8 所示，控制体积比为 5:1，温度在 15°C 的环境下，在 0-3.5%的含盐量区间，结晶初始时间存在着明显的抑制效应，从 150±12 s 逐渐升高至 450±38s 左右，相对增幅接近 300%，尤其是从 2.5%-3.5%的过程中呈现出了明显指数增势。

在 3.5%-7.0%的含盐量区间中，随着含盐量的逐渐增加，对于结晶初始时间起到了促进作用，在 7.0%盐含量时，平均初始结晶时间降至 176±15 s，约为 3.5%含盐量的 39.13%。以上数据表明，含盐量对结晶过程的影响并非单一性的抑制作用，当超过一定浓度时反而会加快水下藜芦醛的结晶。

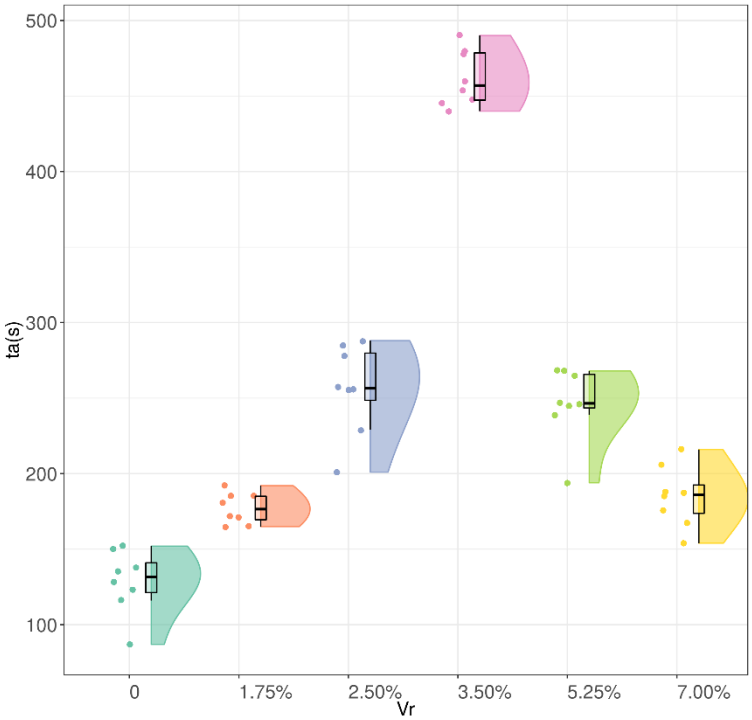


图 4-8 结晶初始时间与含盐量的关系

当水中盐含量较低时，离子之间产生的电离效应增加了藜芦醛微晶之间的空间位阻，抑制其团聚从而延长了初始结晶的时间，当离子浓度逐渐增加，液体环境中的粘度增大，逐渐抑制了分子的扩散，使得成核速率大于扩散的电离

效应，进一步加快了结晶发生。

这一点在结晶持续时间图中（图 4-9）也能明显体现。当含盐量从 0%增至 3.5%时，结晶时间从 150±10 s 线性增长至 450±25 s，增幅达 200%。因为直接影响结晶的成核过程，既延长了结晶的初始时间，同时在继续成核的过程中，环境中的离子继续对成核过程形成阻隔。不同于对结晶初始时间的影响，在低含盐量区间中（0%-3.5%含盐量），对结晶持续时间的影响整体较为稳定，呈线性相关增长；在高含盐量区间（3.5%-7.0%）呈线性递减，含盐量超过 3.5%后，结晶持续时间从 450±25 s 线性递减至 176±15 s，降幅达 61%。

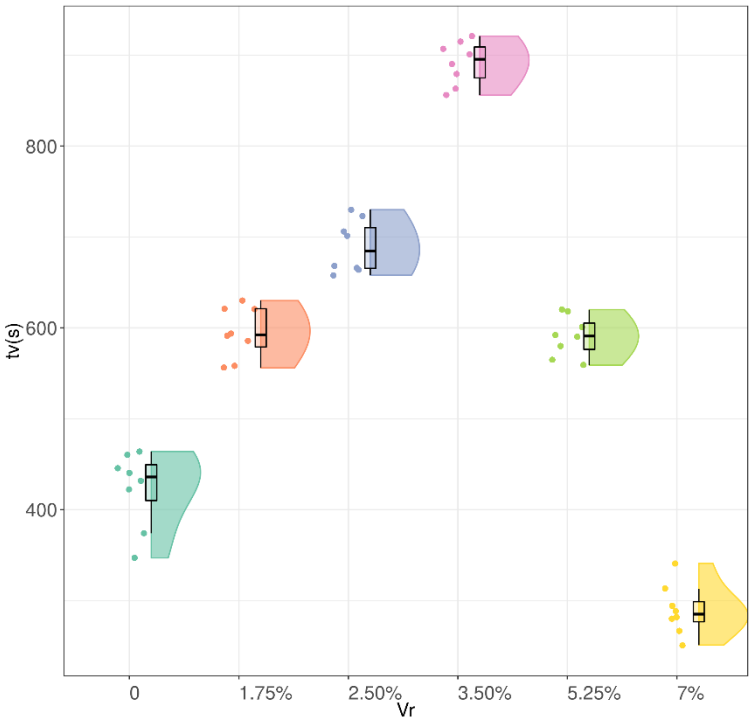


图 4-9 结晶持续时间与含盐量的关系

对该情况进行分段式的拟合后，得到含盐量对结晶持续时间影响的分段式拟合方程：

$$t_v=\begin{cases}85.7\times[Sc]+150 & (0\le[Sc]\le3.5)\\ -68.3\times[Sc]+610 & (3.5\le[Sc]\le7.0)\end{cases} \tag{4-6}$$

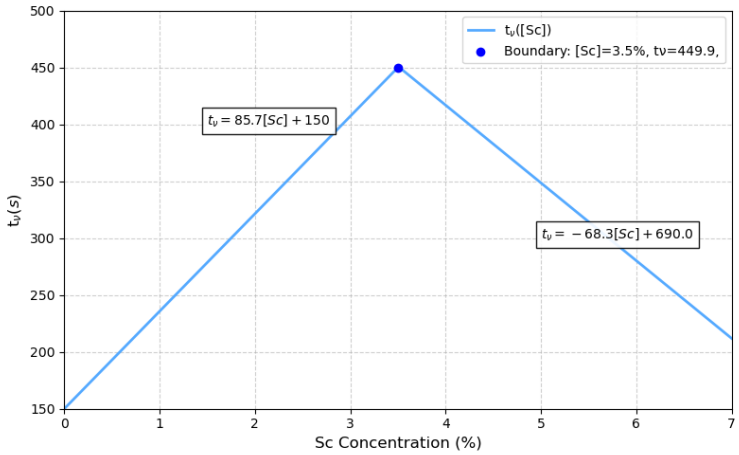


图 4-10 结晶持续时间关于含盐量的函数示意图

（4）静水压力对结晶情况的影响

第 3 章中对静水压力的研究采用了高压反应釜增压控制环境中最大压力，通过单位时间内藜芦醛凝固的质量比，最终得出随着压强增加，藜芦醛凝固速率明显加快的结论。但是这种方法并不能有效地得到静水压力对藜芦醛结晶的初始时间和持续时间的影响，无法准确地得到水下压力环境中藜芦醛凝固的时间关系。因此本章实验中改进了实验装置，将血清瓶放置在特制的亚克力高压容器内，充入氮气加压使封闭容器的压力稳定在 0.15-0.3 MPa（对应模拟水下 5 米-30 米深的实际压力），实现静水压力的精确复现并准确记录藜芦醛水下的结晶情况[128]。

图 4-11 中展示的是 15°C 无盐环境下，通过不同体积测得的藜芦醛在 0.15、0.2、0.25、0.3 MPa 四中压力下的结晶初始时间。

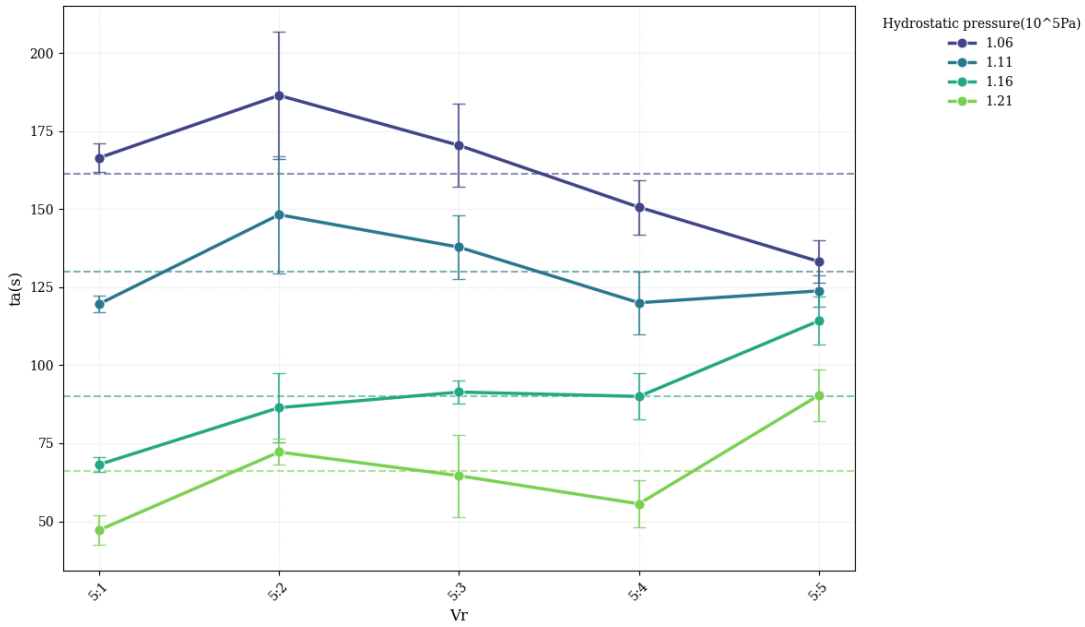


图 4-11 结晶初始时间与不同静水压力的关系

可以发现，静水压力和结晶初始时间呈现明显的反比关系。在高压区，即 0.3 MPa，结晶初始时间稳定在 50-90 s，且数据离散性较小，说明高压对水下藜芦醛的成核过程可控；在低压区，即 0.15 MPa，最长结晶初始时间约为 200±27 s，均值为高压区的 2.3 倍左右。但是对比常压条件下的初始结晶时间，忽略体积比带来的影响，仅仅增加 0.5 个大气压，相当于水下 5 米深的静水压力，初始结晶时间就增快了接近 4.25 倍，可以认为静水压力是促进藜芦醛水下成核的显著因素。同时，在相同压力条件下，体积比对藜芦醛水下结晶初始时间的影响被进一步稀释，等压下不同体积比的组别最大偏差是 21.37%（低压区），远低于常压下体积比的最大相对偏差，说明高压环境可以抵消体系结晶过程的部分干扰因素，这可能与高压驱动下的分子排列顺序有关。

静水压力对藜芦醛水下结晶持续时间的影响如图 4-12 所示，可以发现在实验范围内，静水压力与藜芦醛结晶持续时间呈明显的负相关性。随着压力从 0.15 MPa 增加至 0.30 MPa，结晶持续时间在各体积比下均有明显的下降，压力每增加 0.05 MPa，时间减少约 50 s，其中 5:5 体积比的实验体系中，结晶持续时间从最高需要 425±24s（0.15MPa）降至 248±23s（0.30MPa）降低了 58.35%。不同体积比实验组都在整体上遵循该规律，表明静水压力对结晶动力学的调控作用具有普适性。

直接导致这一现象的主要原因还是分子间相互作用增强，即高压环境可能使藜芦醛分子更紧密排列，显著加强π-π共轭的堆积作用，促进成核速率，从而加速结晶过程。不难猜测，若压力继续增加（如 0.35 MPa、0.40 MPa），结晶时间可能进一步缩短，但较高静水压力对结晶持续时间的影响可能存在临界值，超过后可能对持续时间的作用比重会逐渐降低。

同时，在较低压力下，体积比对结晶持续时间的影响较大，如 0.15 MP 时，不同体积比之间的结晶持续时间并不呈线性变化，同时存在较大波动。随着静水压力逐渐增大，这种波动逐渐降低，增压效果消除了其他干扰因素对结晶动能的影响，如 0.30 MPa，全体积比数据呈现明显的指数增长趋势。

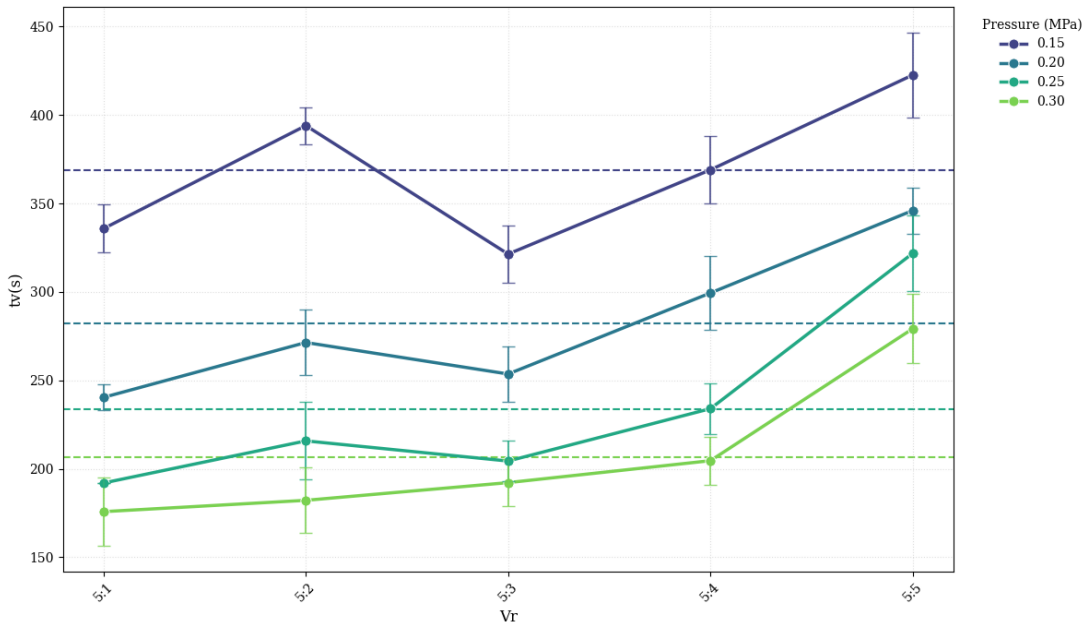


图 4-12 结晶持续时间与静水压力的关系

经典的 Avrami 方程常用来描述时间依赖的转化率，本研究采用修正后的 Avrami 方程对该压力下的数据进行拟合，得到拟合方程：

$$t_v = t_0 \exp(-kP^n) \tag{4-7}$$

其中，t_v 为特定静水压力下的结晶持续时间（s）；t_0 为基准结晶时间，即常压下的结晶持续时间参考值（s）；k 为压力敏感系数，表征静水压力对结晶过程的加速效率（MPa^{-1}）；P 为施加的静水压力（MPa）；n 为压力响应指数，无量纲，反映静水压力对结晶持续时间的非线性依赖程度。

代入实验数据，得到拟合参数 k=2.31±0.15 MPa^{-1}，n=1.08±0.03，R^2=0.996，

表明该参数条件下，能较为精确地描述 0.15-0.30 MPa 静水压力区间的动力学行为，但超出 0.35 MPa 后因为静水压力的影响饱和而失效，因此还需结合其他相关因素完善应用分析。

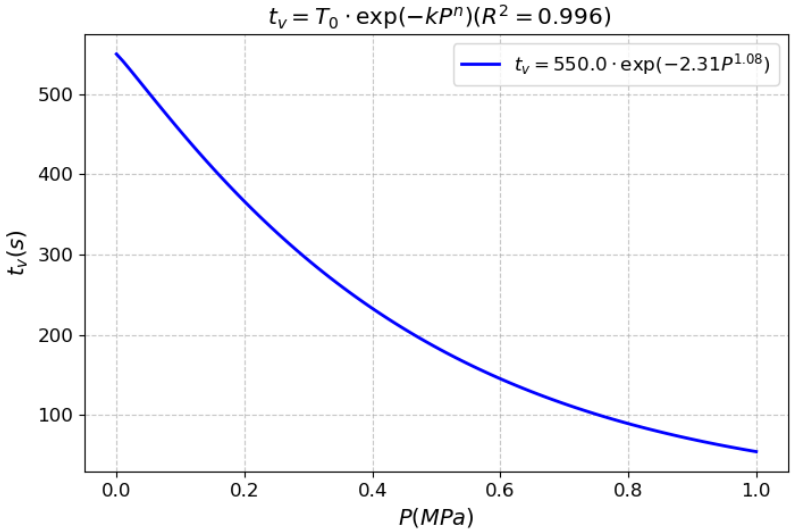


图 4-13 拟合方程的示意图

4.1.3 藜芦醛水下结晶的经验方程

通过本章实验可以认为，藜芦醛在水下的结晶时间主要驱动力是温度、静水压力和盐含量。体积比在一定程度上更多影响的是结晶初始时间，对于结晶持续时间影响甚微。在实际的水下脆弱文物提取应用中，需要精准计算藜芦醛水下的凝固总时间，即结晶持续时间，以判断水下加固和提取出水这两次活动的时间间隔，因此十分必要根据温度、静水压力和盐含量对结晶持续时间的影响，建立藜芦醛水下持续结晶时间的经验方程。

建立非线性拟合的经验方程模型，来预测结晶时间。对于三个自变量的单因素分析，已经获得各个变量关于结晶持续时间的拟合方程。希望通过对三个拟合方程的重新组合，得到科学可靠的结晶持续时间关于温度、含盐量和静水压力的经验方程。

主要思路有：（1）假设各因素之间没有交互关系，互相独立，那么采用加法模型将三个方程相加，直接叠加各自贡献，得到叠加状态的经验方程并检验；（2）假设各因素之间存在直接交互关系，如果它们的影响是相互增强或抑制的，那么一定系数下的乘法模型则更能准确描述多元条件的结晶关系。

以基准情况为例，假设基准情况是压力 0.1 MPa，盐 0%，温度 15 ℃，此时

时间由温度方程给出 423 s 左右。而当含盐量增加到 3.5%时，根据 t_v（SC）的方程，贡献是 449.95 s。但实际数据中，当盐是 3.5%时，压力仍然是 0.1，温度 15 ℃，但时间高达约 900 s，明显高于温度方程和盐方程之和。这说明可能这些方程的贡献不是简单的加法模型。

又因为前文分析温度和静水压力对结晶持续时间的作用机理为通过热力学和动力学因素影响分子团聚速率的变量，且对 Tv 的影响关系相反。可以认为温度和静水压力对结晶时间存在着十分紧密的交互关系。因此应采用归一化乘法模型来描述结晶时间的经验方程。

同样地，取基准条件为 P=0.1 MPa，Sc=0%，T=15 ℃，模型形式如下：

$$t_v = T_{\text{base}} \cdot f(T) \cdot f([Sc]) \cdot f(P) \tag{4-8}$$

将各自变量函数通过单因素方程归一化至基准条件，得到保持函数基本特性的贡献方程

$$f(T) = \frac{0.49T^2 + 17.44T + 52.16}{423} \tag{4-9}$$

$$f([Sc]) = \begin{cases} \dfrac{85.7 \times [Sc] + 150}{150}, & 0 \le [Sc] \le 3.5 \\ \dfrac{-68.3 \times [Sc] + 610}{150}, & 3.5 < [Sc] \le 7 \end{cases} \tag{4-10}$$

$$f(P) = \exp\left[-2.31\left(P^{1.08} - 0.1^{1.08}\right)\right] \tag{4-11}$$

代入基准条件下的实验结晶持续时间，计算可得 T_{base}=430，并逐一验证实验值与经验方程计算值。计算过程发现，当含盐量为 3.5%时，经验方程较实验数值存在约 30.23%的系统误差，可能的原因还是含盐量的分段方程在较大值时存在的饱和效应，实际贡献值可能低于经验值。因此考虑在含盐量的分段函数中，加入阻尼因子，保持高饱和度时的衰减项。迭代拟合后，经验方程与实验值高度吻合，误差仅在 0.78%。最终得到藜芦醛在不同温度、含盐量和静水压力条件下的结晶持续时间的经验方程如

$$t_v = 430 \cdot \frac{0.49T^2 + 17.44T + 52.16}{423} \cdot f'([Sc]) \cdot \exp\left[-2.31\left(P^{1.08} - 0.1^{1.08}\right)\right] \tag{4-12}$$

$$f'([Sc])=\begin{cases}\dfrac{85.7\times[Sc]+150}{150}\cdot e^{-0.1[Sc]}, & 0\%\le[Sc]\le 3.5\% \\ \dfrac{-68.3\times[Sc]+610}{150}\cdot e^{-0.05[Sc]}, & 3.5\%<[Sc]\le 7\%\end{cases} \tag{4-13}$$

将方程可视化如图，系统展示了温度、盐浓度和静水压力对藜芦醛水下结晶持续时间的协同作用。SC 轴反映出水下盐环境对结晶持续时间分段影响；T 轴反映出热力学影响下的结晶持续时间变化趋势；样本点的颜色表现不同静水压力对结晶持续时间的垂直影响；t_v 轴受三个变量协同控制。

对于单因素影响的分析不再赘述，从整体曲面观察可以发现，在低温、高含盐量区曲面趋于平缓，t_v 随 T、SC 变化不再明显，说明存在结晶速率的最大值；高温、高含盐量区（SC=7%, T=18 °C）存在偏离曲面的异常点，可能实验值存在杂质或其他因素干扰，需进一步实验验证。

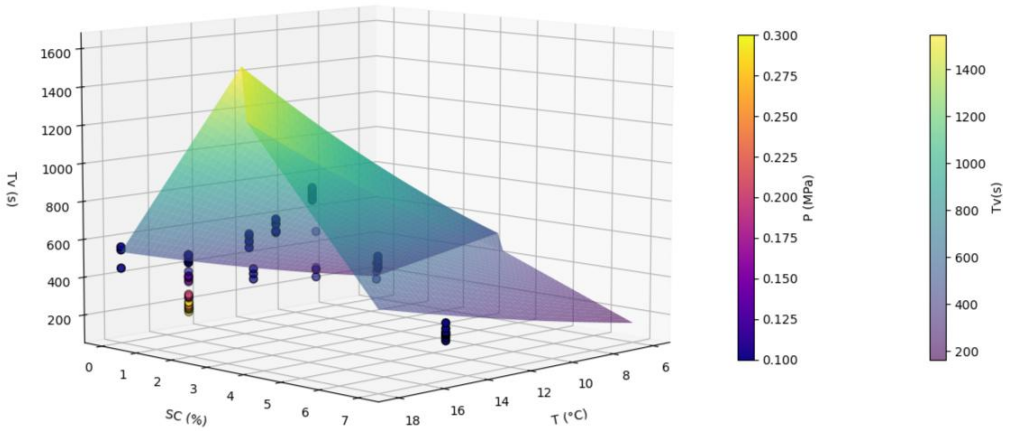


图 4-14 经验方程示意图

通过对单因素调控结晶持续时间方程的基准化并计算贡献值，得到了结晶持续时间关于温度、含盐量和静水压力的经验方程，并提供了可视化图形，揭示了盐浓度-温度-压力的多维耦合机制，为藜芦醛水下提取脆弱文物提供了结晶时间的经验参考，有利于水下考古实践过程中对考古潜水员水下必要工作时间的精准把控。

4.2 藜芦醛固液相变的成核理论分析

各个环境因素对水下藜芦醛结晶情况的影响过程中，我们注意到晶核的生成速率，即成核速率（Ṅ）是固液相变过程的重要特征之一。认识成核过程，分析成核原理也就能够更清楚地了解固液相变的实质。

首先，相变过程中形成的晶核是指物质能够持续生长的最小单元。在任何情况下，新相的形成都是通过前驱缔合物的聚合逐步实现的。在本研究中，缔合物特指由不同数量的藜芦醛分子构成的集合体。当熔体从稳定状态转变为非稳定状态时，这些缔合物逐渐增长，最终完全转化为固相颗粒。在缔合物具备新相的固有特性之前，熔体可被视为均匀体系。缔合物向最小晶体的转化是由相变引起的结构重组所致[129]。

晶核出现前的缔结物粒度分布如图 4-15 所示，缔合物尺寸越大，其在总粒子数中所占的结晶比例越小。粒度分布曲线受熔体处于非稳定状态时间的影响。在系统相变稳定条件尚未建立之前，靠近 r 轴的分布曲线部分逐渐向较大粒子方向移动。

这表明晶核并非自始至终存在，无论初始非稳定状态多么强烈，晶核的形成都需要一定的时间。最初，最大的前驱粒子转化为晶核，随后较小的粒子依次转化，这些粒子在逐渐增长。因此，N=f(t) 曲线呈现出独特的特征（图 4-15）。初始为零，随后成核速率逐渐增加，达到峰值后又逐渐回落至零。曲线形态由前驱缔合物的粒度分布和非稳定因素共同决定，而非稳定因素通常并非恒定不变。随着晶核的生成，过饱和度开始降低，缔合物向晶核的转化过程减缓，直至新的结晶中心不再形成[130]。

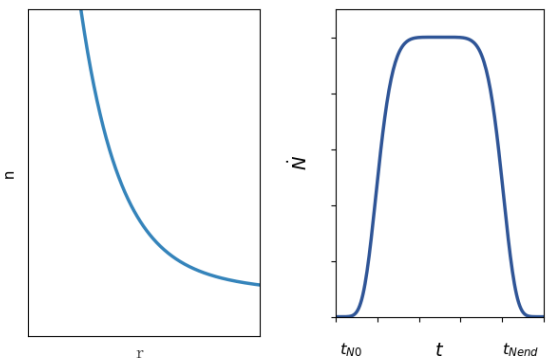


图 4-15 成核速率随尺寸半径影响示意图

对成核速率最关键的影响是物质的化学组成和晶体结构特点，对于本研究的内容，在实际应用中我们也发现体积比、温度、含盐量、静水压力，可能还有其他多种因素，也是影响成核速率的关键变量。

同时，将成核分为两种情况，将从无到有的成核过程称为初级成核，将从有到多的成核过程称为二次成核。同时，按照溶液中是否存在杂质诱导，又将初级成核分为均相成核和异相成核。因此，在实际的水下考古应用中，由于环境因素的复杂性，包括但不限于水中离子或微粒，船体和海底部的沙砾和淤泥，藜芦醛在水下的成核过程实际上是一个从初级成核到二级成核过度的成核过程。尽管环境中的因素，影响但是本质上，藜芦醛在水下凝固过程是纯物质的相变过程，因此可以近似看成是均一化学系统的均相成核[131-133]。

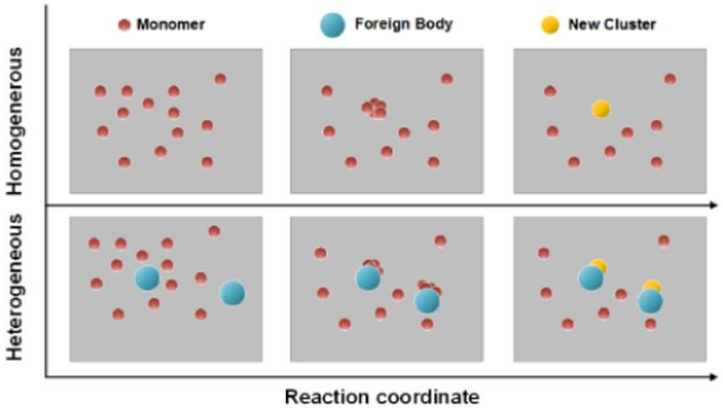


图 4-16 均相成核和异相成核过程的示意图

根据经典成核理论（Classical Nucleation Theory, CNT）的成核速率使用 Arrheniuc 公式表达：

$$J = K exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \tag{4-14}$$

其中，K 为指前因子，与成核过程的频率和分子间的碰撞频率有关，ΔG^*为特征团簇形成所需的自由能改变，R 为气体常数，T 为成核温度。揭示了成核速率与温度和所需能量之间的关系。随着温度的升高，成核速率增加，因为分子的热运动加剧，更有可能达到形成临界团簇所需的能量。同时，自由能的改变越大，成核速率越低，因为需要更多的能量来克服能垒。

对于含有 n 摩尔单体的团簇，吉布斯自由能的变化 ΔG 是基于液固相之间的化学势差和界面形成的能量成本，这可以通过界面张力 σ 和表面积 A 来表征：

$$\Delta G=-n\Delta\mu+\sigma A=-\frac{4\pi r^3}{3v}\Delta\mu+4\pi r^2\sigma \tag{4-15}$$

其中 n 是团簇物质物质的量，r 是球形液滴或气泡的半径，v 是团簇的摩尔体积，Δμ 是化学势的差，可以表示为：

$$\Delta\mu=k_BTlnS \tag{4-16}$$

其中，K_B 为玻尔兹曼常数，过饱和度 S 是由溶质在过饱和溶液中的活度 a 与溶质在过饱和 a^*的比值决定的，也可用过饱和溶液中溶质的摩尔浓度除以饱和溶液中溶质的摩尔浓度，即平衡溶解度代替（由于本研究的特殊情况，S 的计算方法将在下文具体探讨）。

由于 ΔG 两个分项的竞争关系，r 存在着最大值，最大值对应的尺寸 r^*称为临界尺寸，为了求取 r*, 可以令 ΔG 的导数为 0，即：

$$\frac{d\Delta G}{dr}=\frac{d\left(-\frac{4\pi r^3}{3v}\Delta\mu+4\pi r^2\sigma\right)}{dr}=\frac{d\left(-\frac{4\pi r^3}{3v}\cdot k_BTlnS+4\pi r^2\sigma\right)}{dr}=0$$

$$r^*=\frac{2\sigma v}{k_BTlnS}$$

$$\Delta G^*=\frac{16\pi\sigma^3v^2}{3(k_BTlnS)^2}$$

而相较于均相成核，异相成核多一个矫正系数ϕ，即：

$$\Delta G_{he}^*=\phi\Delta G_{ho}^* \tag{4-17}$$

而ϕ是关于接触角的函数：

$$\phi=\frac{(2+cos\theta)(1-cos\theta)^2}{4} \tag{4-18}$$

计算得出，当且仅当接触角 θ=π时，异相成核的速率与均相成核速率相等。接触角在其他范围时，异相成核的成核能垒均小于均相成核的能垒，所以一般异相成核更容易发生，如图 4-17 所示[134]。

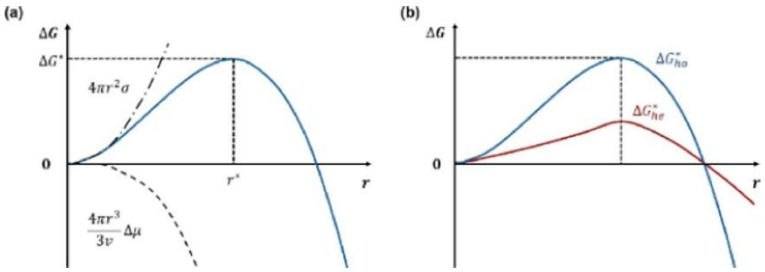


图 4-17 均相成核和异相成核的成核能垒变化示意图

实际上这也解释了实验过程中，油膜界面处结晶优先发生的现象，是因为此时为异相成核过程，界面润湿性显著降低成核能垒，此时界面张力 γoil/water＜γcrystall/water。

对于含盐量的变化分段控制结晶时间的情况也可以理解为，在低盐区（SC≤3.5%）时，电离效应抑制分子聚合，同时体系粘度增加，进一步阻碍核前缔结物团聚；在高盐区（3.5%＜SC≤7.0%）时，盐析效应降低成核能的化学势差 Δμ，促进成核速率，因此结晶时间缩短。

而为了正确计算成核能垒 ΔG，根据第 2 章的研究可以获得，r 是球形液滴或气泡的半径，v 是团簇的摩尔体积和界面张力 σ，但是在本研究的熔融体系中，藜芦醛与水并不互溶，因此缺少对过饱和度 S 的直接计算方法。

可以通过反推热力学参数估算过冷度 ΔT 与过饱和度 S 的关系关联经验方程求解：

$$\ln S \propto \frac{\Delta H_{\text{fusion}} \Delta T}{R T T_m} \tag{4-19}$$

其中，ΔT 为该温度条件下的过冷度；

R 为气体常数。

但此时无法确定该环境下的比例系数，同时过饱和度 S 又是关于温度的变量，得到的经验方程并不能直接求解 S。因此考虑通过根据相平衡时，两相化学势相等，因此可以得到在藜芦醛液滴成核时，Δu 可通过吉布斯自由能差进行计算，即：

$$\Delta\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4-20}$$

假设此时的熵变与温度线性相关，又可得到：

$$\Delta\mu = \Delta H\left(1-\frac{T}{T_m}\right) \tag{4-21}$$

其中，ΔH为藜芦醛的焓变大小；

T 为环境下的实际温度；

Tm 为藜芦醛固液平衡状态下的温度，即理论凝固点。

当 T＞Tm 时，$\Delta\mu$＜0，体系保持熔融状态；当 T＜Tm 时，$\Delta\mu$＞0，体系处于过冷状态，驱动成核发生。又因为，焓变大小和理论凝固点均已通过 DSC 分析获得，且无需计算过饱和度 S 的具体数值，因此可以得到$\Delta\mu$关于不同温度 T 的函数关系变化关系，求得当前温度下的化学势$\Delta\mu$。

以实际应用环境下 288 K 为例，使用化学势差模型的吉布斯自由能公式计算可得，Δμ=0.0663 J/mol。代入计算可得，$r^*=6.9237\times10^{-6}$ m，说明该温度下藜芦醛核前缔结物的团聚尺寸达到该值就会驱动成核，开始结晶。也可求得，该温度下的成核能 $\Delta G^*=3.0522\times10^{-13}$ J。

对于实验中出现的过冷状态下，藜芦醛有时无法结晶的问题，结合研究分析可以推断。处于过冷状态下的熔融藜芦醛始终保持热力学的亚稳状态，此时的自由能 G(liquid)应高于结晶态自由能 G(crystal)，热力学驱动力本应驱动相变结晶发生。这个过程的本质是，克服成核壁垒 ΔG^*，使藜芦醛分子有序排列形成临界尺寸的晶核。

然而，由于藜芦醛分子结构中甲氧基（-OCH3）和醛基（-CHO）的存在加强了分子间范德华作用力，醛基与水分子形成氢键，导致熔体粘度较高。高粘度条件显著抑制了核前缔结物的团聚速率，使其不具备动力学上重组有序晶格的必要条件，阻碍成核。即该现象的发生，是热力学和动力学互相制约、达到平衡的结果，一旦失衡，即持续降温增大过冷，或给予一定的外界动力，如超声、机械扰动等，平衡就被打破，晶核逐渐生成使得藜芦醛结晶完全。同时，一般认为成核能受过冷度、接触角和非均匀性的影响。由于非均质形核能主要由材料和表面粗糙度决定，因此在不同物质表面结晶一定程度上也会影响成核能。

通过求解藜芦醛在实际温度下的临界成核半径和成核能垒，不仅是认识藜芦醛分子在异相成核过程中的机理，同时也是指导发现更具潜力的水下临时固型材料的有效手段。

对于水下临时固型新材料的研发一直处于研究阶段，研发一种能像藜芦醛一样在可控条件下发生固-液相变的材料，又在水下能有合适的结晶时间，通常需要大量的宏观实验验证，如水下结晶情况、渗透效率以及加固强度等。现在，基于藜芦醛完善的物理化学性能认识，只需要对材料进行简单的 XRD、DSC 分析和水下界面关系，得到材料分子间的化学键能是否与藜芦醛接近，就能计算其临界成核尺寸和成核能垒，判断其在水下不同环境下的结晶情况，节约了大量的时间和人力成本，可对一大批具有水下提取潜力的材料进行快速筛选工作，有很强的现实指导意义。

4.3 小结

本章通过系统的实验设计与理论分析，量化研究了温度、含盐量、静水压力及体积比对藜芦醛水下结晶时间的影响，构建了多因素耦合的经验方程，并结合成核理论揭示了其相变机理。

实验发现低温（6–12℃）下，结晶时间受热力学主导，体积比贡献度仅 8.7%，高温（≥15℃）时，温度与体积比协同作用显著（贡献度 34.5%），18 ℃下结晶时间较 12℃增长 215%；当含盐量在 0–3.5%区间内，盐含量通过电离效应抑制成核，结晶时间线性增长 200%，而 3.5–7.0%时，盐析效应占优，结晶时间缩短 61%，呈现分段调控的特征；静水压力每增加 0.05 MPa，结晶时间减少约 50 s（0.15–0.30 MPa），通过修正 Avrami 方程表明，高压条件下增强分子堆积加速成核。

基于归一化乘法模型，本章研究整合了单因素方程并引入阻尼因子修正，提出了多因素经验方程，验证了温度-盐浓度-压力的多维协同效应。同时，对经典成核理论进行了深入研究，通过化学势差与界面张力的作用关系，计算得到藜芦醛在水下的临界成核半径和成核能垒，并解释了实验中的过冷延迟现象。

经验方程为潜水员操作窗口（加固-提取时间间隔）提供参考依据，优化任务效率。基于临界成核参数的计算方法，可快速筛选类藜芦醛水下固型材料，减少宏观实验成本。

本章通过实验-模型-理论的闭环研究，不仅深化了对藜芦醛水下结晶机制的理解，为脆弱文物提取技术提供了科学支撑，同时也为新型水下固型材料的开发奠定了理论基础。

5 水下文物提取的仿真模拟和考古实践

本文在第 4 章中重点研究了各环境因素对藜芦醛水下提取的实际影响，发现温差是控制熔融藜芦醛凝固时间的最直接因素，并根据单因素分析结果拟合了水下熔融藜芦醛结晶时间的的经验方程。完成上述工作后，对于藜芦醛的实际应用有了更深刻的理解。在进行真正的水下考古应用前，为验证凝固时间方程合理性，同时发现实际应用可能出现的问题，以求最大程度提高水下实际应用的成功率和提取效率，在国家文物局考古研究中心阳江基地的 7 米深水池中进行水下文物提取的仿真模拟。总结仿真模拟的实践经验后，改善原有的技术方法，在水下 30 米的福建漳州圣杯屿元代沉船考古遗址进行水下考古的实践应用。

5.1 7 米静水水域文物提取

第 3 章的提取实验是在实验室环境中进行的小试和中试，全部由作者独立完成，实验最大水深 1 米。此次全真模拟实验，是在前两次实验的基础上，对装置和方法进行了改进，由考古潜水员配合完成。所选环境为户外 7 米水深的静水水域，考虑到对设备的溶蚀，故采用淡水环境进行实验。实验目的不仅在于提取水下饱水船木，进一步检验藜芦醛水下提取的可行性，同时也对该方法是否可能对脆弱文物产生破坏、改变文物表面颜色和在木材等多孔文物中残留等关键性问题进行了研究。

5.1.1 实验对象和材料

本次实验提取对象为南海 I 号上糟朽的船木（K4NH-3），共选取了四根，编号为 W1-W4（见图 5-1）。实验所用的船木糟朽严重，经检测饱水率在 400%左右，其中试样 W2 长约 40 cm，宽约 10 cm，厚度仅为 0.8 cm，正面左上角还留存有少量漆样。该试样脆弱、易断，适于检测提取方法对极脆弱样品提取的安全性，同时残留的漆样用于检验乙醇溶解藜芦醛过程的安全性，即一定浓度的乙醇溶液是否会溶解木材上的漆样。

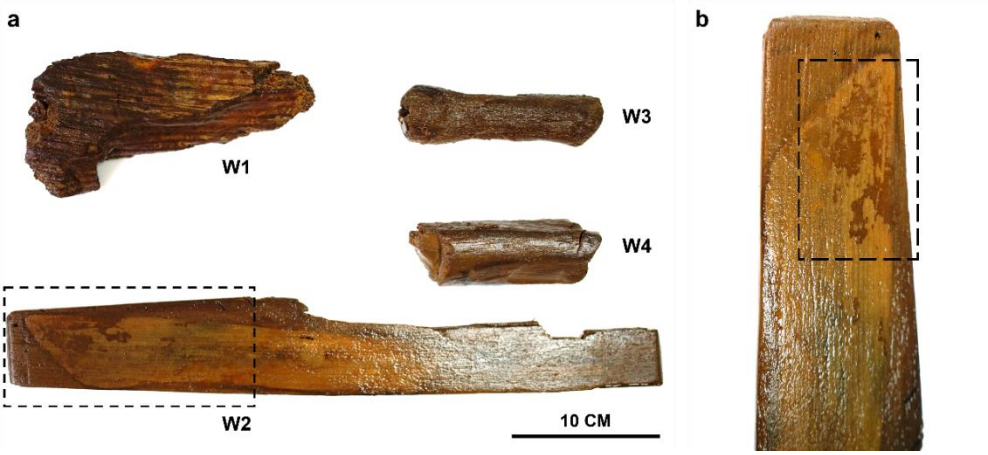


图 5-1 南海 I 号上糟朽船木样品照片以及船木表面漆纹

(a:样品图；b:W2 样品的漆纹展示)

实验材料：藜芦醛（Maclin），熔点 40-43 ℃，密度为 1.114 g/ml，25 ℃，水溶解性<0.1 g/100 mL at 22 ℃，急性毒性：大鼠经口 LD_{50}：2000 mg/kg（<25 为剧毒，25～200 为毒，200～2000 为有害）

实验主要仪器：电子分析天平、恒温水浴、傅里叶变换红外 （FT-IR） 光谱分析仪、CTM 2500 万能材料试验机（中国 协强）、吸砂装置（日本 Su- isaku）、旋转蒸发仪、Agilent DD2 600、CM-2300d。

5.1.2 实验流程

（1）前期准备

前期准备主要包括：保温瓶制作、水下脆弱文物摆放、随形金属围栏制作、取样和色度分析。保温瓶的外层采用高硬度聚丙烯（polypropylene），内层采用聚对苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate），中间层与第 3 章中使用不同，采用硅酸盐稀土进行填充。这是因为在使用过程中发现，虽然聚氨酯涂料加保温海绵的组合能够达到最佳的保温效果，但是由于该涂料在发泡过程中产生大量气泡，使得内部形成较多空腔，致使在实际使用中难以带下较深水域。而硅酸盐稀土填充层就避免了该问题，同时其保温性也满足熔融藜芦醛在水下 1h 不结晶的要求。也具有一定的抗压强度，不会在 10 米深的水下变形[63]。

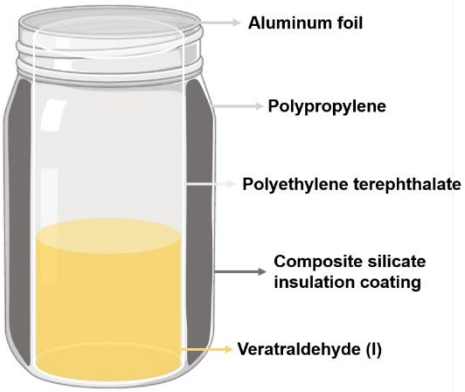


图 5-2 水下密封抗压的藜芦醛保温瓶结构

将 W1-W4 的 4 根糟朽的船木，随意摆放在水底的砂粒中并掩埋。随形金属围栏是根据目标文物的水下形态，用 100 目的 304 不锈钢金属网圈定的一个区域，以防止熔融的藜芦醛外渗，并将圈内脆弱文物凝固成一个整体。在前期研究中我们已进行过用延展性和孔隙率筛选，本次应用中使用微晶蜡对金属网表面进行封护处理，旨在更好地阻止藜芦醛外渗，提高水下固型的效率。

在提取前后，使用手术刀切下试样边缘部分，并使用色度计分别测定 W1 和 W4 样品的色度，每个样品至少测三个点，每个点检测三次。该测试的目的在于检验 7m 深水条件下提取后，藜芦醛是否会在糟朽船木上残留，以及提取方法是否会改变木材的微观结构。

（2）水下提取过程

将藜芦醛放在热水浴（60 ℃以上）中熔化，注入保温瓶中，排尽空气，然后用铝箔垫片热压封口；本实验模拟实际海床沙底环境，由考古潜水员潜入 7 m 深水下，在先期摆放掩埋好的船木周围的砂中插入随形金属网，插入深度 1-3 cm；轻轻扫开半掩埋船木的砂粒，在木材文物表面盖上聚丙烯纤维布，以提高藜芦醛和糟朽船木的接触效果，同时增强加固整体的力学强度；分次缓慢倒入熔融的藜芦醛，直至液面没过纤维布 1-2 cm，待藜芦醛初步固化后，再次补加熔融藜芦醛，直至金属网内填满并凝固成一个整体。

在上述凝固整体下方 2-5 cm 处小心缓缓插入底板，本实验选择了 50 cm 宽的聚四氟乙烯材质底板，底板长度可以根据现场文物状态预先裁切好；底板插入后，潜水员缓慢抬起底板，并在上面和下面分别覆盖环氧树脂-海棉包裹材料，然后用自粘绷带缠紧，待其自然固化；环氧树脂-海面包裹材料完全固化后，潜水员

用浮力袋将加固好的包裹体整体提取出水面，转移至实验室中。

（3）陆上原状复原过程

将提取出水的临时固型整体按水下朝向放入溶解池中，小心拆去外层环氧树脂-海棉包裹材料，注入20%的乙醇溶液，直至液面高于固型本体。经过约48 h，藜芦醛完全溶解，轻轻揭去聚丙烯纤维布，拆掉随形金属网，文物能够完全保持水下保存的基本情况和位置关系。然后，抽去乙醇溶液，注入纯净水，使饱水木质文物可较长时间浸泡保存。

5.1.3 分析方法

（1）色差分析

使用色差仪检测样品加固提取前后不同区域的色差变化。采用 CIE 1976 L^* a^* b^*色度空间，以 L^*、a^*、b^*标定加固前后色差，将目标色规定为白色标准板，分别测量 W1、W2 两个样品，各取 4 个测量点，每个测量点测三次取平均值。

（2）微观形貌分析

为判断加固前后是否会影响木质文物的微观结构，分别取加固前后样品，冷冻干燥 24 h 后制成薄片，喷金 90 s 后在 5.0 kv 工作电压下观察其微观形貌变化。

（3）藜芦醛残留分析

为了解藜芦醛加固后是否会残留在木材内部，以及是否有氧化产物生成，将加固前后的取得的样品冷冻干燥 24 h 后，分别称取 10 mg，加入 0.5 mL DMSO-d6 充分震荡、溶解。以 TMS 为内标进行 600MHz ^{1}H-NMR 测试。

5.1.4 结果与讨论

（1）水下提取工作记录

图 5-3 直观反映了水下提取脆弱文物的主要步骤，其中，a-c 为水下提取过程照片，d-i 为整个提取过程示意图。图 5-4 为糟朽船木样品在提取过程中的照片。本次水下提取工作分为四个阶段：

第一阶段：初始固型和表面处理。先在砂粒掩埋的糟朽船木组合体（图 5-4a）周边插入不锈钢金属网（图 5-4b），构建稳固的加固作业边界。随后清理表面砂粒，露出文物，为提高熔融藜芦醛与木材表面的接触效果，同时增大固化后材料的整体强度，在文物表面盖上聚丙烯纤维布（图 5-4b）。第一次倒入熔融的藜芦

醛（图 5-4c），使其充分渗透后等待自然凝固，完成初步加固工作。此阶段水下工作时长总计 42 min。

第二阶段：补充固型。于次日再次倒入藜芦醛，填补初次操作后仍存在的凹陷处，确保文物整体被均匀且充分地包裹。待藜芦醛完全凝固后，进一步加强了脆弱文物的整体结构稳定性。此阶段水下工作时长总计 18 min。

第三阶段：外部包裹再加固。在凝固体下方插入底板，为文物提供一个稳定的支撑平台。然后用环氧树脂-海棉包裹（图 5-3g），使得整体具有更好的缓冲作用。再用自粘绷带缠紧（图 5-3h），确保材料紧密贴合，形成一个整体的保护结构。此阶段水下工作时长总计 25 min。

第四阶段：待环氧-海绵固化后，使用浮力袋将临时加固的包裹整体提取出水。此阶段水下工作时长总计 18 min。

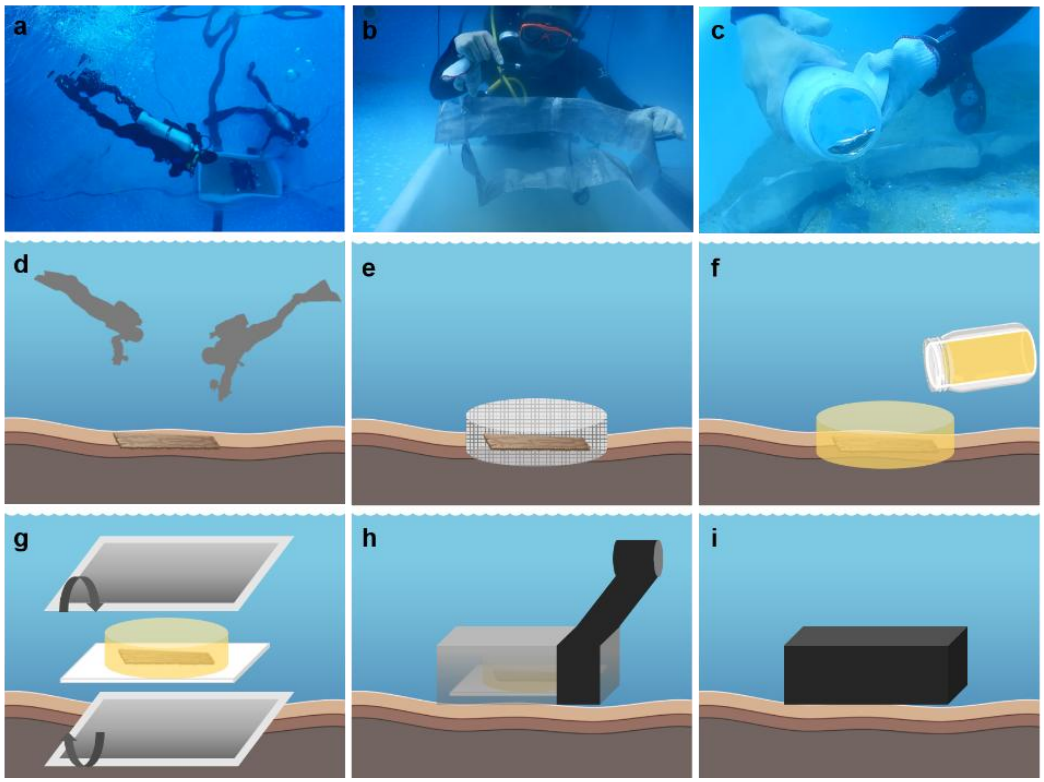


图 5-3 在 7m 深静水水域临时固型提取文物的主要流程图

对比提取前后 4 根糟朽船木的位置和形态（见图 5-4a 和图 5-4f），可以发现，提取后其位置和形态基本保持了水下埋藏时的原状。同时，船木表面的漆纹也没有发生明显变化（见图 5-4g 和图 5-4h）。充分说明临时固型提取技术能够有效维持文物的原始状态，为后续研究提供准确的考古信息。

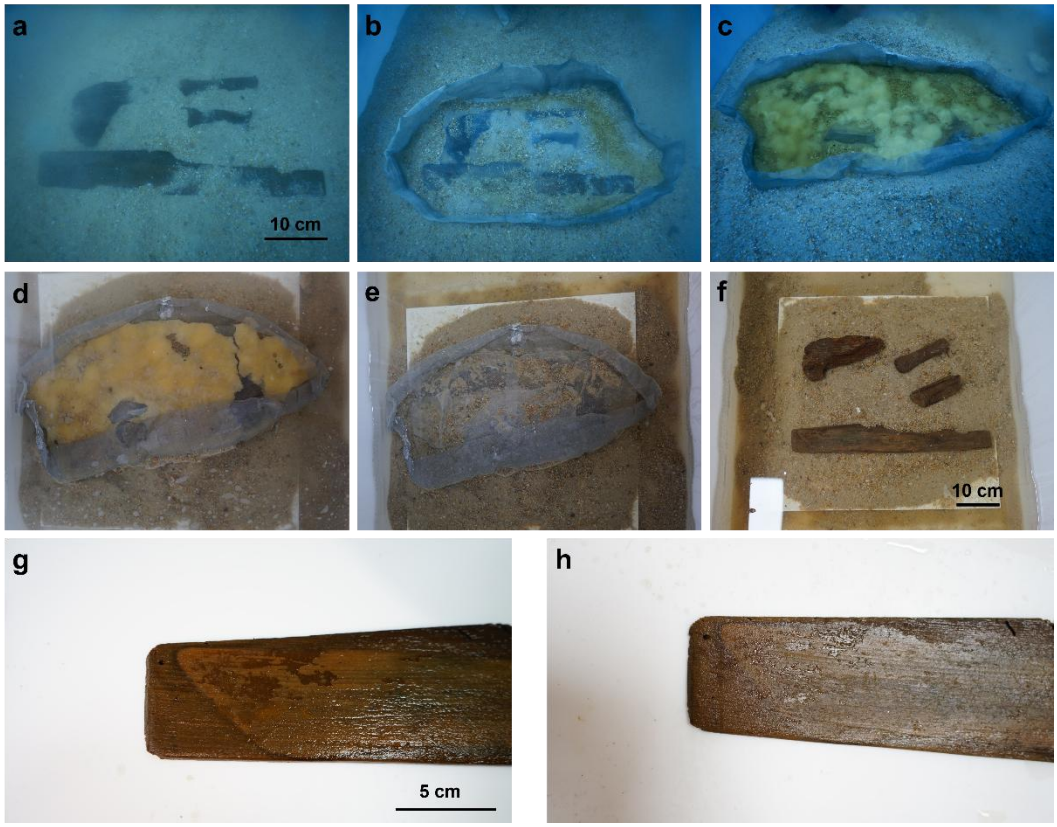


图 5-4 饱水船木临时固型提取前后对比

(a-c: 水下固型过程；d-f: 溶解还原过程；g: W2 样品提取前记录；h: W2 样品提取后记录)

（2）色度分析结果

文物在临时固型和提取前后的色差是评价固型材料优劣的重要因素之一。当色差值 $\Delta E^*<3$ 时，人眼无法察觉颜色的变化，说明固型材料对加固对象影响较小；当 $3<\Delta E^*<5$ 时，尽管人眼能够感知，但变化很小，在文物保护领域能够被认可；当 $5<\Delta E^*$ 时，一般认为颜色变化明显，意味着固型材料对加固对象影响较大，可能存在潜在风险[135]。

本实验对临时固型和提取前后色值的测量计算值见图 5-5。从图中可以观察到，除 W2 样品的左下数据略大于 5 以外，其他点位的色差值 $\Delta E^*<5$，可以认为经藜芦醛临时固型提取的饱水船木表面颜色变化不明显。此外，乙醇浸泡的浓度和时间有可能是木材发生颜色变化的主要原因，需要在后续工作中进一步观察。

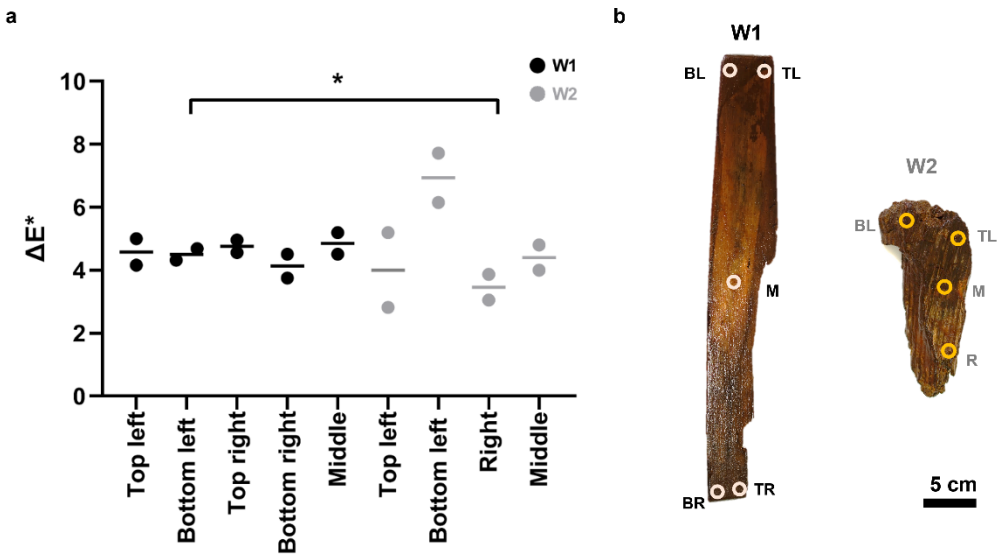


图 5-5 饱水船木临时固型前后色差变化图

(a:具体色度数值；b: 取样点范围)

（3）微观形貌变化

饱水船木临时固型提取前后，在船木相邻位置取样，经过 SEM 观察发现如下：横截面图像（图 5-6a 和图 5-6c）表明，提取之前的木材细胞壁相对保存良好，但在不同区域的局部降解程度不同。局部区域存在着较为严重的降解。提取后的木材（图 5-6b 和图 5-6d）在微观特征上并没有发生变化，具有完整的细胞壁。对提取前后 W1 的径向微观特征比较（图 5-6 e 和图 5-6f）发现，整体保存状态很好，并且木材的一些原始特征仍然清晰可见。相比之下，W2 样品表现出显著的降解情况，尤其使中央区域的细胞壁严重降解和剥离（图 5-6g 和图 5-6h），但是总的来说，船木临时固型提取前后的微观结构变化并不明显。

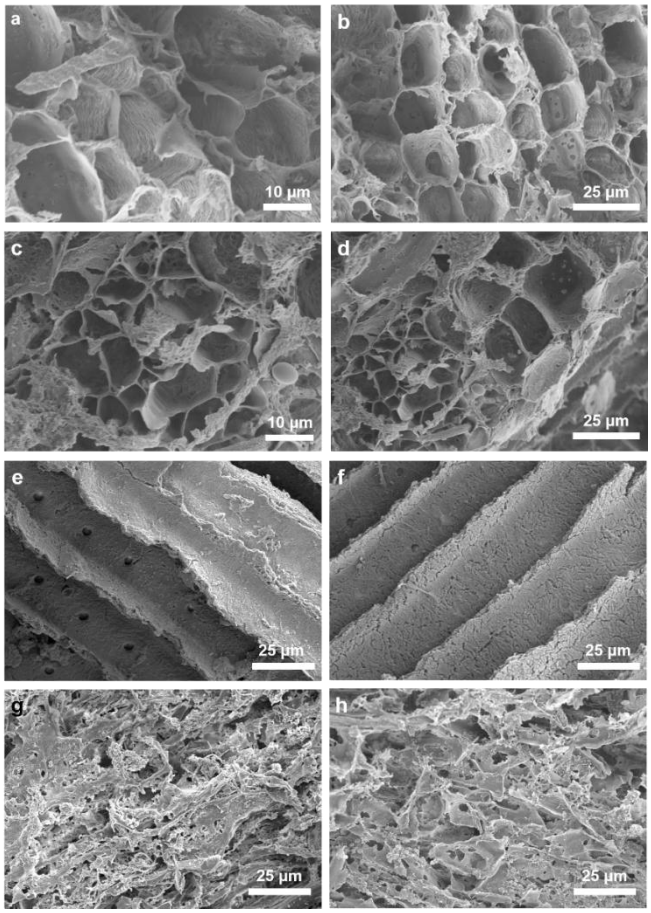


图 5-6 糟朽船木临时固型前后的 SEM 照片

（a：凝固前的 W1 样品，横截面，b：凝固后的 W1 样品，横截面，c：凝固前的 W2 样品，纵截面，d：凝固后的 W2 样品，纵截面，e：提取前的 W1 样品，f：提取后的 W1 样品，g：提取前的 W2 样品，h：提取后的 W2 样品）

（4）藜芦醛残留情况分析

为确定藜芦醛是否残留或生成其他氧化产物，对未经过和经过临时固型提取的船木取样，进行 ^{1}H-NMR 分析，结果如图 5-7 所示。结果表明，未经过临时固型的船木只显示了水的峰和 DMSO-d6 的溶剂峰（2.5 ppm）。经过临时固型的船木样品，在化学位移值 7.57、7.39 和 7.18 ppm 处有三个氢峰，表明苯环上有其他三个氢。在 9.84 ppm 处的化学位移是指醛基上的氢。在 8.87 和 8.83 ppm 处的尖峰是两种方法的作用点，此外再无化学位移在 9-13 ppm 的峰，可以认为在此过程中并无藜芦醛氧化产物生成，一旦有酸性物质产生，对木质文物就具有潜在威胁。

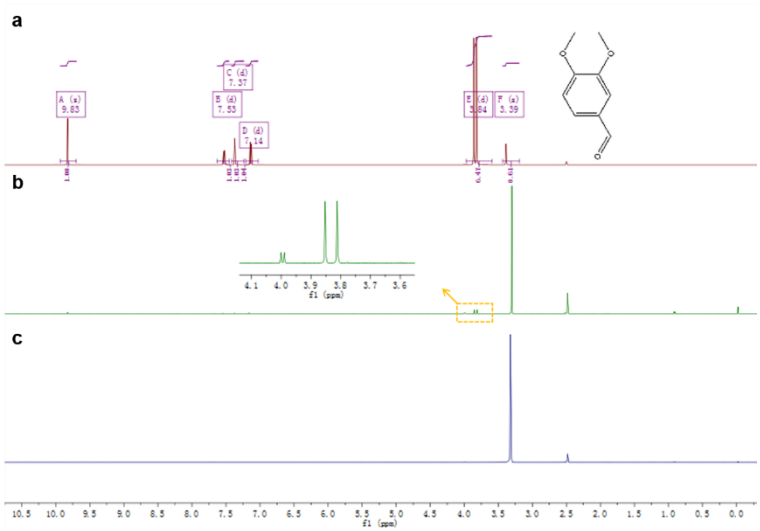


图 5-7 残留物分析的 ^{1}H-NMR 图谱

(a: 藜芦醛纯样；b: 临时固型提取后的船木分析结果；c: 浸泡 6 天后的船木分析结果)

（5）小结

这次的提取实验在 7m 深的静水水域中完成，以南海 I 号上 4 根饱水糟朽船木为提取对象，由考古潜水员进行临时固型和提取全过程操作，是面向水下考古实践的一次仿真模拟。实验发现：藜芦醛临时固型提取方法能够顺利地将水下一定深度环境中的脆弱木质文物提取出水，且能完全保持文物水下埋藏时的状态，保存文物各分散体的原始位置信息。同时，记录了水下提取实验需要潜水员下水 4 次，水下工作时长总计 118 min，每次平均耗氧量 65 MPa。更重要的是对提取前后的饱水木质文物进行了色差检测、微观形貌分析和残留物检测，发现木材色差基本没有发生变化，残留的漆纹也仍保持原状，说明提取过程不会破坏脆弱文物，使用较低浓度酒精溶液溶解藜芦醛的方法不会对有机质文物产生破坏。虽然乙醇稀释去除过程会有极少量藜芦醛残留，但由于藜芦醛本身的高饱和蒸气压，残留的藜芦醛也会在自然条件下彻底挥发。

5.2 藜芦醛水下临时固型提取技术的考古实践

5.2.1 遗址介绍

福建漳州圣杯屿沉船遗址位于漳州市古雷港经济开发区东南部，距离漳州市约 82 公里，南距广东汕头南澳岛约 65 公里。该海域是古代南北海上交通的重要航道，调查采集的水文物标本主要以龙泉青瓷为主[136]。这些瓷器多成批集中出

现，成摞的瓷器通常会用草绳或者竹篾捆绑，这项技术在清代陶瓷艺术家唐英编著的《陶冶图说》中被称为“束草装桶”。其中记载“将茭草置于内，竹篾横缠于外”，是当时水运、陆运搬运瓷器时的主要手段[137]。考古队员在发掘过程中发现，散落的竹篾残样附着在瓷碗周边，整体保存情况较差，几乎没有机械强度，用手轻捻即会粉化。如何安全处理这部分文物，是当前急需解决的问题。

由于长时间浸泡在海水中，竹木质文物的纤维素和半纤维素在复杂环境中会被降解，水分和盐分会渗入细胞壁，进一步降低文物的机械强度。因此，水下环境对竹木制的有机文物保存至关重要，有必要对圣杯屿沉船水样分析和环境微生物分析，以期为沉船遗址后续的保护工作提供科学信息。

本节研究对漳州圣杯屿元代沉船遗址的水样和微生物进行了科学分析，建立了水下遗址保存状况的环境分析手段，并在海洋考古实践中检验藜芦醛这一水下临时加固材料是否可以原位提取糟朽严重的水下木质文物、原位临时加固瓷器文物，提高文物提取的效率和安全性。同时，对相关技术进行改进，使之更易于操作且能适用于我国大多数水下考古环境。

5.2.2 遗址水下环境和微生物群落分析

（1）取样信息

本次对圣杯屿沉船所处环境（水下 28.5 m）水取样了三天共计 12 组样品，分别进行了盐度、pH、溶氧量（dissolved oxygen）、总有机碳（total organic carbon，TOC）、化学需氧量（chemical oxygen demand，COD）和 UV254 测试，全面反映沉船水环境情况。截取了船木和水下提取的脆弱竹篾，并对船体中间（舱位）瓷器中的淤泥取样，进行了微生物分析，共计 4 个样品。各样品依次命名为 B1（竹篾）、W1（船木）、S1 和 S2（瓷器中淤泥）。具体取样信息和样品图片见表 5-1：

表 5-1 取样信息和取样图片

样品编号	取样位置	取样照片	取样方式
B1	N1 船舱提取的竹篾		手术刀截取

W1	N2 船舱提取的船木		手术刀截取
S1	N1 船舱提取的瓷器		手术刀刮取
S2	N1 船舱提取的瓷器		手术刀刮取

（2）分析方法

水样分析内容和方法参照《HJ 442.3-2020 近岸海域环境监测技术规范》进行，由潜水员在沉船底部通过注入压缩空气排水法，收集 50 mL 所在环境的水样，提取后由文物保护工作人员在考古工作船上进行现场分析。其中，盐度、pH、溶氧量通过便携式检测仪分析，TOC、COD、UV254 通过便携式光谱仪分析。

潜水员使用网兜直接提取水下瓷片，用消毒后的手术刀刮取中间淤泥以进行微生物检测分析的采样，边缘部分不纳入采样范围，以减少杂质的污染。将获取样品放置于冰盒中保存，冷链送至实验室中进行原核生物（16S）和真核生物（ITS）的高通量测序。测序过程包括以下几步：提取样品微生物基因组 DNA；扩增目标片段，PCR 扩增产物酶切、纯化、克隆；测序文库构建，Miseq 高通量测序。将测序结果与数据库进行比对，依据比对得分与相似度确定样品微生物的种属分析水下淤泥环境和文物微生物病害的群落结构，完成病害评估，为后续保护工作保护提供参考。

（3）水样分析检测原理

盐度和 pH 检测的检测旨在分析水环境的理化性质，海水中的盐含量较高，文物出水后水分快速流失致使盐析结晶发生，这一过程产生的应力破坏容易对文物本体造成影响；海水 pH 值一般认为在 7.5—8.2 之间，为弱碱性，若偏离了这个范围可能会加重对水下文物的侵蚀。溶解氧是指水体中游离氧的含量，如果溶解氧的浓度较低，水中的厌氧菌就会较快繁殖，反之则需氧菌会成为降解有机物的主要菌种。TOC 以碳的质量浓度表示水中有机物的含量，COD 指水样中需要被氧化的还原性物质的量，主要为各种有机物、亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等，

这两项数据数值越高，说明水中有害物质越多，越不利于文物长久保存。UV254一般是指水中一些有机物在254 nm波长紫外光下的吸光度，反映的是水中天然存在的腐殖质类大分子有机物以及含C=C双键和C=O双键的芳香族化合物的多少，是鉴定水质的主要参数。在现场通过便捷式仪器分析或进行光谱分析准确获得，以判断水下环境的整体情况。

（4）微生物群落结构分析原理

在真核生物中，rDNA 通常由 18S rDNA、ITS1、5.8S rDNA、ITS2 和 28S rDNA 等片段串联组成；而在原核生物中，rDNA 则由 16S rDNA、23S rDNA 和 5S rDNA 组成。rDNA 序列分保守区域和高变区域，保守区在不同微生物间的变化不大，具有相当的稳定性。不同种属微生物的 rDNA 高变区随亲缘关系的远近存在一定的差异，可用以标注微生物的身份信息，充当微生物系统发育和分类鉴定的指标。一般 16S rDNA 用于鉴定原核生物多样性，18S/ITS rDNA 用于鉴定真核生物多样性[138]。

5.2.3 遗址水下环境和微生物群落分析结果

（1）水样分析结果

综合分析数据见表 5-2：

表 5-2 水样综合检测结果表

组别	盐度 (ppt)	温度 (℃)	pH	溶氧量（mg/L）	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	UV254 (AU/cm)
1	29.9	27.1	8.39	5.9	1.00	0.45	0.0102
2	31.1	27.8	8.24	6.3	1.04	0.48	0.011
3	31.7	27.7	8.23	6.6	0.57	0.22	0.0043
4	31.7	28.5	8.26	6.6	1.66	0.97	0.0241
5	32.1	28.9	8.25	6.4	1.74	1.06	0.0264
6	32.4	28.9	8.28	6.3	1.09	0.51	0.0118
7	32.6	29.4	8.28	6.6	1.09	0.51	0.0118
8	32.1	29.0	8.32	6	0.95	0.42	0.0095
9	33.5	28.7	8.31	6.3	0.9	0.39	0.0087

10	33.2	28.4	8.31	6.5	1.22	0.59	0.014
11	33.0	28.5	8.36	6.2	0.31	0.11	0.0013
均值	32.12	28.39	8.29	6.3	1.04	0.60	0.0121

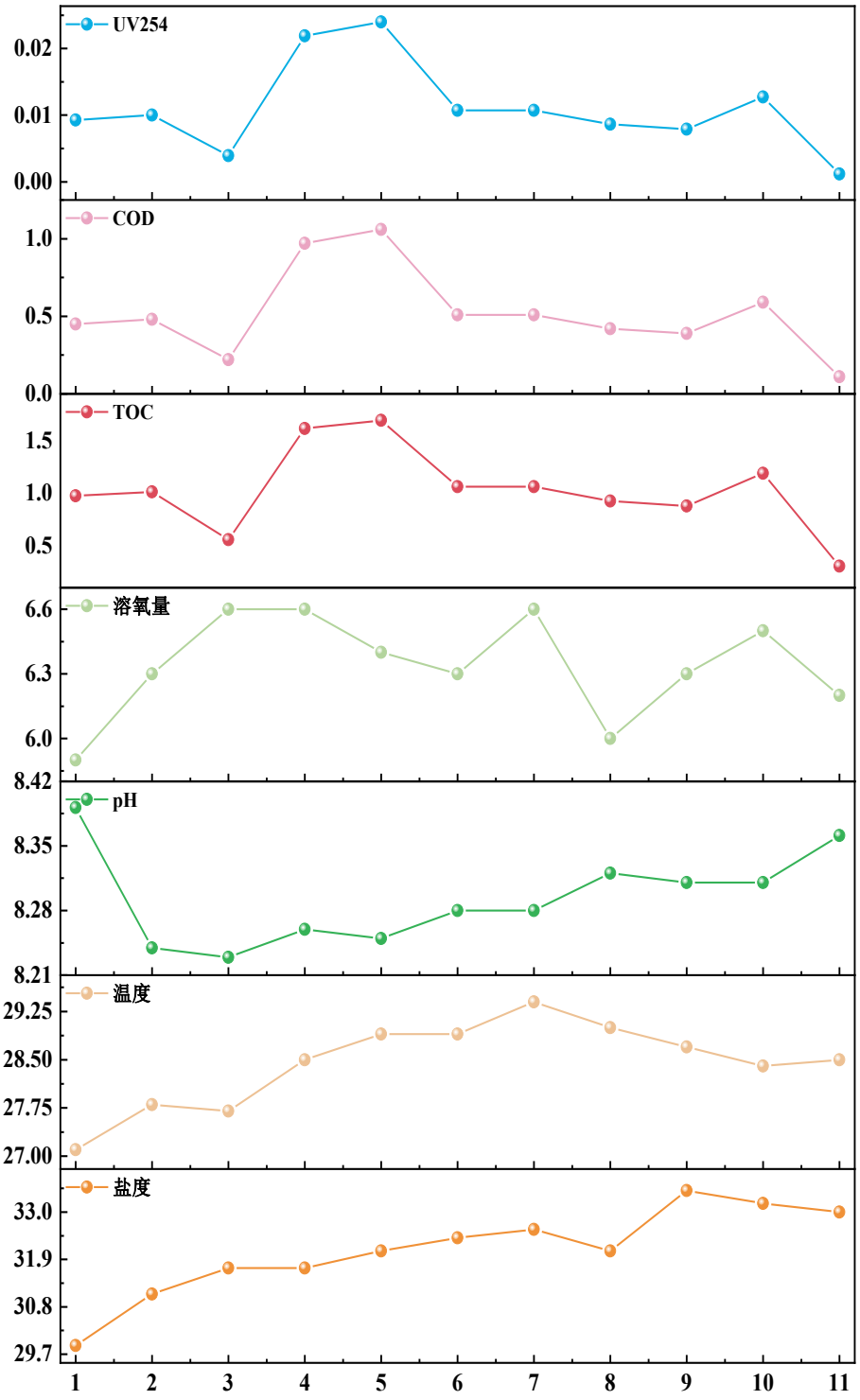


图 5-8 水样综合分析结果图

海水的理化参数随着海流、潮汐等因素的影响会发生阶段性的变化，通过分批多次的水样检测分析发现，在一定程度上，这些变化仍能保持在一定区间，由此可以初步认为漳州圣杯屿沉船遗址所处的水下环境基本稳定。

海水的各项理化性质会对保存文物产生一定的影响，例如大量的盐分使得绝大部分水下文物处于高度饱水和高盐富集的状态，在文物出水后，其孔隙中的盐分会大量析出产生应变差，对已经锈蚀、糟朽的文物产生进一步的破坏；同时，由于海水中氯离子浓度较高以及较高的导电性，容易在金属类文物中形成电解池系统，腐蚀金属文物本体；温度和 pH 则作为加速氧化反应重要条件，影响着文物损坏的速度，其中较高的温度会促进氧化反应的进行，较低的 pH 也使得氧化反应速率加快；溶氧量的浓度一定程度上受到温度和盐度的影响，且与浮游植物总量呈负相关，在夏季时，由于透光层内浮游植物的繁殖、有机质沉积及其耗氧分解形成了较低的溶氧量，对水体环境和水下文物的影响加深；TOC、COD、UV254 总体反映影响水质的有害物质含量。

结合图表中数据表明，漳州圣杯屿海域水体温度夏季在 27.0—29.3℃之间，盐度在 29.9—33.5 ppt 之间，略低于世界海洋的平均盐度（35 ppt）；pH 值在 8.23—8.39 之间浮动，整体呈现弱碱性，对水下文物保存有利；溶氧量在 5.9—6.6 mg/L 之间，略高于附近海域监测数据，为水下生物繁殖提供了更好的条件；TOC、COD、UV254 结果均保持在较低水平，说明该海域目前未存在水体严重污染等情况。需要说明的是，海洋环境数据随着季节变化波动较大，以上数据取自 2023 年 6 月，为了进一步评价该海域整体环境，还需在不同季节进行规范性取样分析。

（2）原核生物物种鉴定

原核生物物种鉴定参考的数据库为 Silva_132 16SrRNA database。

门水平物种分布结果显示，样品中丰度排名前六位的原核生物门类为 Proteobacteria（变形菌门）、Chloroflexi（绿弯菌门）、Campilobacterota（弯曲杆菌门）、Bacteroidota（拟杆菌门）、Crenarchaeota（泉古菌门）、Spirochaetota（螺旋体门）

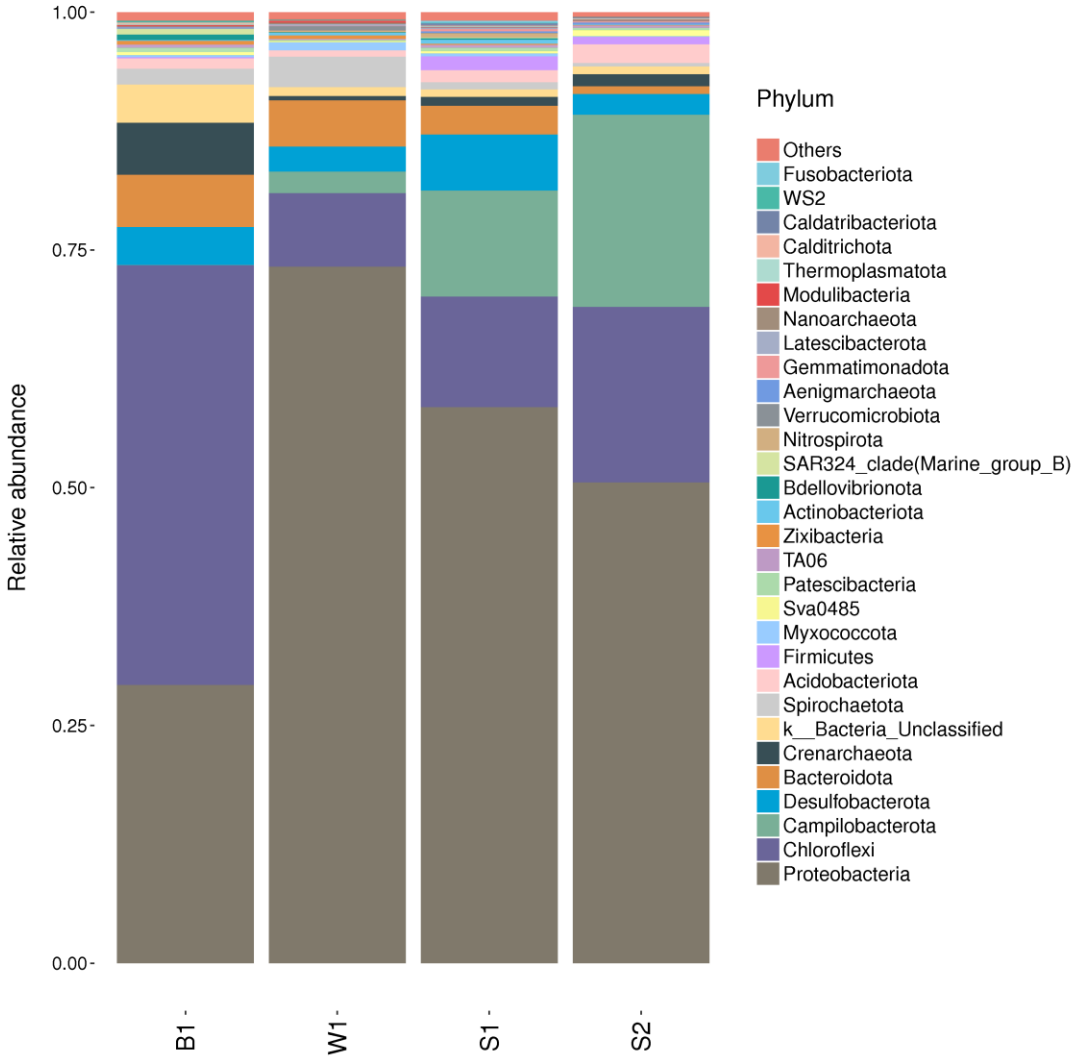


图 5-9 原核生物门水平物种组成

可以发现四组样品中原核生物物种丰度前两位的均为 Proteobacteria（变形菌门）、Chloroflexi（绿弯菌门），其比例能占到 75%左右。在 B1 样品中，绿弯菌门在原核生物中占比为 44.13%，而在 W1 样品中，变形菌门的原核生物占比为 73.25%，占绝对优势；在 S1 和 S2 样品中，原核生物内还存有较多的 Campilobacterota（弯曲杆菌门），比例分别为 11.12%和 20.21%。

原核生物属水平物种分布结果显示，样品中丰度排名较高的属为 *Thiomicrorhabdus*（硫氧化菌）、*Sulfurimonas*（硫单胞菌）、t0.6.f（脱卤球菌）、*f_Rhodobacteraceae_Unclassified*（红细菌）、*Desulfatiglans*、*Napoli-4B-65*、*Thiobacillus*、*Leptothrix*、*Neptuniibacter*。

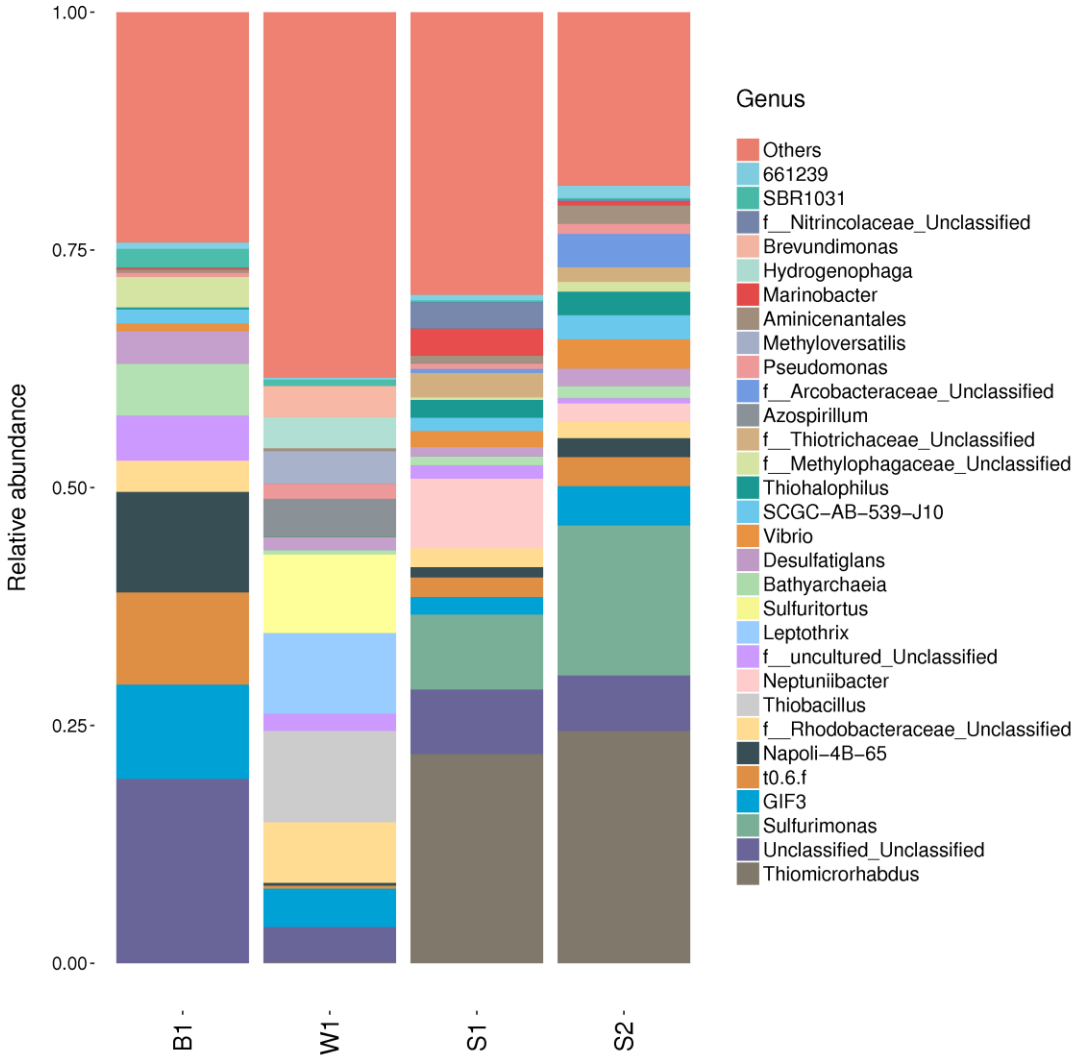


图 5-10 原核生物门水平物种组成

B1 样品中原核生物属水平物种丰度前两位主要为 GIF3 和 t0.6.f，这两个种属在数据库中实际没有检索到科和属水平的信息，显示是为 Dehalococcoidia 目的细菌，这是因为物种注释方法是不支持小于 7 级的分类水平的，故而会对不足 7 级的分类进行延申，即用科和属水平会用目水平的名字来表示；W1 样品中 *Thiobacillus*、*Leptothrix* 和 *Sulfuritortus* 分别占到 9.61%、8.46%和 8.27%，为可鉴定的主要原核生物种属；S1 和 S2 中 *Thiomicrorhabdus* 和 *Sulfuritortus* 占多数，该两种菌属在 S1 中占比共 29.88%，在 S2 中占比共 40.18%。此外，在 S1 中 *Neptuniibacter* 占比为 7.30%。

其中，*Thiomicrorhabdus* 具备一定氧化硫代硫酸盐的能力，在 pH 6.0-9.0（最适 pH 8.0）、20-35°C（最适温度 30°C）范围内均可氧化硫代硫酸盐（$S_2O_3^{2-}$），水

解后释放可溶性硫酸盐，降低环境的 pH 值。这种酸化作用会加速木材中纤维素的溶解，降低整体的结构稳定性[139-141]。

Sulfuritortus 属于古菌域，泉古菌门，热变形菌纲下的一大类极端嗜酸热的需氧型微生物。该菌既可以通过氧化硫与硫化物营化能自养型生活，亦可以通过使用硫氧化其他还原型碳化合物营化能异养型生活。在代谢过程中产生有机酸，会溶解木质素-半纤维素的复合结构，加速木材腐朽[142]。

Desulfatiglans 作为硫酸盐还原菌，可将环境中的硫酸盐还原为硫化物(S^{2-})。生成产物会与木材表面的铁质沉积物反应生成 FeS 的黑色凝结物，破坏木材的表面完整性并改变其表观颜色[143,144]。

（3）真核生物物种鉴定

表 5-3 不同分类水平下（界、门、纲、目、科、属、种）真核物种数目统计

Samples	B1	W1	S1
Kingdom	2	1	2
Phylum	10	8	12
Class	17	19	25
Order	28	31	37
Family	35	43	52
Genus	38	43	54
Species	48	55	78

真核生物门水平物种分布结果显示，样品中丰度排名前五位的真核生物门类为 Basidiomycota（担子菌门）、Ascomycota（子囊菌门）、k__Fungi_Unclassified（未分类）、Kickxellomycota（梳霉亚门）和 Glomeromycota（球囊菌门），未识别的序列较少，与原核生物相比，在门一级上，样品真核生物的丰富度不如原核生物。

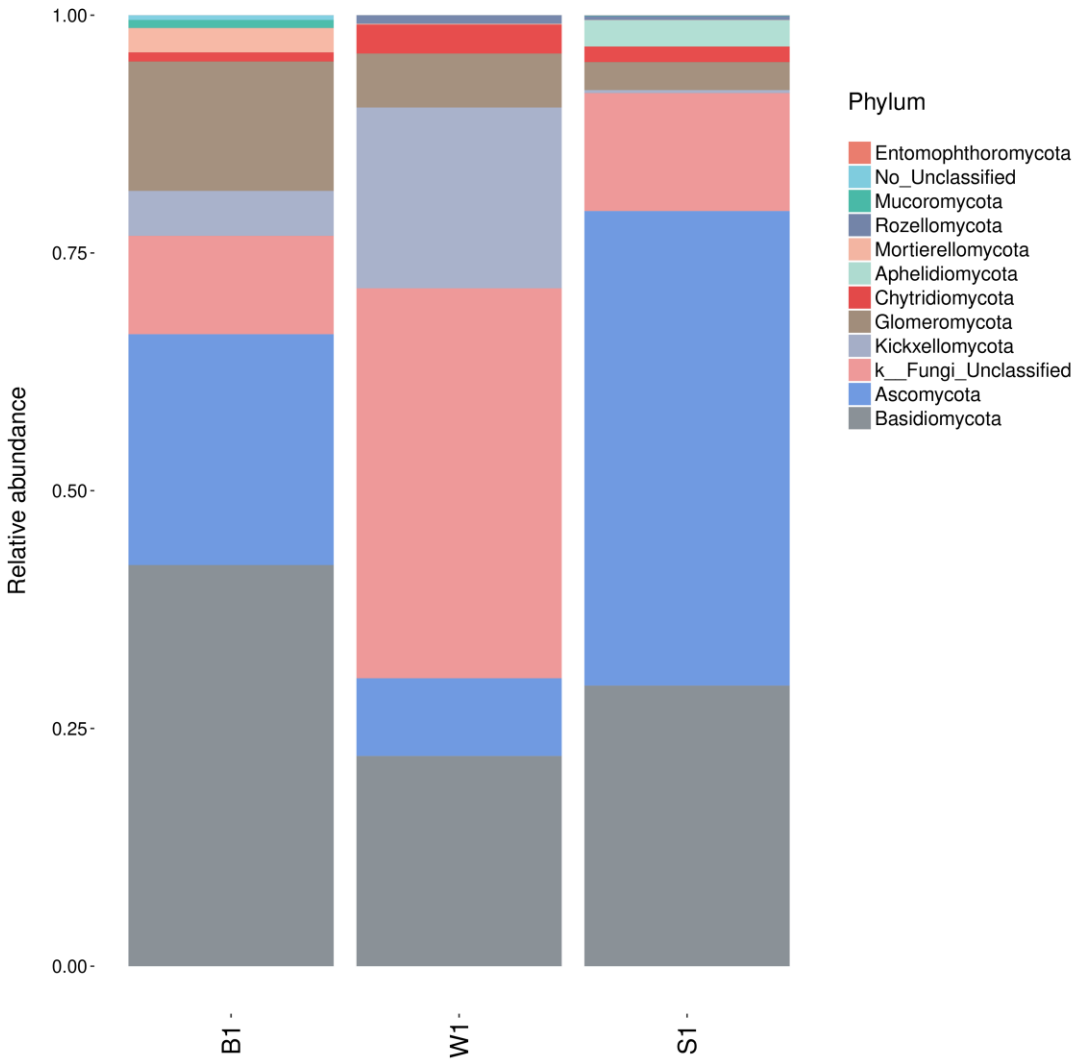


图 5-11 真核生物门水平物种组成

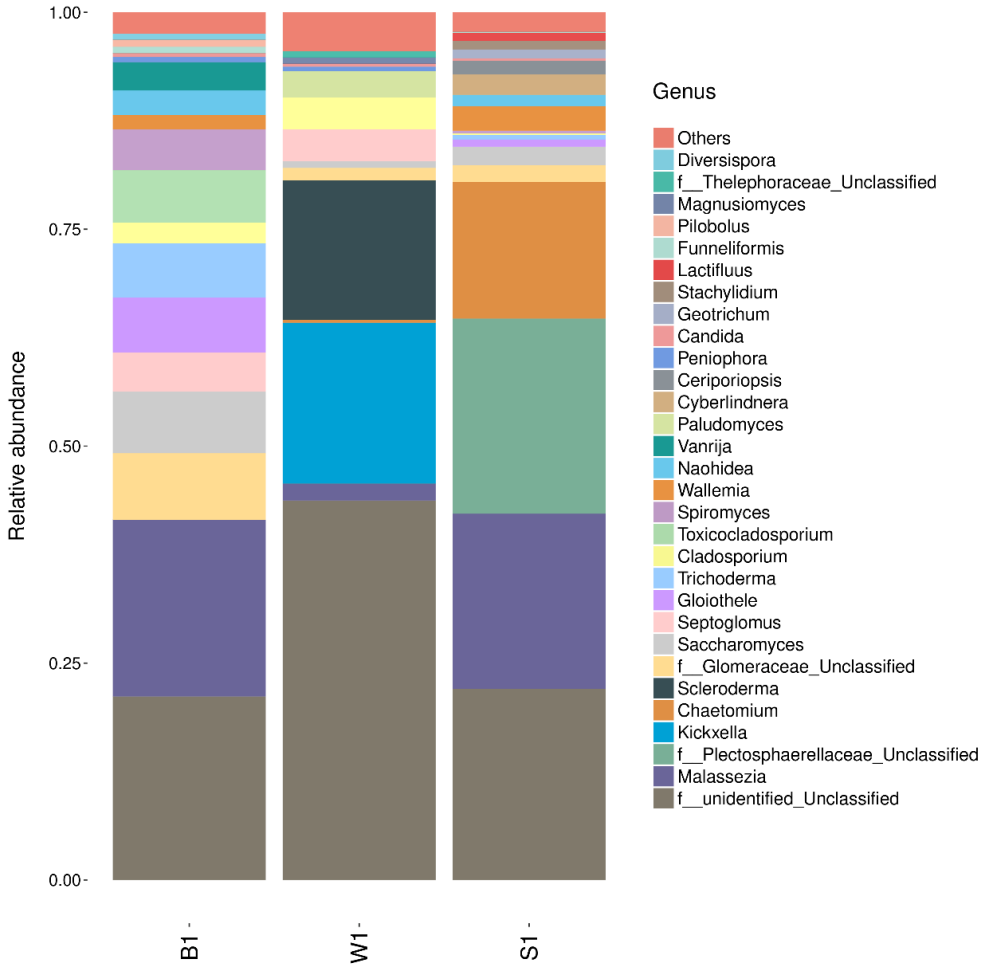


图 5-12 真核生物属水平物种组成

真核生物属水平物种分布结果显示，样品中丰度排名较高的属为 *Malassezia*（马拉色菌属）、*f__Plectosphaerellaceae_Unclassified*（小球囊菌科_未鉴定属）、*Kickxella*（梳霉亚属）、*Chaetomium*（毛壳菌属）、*Scleroderma*（硬皮马勃属）等，尤以马拉色菌属在三份样品中均有检测出。

以 *Chaetomium* 为代表的木质降解真菌能够分泌纤维素酶和木聚糖酶，直接降解木材的细胞壁，削弱其结构强度[145,146]。*Scleroderma* 真菌则通过产生漆酶和锰过氧化物酶分解木质素，从而进一步降低木材的整体机械强度，使其失去物理支撑能力，变得脆弱易碎[147]。

本研究于 2023 年 6 月在福建漳州圣杯屿海域进行了水体现场分析及沉船的取样研究。通过综合分析海域水质状况与船体微生物群落信息，得出如下结论：

（1）研究海域水体质量较好，不会直接对沉船本体造成严重危害，但钙质

沉积、海流侵蚀以及水解破坏等非生物因素仍在持续作用，导致以木质沉船为代表的水下有机质文物仍在缓慢降解。

（2）沉船微生物群落分析显示，水下沉积环境中微生物多样性较高。其中，以 *Desulfatiglans* 为代表的硫酸盐还原菌可分泌色素改变文物本体颜色，氧化反应加速文物降解和破坏；以 *Chaetomium* 为代表的木质降解真菌降解木质文物细胞壁、降低机械强度，影响木质沉船在该海域长期存放，对文物保护及后期维护较为不利。

（3）鉴于微生物和环境因素对沉船的持续影响，建议相关部门在经济、技术及保护条件允许的情况下，尽快商讨合适方案，加快对沉船的整体保护进程。

5.3 临时固型提取技术的水下考古实践

目前还缺少相关材料和技术在水下考古遗址的实践应用，尤其是缺少应对水下考古复杂环境和不利条件的使用情况。诸如随着水深增加，水下压力增大、温度降低，不同深度水流流速变化以及水下难以预知的埋藏情况等都可能给临时固型提取带来巨大的挑战。同时，提取对象的保存情况也是重要的影响因素，通常认为当最大含水率超过 500%，对于饱水木材而言就属于严重糟朽[148]，安全提取难度将会大幅增加。

5.3.1 提取方法

在首次实验中，前期研发的不锈钢网随形框架提取方法未能完成水下提取，主要是因为埋藏的竹篾粘附在船体上，还有其他凝结物沉积在表面十分坚硬，不锈钢网并不能很好地插入底部。同时，由于海流的影响（考古潜水员应在海流流速低于 0.5 m/s 时下水作业，即使是在流速最小的底部流速也在 0.2 m/s 左右，见图 5-13），倒入熔融的藜芦醛会随着海流漂散，无法在水下顺利固化。

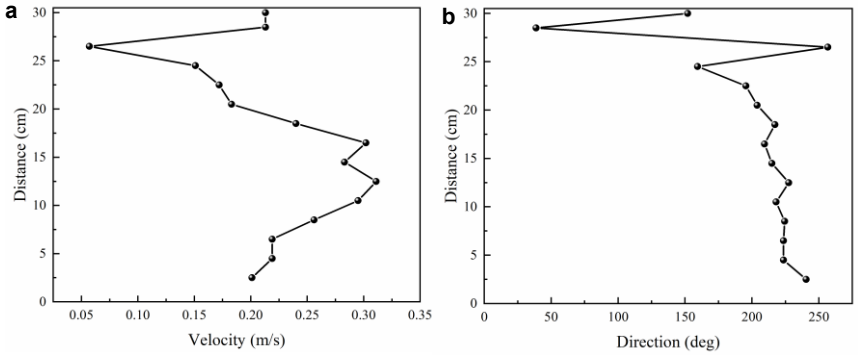


图 5-13 提取实验时海流流速 (a) 流向 (b) 随距离变化情况

因此，研究者们改进了相关的技术，制作了具备一定厚度（直径约 2 cm）的沙袋，并沿加固对象周围围绕出一个闭环，上部盖上一片透明的亚克力板（尺寸可根据提取对象的大小调整），板的中心有供倒入藜芦醛的圆孔。这样既解决了随形金属围栏无法插入沉积物的问题（即沙袋提供一定加固深度的同时，与底部贴合紧密不会使熔融藜芦醛外渗），又解决了藜芦醛容易被海流冲走的问题（带孔亚克力板和沙袋围栏已经形成了一个紧密、随形可变的整体）。在达成加固要求的同时，还能重复使用，足以应对各种形状和样式的水下脆弱文物。

考虑到船体上整体提取的困难，尤其是空间狭小、底部较为坚硬的问题，原先插入整片底板作为底托的方法不再适用，本研究改进提前准备好的 PVC 圆管（分成两半，一半用作兜底，一半盖牢）将固化好的整体装入后再用环氧树脂-海绵包裹，自粘绷带缠绕的方式完成水下提取。

瓷器的提取通常使用网兜或者塑料筐直接提取。这种提取方法操作便捷，但是前者单次提取的瓷器数量较少，后者在潜水员上潜过程中，如果遇上流速较大的情况，瓷器之间可能会互相碰撞，造成不必要的破坏，而水下临时固型材料可以有效解决这一问题。

技术人员将直径 250 mm 的 PVC 圆管分成两半，在一半的顶部钻出约 3 cm 的圆孔，并配有两端的封盖，封盖内侧装有 3 mm 厚的聚氨酯海绵，主要目的是防治加固过程中材料外渗。临时固型材料可以保证瓷器的相对位置不发生变化，遇到流速较大的情况时也能很好地完成提取任务，提高瓷器保存的完好率。

提取工作当日，经测定，水下 30 米处温度约为 10 ℃，含盐量约为 3.15%，水下 30 米处的静水压力约为 0.4 MPa。根据藜芦醛水下结晶时间的经验方程(4-22)计算得出，在该环境下藜芦醛结晶持续时间为 293.88 s，即两批考古潜水员作业

时间至少需要间隔5 min以上，保证足够的时间完成结晶，保证文物加固的效果。在实际操作中，考虑到潜水员上升和下潜的时间间隔约为10 min，第二批潜水员在第一批潜水员上岸后了解水下具体情况后就可以带上提取工具下水作业。当考古潜水员下潜到加固位置时，藜芦醛已经凝固完全，前后时间不超过20 min。体现出对藜芦醛的水下结晶时间的精准把控，有助于提取工作的顺利进行，同时较传统的碳纤维-环氧组合提取方法的12 h固化时间相比缩短至20 min以内，极大提高了水下作业效率。

5.3.2 分析检测方法

（1）降解程度分析

提取后的脆弱竹篾，需要对其降解情况进行一系列分析和表征。对脆弱的竹篾，直接测量其机械强度是困难的，一般通过计算其最大含水率、基本密度和红外光谱分析，来判断其内部降解情况。

（a）最大含水率（Maximum Water Content, MWC）

将提取的样品从浸泡的去离子水中取出，称得其饱水质量 m_1，在 105 ℃的鼓风干燥箱中加热 8 个小时至质量不再变化，称得此时绝干质量 m_0。

$$MWC = (m_1 - m_0)/m_0 \tag{5-1}$$

（b）基本密度（Basic Density, BD）

将盛水烧杯置于电子天平上，浸入金属针至标记处，记录读数 G_1。将试样插在金属针上，浸没水中至标记处，记录读数为 G_2。过程中试样不能与烧杯壁接触，将 G_2 减去 G_1 所得的重量即为排出水的重量。按密度为 1g/cm^3 换算成排除水的体积，也即竹篾样品的饱水体积 V_1。

$$BD = m_0/(G_2 - G_1) \tag{5-2}$$

（c）红外光谱分析

取少量样品冷冻干燥 24 h 后研磨至 200 目过筛与 KBr 混合均匀后压片，使用傅里叶红外检测仪（Bruker Allpha II）进行分析，光谱采集范围为 4000—500 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，背景扫描时间 16 s，样品扫描时间 16 s。

（2）残留物分析

藜芦醛本身是一类小分子化合物，在之前的实验中存在微量藜芦醛进入提取

对象中，尤其是一些糟朽严重的木质文物，在其表层的孔隙中发现存在针状的藜芦醛结晶[63]。残留的藜芦醛如果不能有效去除，其氧化产物藜芦酸为酸性，可能对有机文物进行破坏。因此对提取后的文物，进行残留分析是必要的。

取部分提取后的竹篾样品冷冻干燥 24 h 后，分别称取 10 mg，加入 0.5 mL DMSO-d6 充分震荡、溶解。以 TMS 为内标进行 600MHz ^{1}H-NMR 测试，进一步判断是否有藜芦醛残留。

5.3.3 水下临时固型提取过程

（1）脆弱木质文物提取过程

图 5-14 中展示了水下脆弱木质文物临时加固的主要过程：

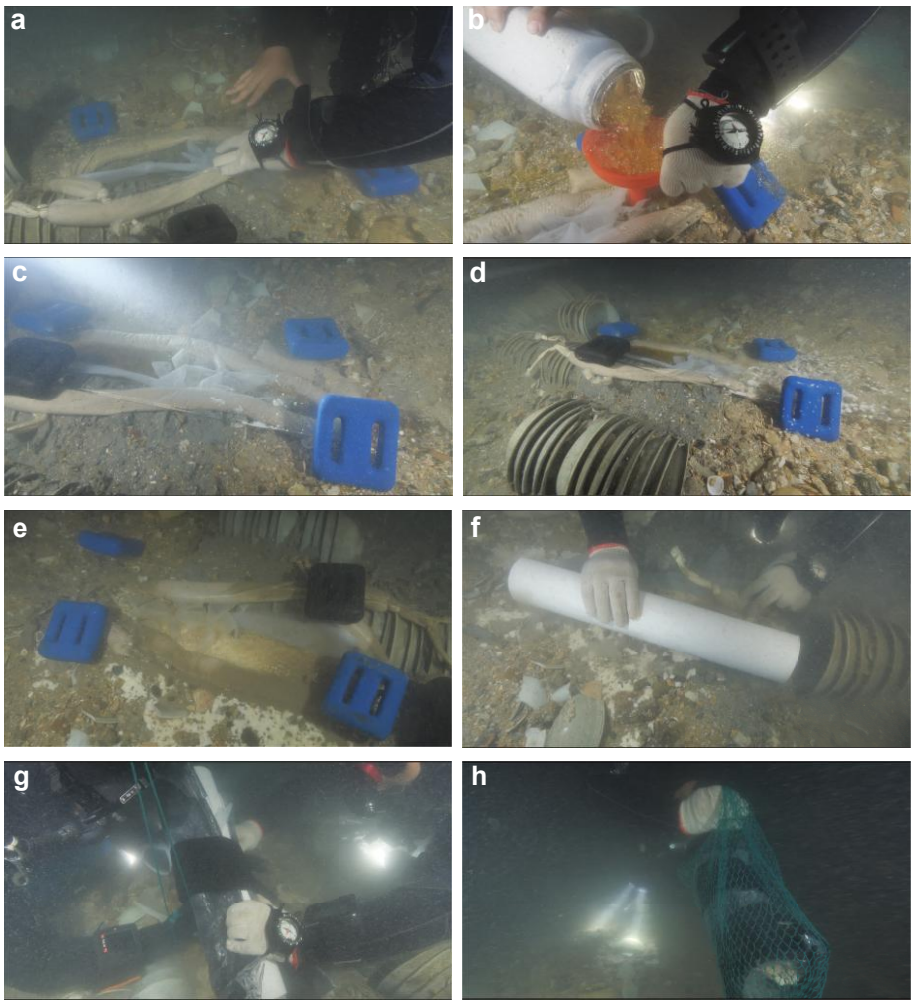


图 5-14 水下临时加固主要流程图

在确认提取的水下脆弱竹篾方位后，首先用沙袋围成一个封闭的区域，并在竹篾表面覆上一层聚丙烯纤维布，旨在增强加固材料和文物本体之间的接触，同时作为填充材料提升固化整体的强度。随后在上层放置事先准备好的透明亚克力

板，四周用铅块压实，防止在海流流速增大之后加固材料漂散（如图 5-14a）。

图 5-14b 显示的是将熔融的藜芦醛从特制的保温瓶中倒出，漏斗正好对准亚克力板中间 20 mm 的圆孔，防止材料外溢，提高利用率。这里使用特制保温瓶是为了防止在下潜过程中，加固材料提前遇水或者降温达到固化温度而结晶，影响加固效果。该保温瓶使用内外双层聚丙烯结构，中间加入硅酸盐稀土和海泡石的保温层，最外层再用铝箔密封，能在水下 30 米保持较好的抗压性、密封性和保温性。

图 5-14c 和图 5-14d 是加入藜芦醛后的情况，该材料的固化需要一定时间。实际固化时间和使用时的压力、温度、离子浓度相关，较大的静水压力、较低的温度和较高的离子浓度会缩短材料凝固时间。结合多次实验结果，在当时条件下，20 min 以内藜芦醛就可以完全固化，两批潜水员交替工作可以大大节省水下提取的时间成本。

图 5-14e 显示的即为藜芦醛凝固后的情况，整体为淡黄色块状凝结物，已经将脆弱的竹篾临时加固。考古潜水员用直径为 100 mm 的 PVC 圆管从底部切入，将固化后的整体置于管中（图 5-14f），然后用环氧树脂-聚氨酯海绵将整体包裹，并用自粘绷带缠绕（图 5-14g），用网兜装好以后就可提取出水（图 5-14h）。

（2）瓷器提取过程

圣杯屿沉船遗址发现大量的元代晚期龙泉瓷器，在提取瓷器的过程中，考古人员采用一种嵌入式的 PVC 管装置，将瓷器放入后，可以大量提取出水。但是在实践中发现，上升过程中装置整体随着海流漂动，瓷器可能会发生碰撞和位置偏移，造成不必要的损失。若在装入瓷器后，倒入熔融藜芦醛加固，固定瓷器相对位置后提取出水，或许能有效避免这种情况，提高提取文物出水效率的同时保证了文物的安全性。

图 5-15 中展示了水下瓷器临时加固提取的主要过程：

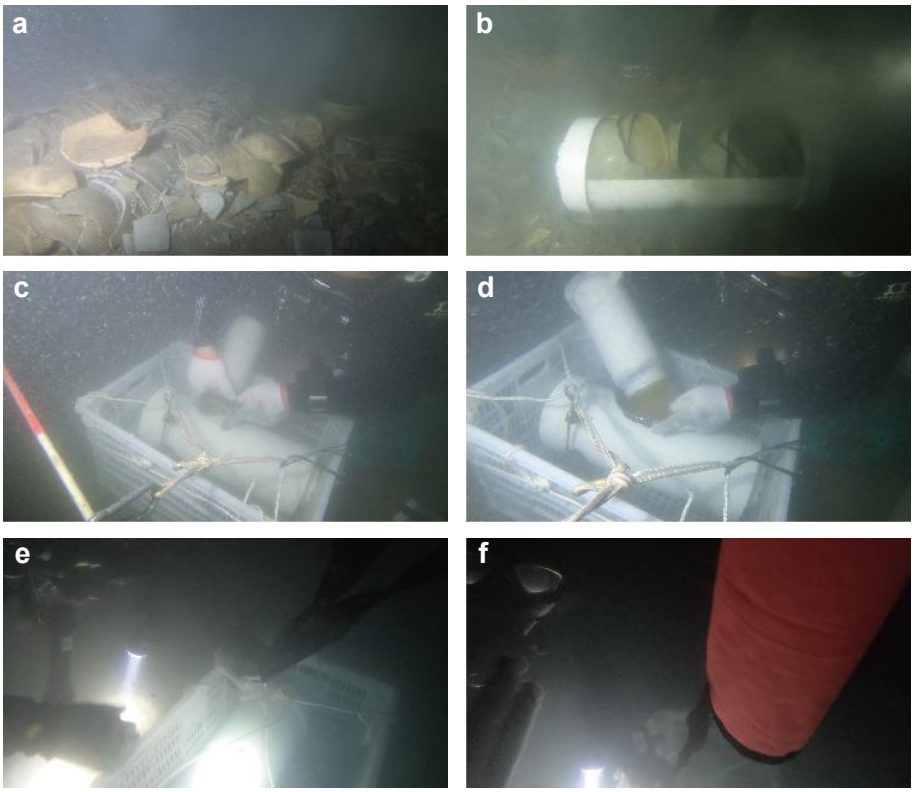


图 5-15 水下瓷器临时加固提取的主要过程

在发现需要提取的瓷器、瓷片后，将其放入直径为 250 mm 的 PVC 管中（图 5-15a 和图 5-15b），与提取脆弱木质文物相同的是，在 PVC 管的上半部分中心处有一个 20 mm 的圆孔，用于倒入藜芦醛。整个临时固型过程（图 5-15c 和图 5-15d）时间在 10 min 以内。需要说明的是，不同于提取脆弱木质文物时使用的塑料漏斗，考古潜水员们考虑到倒入熔融藜芦醛的效率问题，使用了口径更大的金属漏斗，但这一变动，加快了藜芦醛在水下的凝固速率，反而降低了整体的加固效率。我们认为是由于金属漏斗的传热性能更好，熔融藜芦醛在倒入过程中降温速率加快，从而快速结晶导致的，因此在以后的提取应用中还是应该采用大口径的塑料漏斗。待加固完成后，使用浮力袋即可将提取的瓷器、瓷片打捞出水（图 5-15e 和图 5-15f）

5.3.4 溶解-还原过程

成功将水下临时加固提取的竹篾样品带到实验室后，剥开起稳定保护作用的环氧-海绵包裹层，可以看见图 5-16a 和图 5-15b 中，临时固化的藜芦醛将脆弱的竹篾按照水下排列的原状固定。对竹篾进行拍照取样后，将加固整体放入 20% 浓度的乙醇溶液中浸泡 24 h，就能得到溶解还原后的竹篾样品，如图 5-16c 和图

5-15d 所示。图 5-16e 和图 5-15f 中则可以清晰地看到提取的竹篾样品已经几乎完全失去了物理强度。

需要说明的是溶解过程尽量选用低浓度的乙醇溶液，尤其是当提取对象表面可能存在有机涂层或颜料的时候，溶解时间也会随着加固量的大小和乙醇溶液的浓度变化存在偏差，基本在 4 小时-48 小时之间，而往往较长时间的溶解可以减少藜芦醛在文物表面的残留。



图 5-16 提取竹篾样品还原过程图

同样地，将提取的瓷器、瓷片样品转移到实验室中（图 5-17a），可以看到瓷器表面附着大量的藜芦醛结晶（图 5-17b），装置底部也已经被藜芦醛加固完全（图 5-17c）。研究者拨动瓷器发现瓷器几乎不可被移动，整体加固效果良好，证明该方法可以有效地在水下固定瓷器、瓷片的相对位置，在大量提取时保证瓷器的安全性，同时也提高了水下提取瓷器的效率。使用乙醇溶液浸泡后（图 5-17d），即可将瓷器冲洗取出，整个提取过程安全、有效完成。

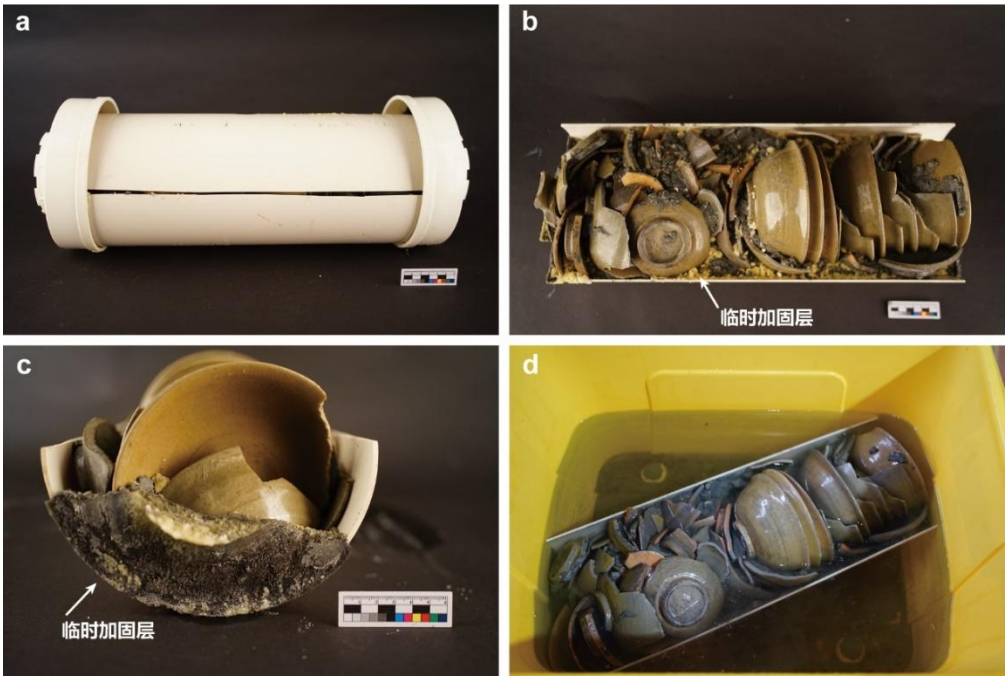


图 5-17 提取出水瓷器还原过程图

5.3.5 降解程度分析

检测水下提取文物的基本密度和最大含水率如表 5-4 所示，B1-B5 为提取的竹篾样品。

表 5-4 水下脆弱竹篾的基本密度和最大含水率

编号	加载前质量(g)	加载后质量(g)	全干质量(g)	饱水质量(g)	基本密度(g/cm^3)		最大含水率(%)	
B1	114.41	115.18	0.12	0.82	0.152		603.45	
B2	114.22	114.93	0.11	0.77	0.156		595.50	
B3	113.89	114.62	0.11	0.81	0.149	0.15±0.01	646.30	630.38±0.42
B4	103.70	104.29	0.09	0.62	0.150		600.00	
B5	113.50	114.09	0.08	0.61	0.127		706.67	

检测结果发现，饱水竹篾样品的平均基本密度为 0.15 g/cm^3，平均最大含水率为 630.38%，属于严重糟朽，尤其是 B5 样品的基本密度仅为 0.127 g/cm^3，最大含水率为 706.67%。长时间的水下浸泡，使木质文物中的木质素结构松动，半纤维素基本水解完全，纤维素的晶型结构损坏，水分进入脆弱的细胞壁及细胞胞间，使细胞的最大含水率提高，且随降解程度升高而提升。与之对应的，随着一

些大分子链物质降解，小分子物质溶解，纤维素晶形结构破坏，仅剩残破的的木质素骨架，整体的基本密度也就相对降低。

结合红外检测结果（图 5-18）可以发现：在 1800-1000 cm^{-1} 的细胞壁成分指纹区，木质素成分占据主导。其中，1600 cm^{-1} 处的峰值表示木质素芳香骨架振动和 C=O 的拉伸，1510 cm^{-1} 处的峰值表示木质素的芳香骨架振动，1225 cm^{-1} 处表示木质素中的 C-O 伸缩振动，而 1730 cm^{-1} 处应表示半纤维素中乙酰基和羰基非共轭 C=O 拉伸振动的信号则几乎消失，1365 cm^{-1} 处表示半纤维素的碳氢变形拉伸的信号也较弱，说明样品中的半纤维素等多糖已几乎完全降解[149-151]。这是由于海洋中的微生物如侵蚀细菌等会选择性地消化纤维素和半纤维素，从细胞腔开始入侵，将多糖类物质完全降解，使得细胞壁仅剩木质素的中层骨架，整体机械强度将降低[152,153]。

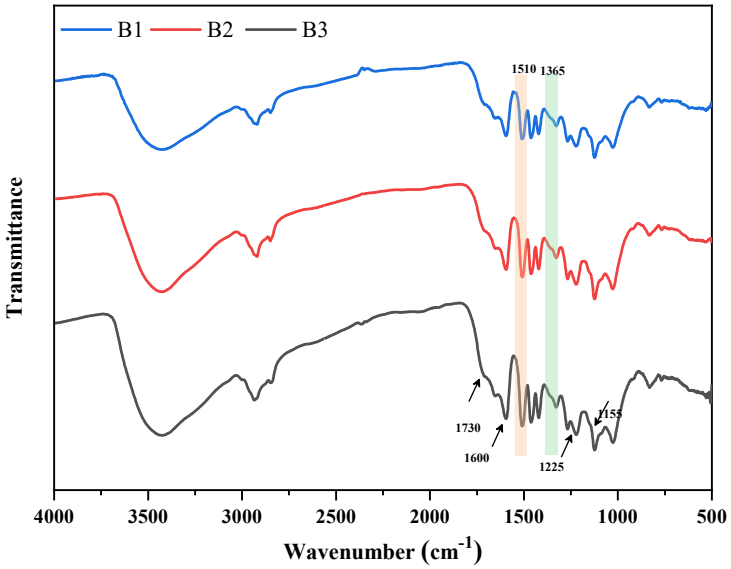


图 5-18 竹篾样品的红外光谱分析

以上结论充分说明提取竹篾样品降解严重、机械强度弱、提取难度大，进一步说明该方法用于提取水下脆弱文物的可行性。

5.3.6 残留物分析

^{1}H-NMR 分析结果表明，如图 5-19-a 所示：经过临时固型的样品，在化学位移值 7.57、7.39 和 7.18 ppm 处有三个氢峰，表明苯环上有其他三个氢。在 9.84 ppm 处的化学位移是指醛基上的氢；在 8.87 和 8.83 ppm 处的尖峰是两种方法的作用点，此外再无化学位移在 9-13 ppm 的峰，可以认为在此过程中并无藜芦醛

氧化产物生成。提取竹片虽然显示氢峰苯环的化学值为 3.87 和 3.83，这表明藜芦醛存在，但其浓度低于 2mM，在后续使用低浓度的乙醇溶液继续溶解 48 小时后再进行检测（如图 5-19-b），该位置的化学值已经消失，说明藜芦醛已经完全去除。

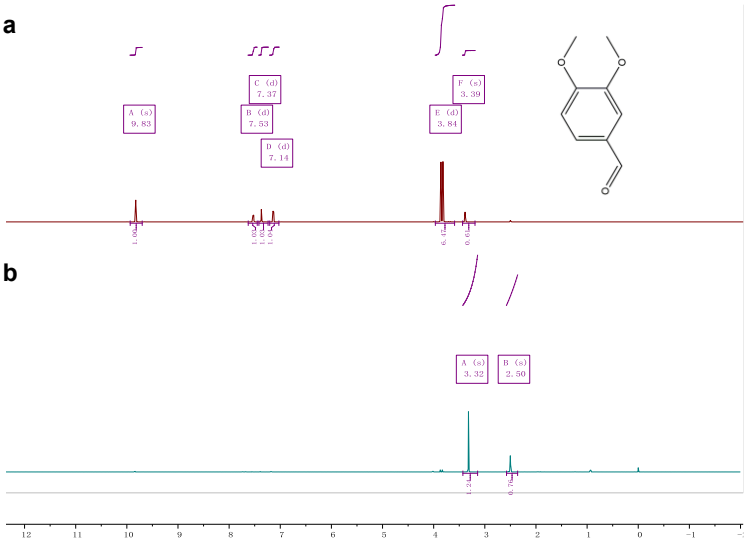


图 5-19 竹篾样品的 ^{1}H-NMR 分析结果

5.4 小结

本研究结合水下沉船遗址的水域水质多方向综合分析技术和有机质文物微生物群落分析技术，建立了水下考古遗址保存情况的评价方法。并使用藜芦醛作为水下临时固型材料，在水下考古实践过程中不断改进，最终形成了一套“藜芦醛-水下原位临时固型提取技术”，并在福建漳州圣杯屿元代沉船遗址水下 30 米处成功提取严重糟朽的竹篾等文物。

实验结果表明该技术有以下特点：（1）提取能力强。可一次性提取大量水下文物，包括木材、瓷器等；（2）提取过程安全、稳定。目前已完整提取糟朽严重、最大饱水率达 700%以上的脆弱竹木质文物；（3）可原位随形提取文物。根据水下文物分布和埋藏情况进行随形提取，还原文物水下原状的同时节约材料；（4）临时固型可逆去除。加固材料溶解去除后，文物表面“零残留”，不会对文物造成损害。综上所述，该技术现已初步解决水下脆弱文物提取的难题，具有广泛的应用前景，对水下考古的实际工作具有重要的实践意义。

6 总结与展望

6.1 总结

水下脆弱木质文物的安全提取是水下文物保护领域的核心挑战。本研究以开发一种可行性强的常规应用的临时固型提取技术为目标，通过系统性研究藜芦醛的物理化学性质以及环境因素影响机制，对其进行了实验室环境中的文物模拟提取研究，形成了多因素耦合的经验方程，并通过计算其结晶临界尺寸和成核能垒，为后续材料的筛选和研发提供了理论基础和方向。设计并改进了一系列用于水下脆弱文物提取的技术和装置，先后在阳江 7 米深静水水域和福建漳州圣杯屿元代沉船遗址水下 30 米深处原位提取了严重糟朽的脆弱木质文物，充分验证了技术的可行性。本研究主要研究成果如下：

（1）通过 XRD 衍射分析明确了藜芦醛的正交晶系结构，揭示了不同结晶环境对晶体质量的影响。利用 Boltzmann 分布模型精准表征了材料粘度随温度的指数衰减特性，明确了温度-粘度动态平衡机制。热力学研究发现，藜芦醛具有显著过冷特性 ΔT=8.88-31.79 ℃，其过冷窗口受控于环境温度波动幅度。通过悬滴法测定液-液界面张力为 1.52±0.17 mN/m，证实了其在油水界面的润湿行为，同时指出滴重法在液-液界面中测量界面张力的局限性。这些结果为认识藜芦醛的结晶动力学、热力学性质以及界面行为提供了科学支持。

（2）构建了实验室多尺度下的模拟环境，使用藜芦醛成功提取了老化竹简、南海 I 号饱水脆弱船木等样品，开发了随形可逆的金属围栏提取方法，在有效提取水下脆弱文物的同时，减少了固型材料的使用量；设计了水下藜芦醛的保温装置，在 0.5 MPa 压力下保证抗压强度和密封性，并建立了在 70 ℃下旋蒸的藜芦醛安全回收工艺，提高了技术应用的经济性和环境友好性。

（3）重点研究了温度、静水压力和含盐量对藜芦醛水下结晶情况的影响。通过拟合方程得到单因素下各环境因素对藜芦醛实际结晶情况的具体影响。并以此为基础构建归一化的乘法模型，得到藜芦醛水下结晶持续时间的经验方程，并在实际应用中精准预测了材料临时固型的时间窗口，节约了人力和时间成本。

（4）在 7 米深静水水域中进行了仿真试验后，总结梳理了水下脆弱文物提

取的应用示范流程，然后在福建漳州圣杯屿元代沉船遗址水下 30 米深处，采用改良后的围堰式水下原位临时固型提取技术，成功提取了沉船上的最大饱水率为700%的竹篾文物等。在此过程中，通过对沉船环境水质检测和微生物群落分析，建立了水下遗址保存安全性评估策略，为后续保护方案提供了重要数据。

6.2 展望

（1）水下文物的提取不仅要求操作简单易行，还要保证提取过程的安全性，这是研究者不断探索和改进的重要方向。操作便捷就意味着改良提取设备和方法，水下作业与陆地不同，有着巨大的环境因素制约，虽然双层密封保温瓶装置和围堰式提取技术等可以安全提取脆弱文物，但从操作的便捷性上还有较大改进空间。同时，筛选和研发比藜芦醛性能更加全面的材料也是一项重要的工作，新材料和新思路已在实验室环境中有了一定进展，但也还需要进一步的实践验证其可行性。

（2）水下提取机械化、自动化和大型化也是未来发展的必然趋势。随着人们的目光投向更深海域的沉船遗址，大量前所未见的巨量文物展现在世人眼前，其中许多脆弱文物的提取仍然困扰着研究人员。由于潜水员作业深度的限制，水下机器人搭载脆弱文物提取平台的技术方法将能发挥巨大的作用，结合人工智能识别等技术进一步完成水下提取机械化和自动化。同时，对于一些水下大型遗迹和文物的提取还未有相关的经验，如何优化提取方案以控制成本提取这类大型的脆弱文物也是后续研究的重要方向。

（3）熔融物质的结晶过程是一个复杂的热力学和动力学影响的液固相变过程，不同于溶液结晶中的已有认知，对该过程的科学认知甚少，许多因素的实际影响是相互作用的，这对研究熔融结晶的过程造成了相当的阻碍，未来对该领域的研究突破也是一项具有科学意义和实践价值的工作。

参考文献

[1] Bass G F. Archaeology under water[M]. Frederick A. Praeger, 1966.

[2] Forrest C J S. Defining “underwater cultural heritage”[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF NAUTICAL ARCHAEOLOGY, 2002, 31(1): 3-11.

[3] 联合国教科文组织. 关于发生武装冲突时保护文化财产的公约和议定书[S]. 海牙: 联合国教科文组织, 1954.

[4] 联合国. 联合国海洋法公约[S]. 蒙特哥湾: 联合国, 1982.

[5] 联合国教科文组织. 保护水下文化遗产公约[S]. 巴黎: 联合国教科文组织, 2001.

[6] Cozza M, Isabella S, Di Cuia P, et al. Dive in the past: A serious game to promote the underwater cultural heritage of the mediterranean sea[J]. HERITAGE, 2021, 4(4): 4001-4016.

[7] Fletcher-Tomenius P, Forrest C. Historic wreck in international waters: conflict or consensus?[J]. MARINE POLICY, 2000, 24(1): 1-10.

[8] 王昊. 水下文化遗产原址保护研究概述[J]. 文物保护与考古科学, 2019, 31(5): 112-118.

[9] Bethencourt M, Fernández-Montblanc T, Izquierdo A, et al. Study of the influence of physical, chemical and biological conditions that influence the deterioration and protection of underwater cultural heritage[J]. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, 2018, 613-614: 98-114.

[10] 席光兰, 周春水. 牺牲阳极保护技术在船舰原址保护中的初步应用研究[J]. 中国文化遗产, 2019(4): 44-49.

[11] 傅崐成, 宋玉祥. 水下文化遗产的国际法保护:2001 年联合国教科文组织《保护水下文化遗产公约》解析[M]. 北京: 法律出版社, 2006.

[12] 联合国海洋法公约[J]. 中华人民共和国全国人民代表大会常务委员会公报, 1996(5): 3-183.

[13] 魏峻. 水下文化遗产保护与管理的中国实践[J]. 中国文化遗产, 2020(6): 67-73.

[14] 张湘兰, 朱强, Shiqiong C. 《保护水下文化遗产公约》评析[C]//中国海洋法学评论（2006 年卷第 1 期 总第 3 期）. 2014: 79, 116-147, 452-498.

[15] Roberts H. The british ratification of the underwater heritage CONVENTION: Problems and prospects[J]. INTERNATIONAL AND COMPARATIVE LAW QUARTERLY, 2018, 67(4): 833-865.

[16] 中华人民共和国水下文物保护管理条例[J]. 中华人民共和国国务院公报, 1989(21): 776-778.

[17] 王晶. 新修订《中华人民共和国水下文物保护管理条例》条文解析[J]. 南方文物, 2022(3): 261-266.

[18] Scalercio E, Sangiovanni F, Gallo A, et al. Underwater power tools for In situ preservation, cleaning and consolidation of submerged archaeological remains[J]. JOURNAL OF MARINE SCIENCE AND ENGINEERING, 2021, 9(6): 676.

[19] Khakzad S, Van Balen K. Complications and effectiveness of In situ preservation methods for underwater cultural heritage sites[J]. CONSERVATION AND MANAGEMENT OF ARCHAEOLOGICAL SITES, 2012, 14(1): 469-478.

[20] Kang K, Song J, Kim J, et al. USS monitor: A monitoring system for collaborative ubiquitous computing environment[J]. IEEE TRANSACTIONS ON CONSUMER ELECTRONICS, 2007, 53(3): 911-916.

[21] Boesenberg J S. Wrought iron from the *USS Monitor*:: Mineralogy, petrology and metallography[J]. ARCHAEOMETRY, 2006, 48: 613-631.

[22] 孙华, 陈元棪. 白鹤梁题刻的历史和价值[J]. 四川文物, 2014(1): 44-53, 79.

[23] 邓佳, 蒋锐, 黄麒瑾. 白鹤梁题刻水下保护与展示提升概述[J]. 文物鉴定与鉴赏, 2023(1): 34-37.

[24]Hocker E, Almkvist G, Sahlstedt M. The vasa experience with polyethylene glycol: A conservator’s perspective[J]. JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE, 2012, 13(3): S175-S182.

[25] Wagner L, Almkvist G, Bader T K, et al. The influence of chemical degradation and polyethylene glycol on moisture-dependent cell wall properties of archeological wooden objects: a case study of the vasa shipwreck[J]. WOOD

SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2016, 50(6): 1103-1123.

[26] Afshar R, Cheylan M, Almkvist G, et al. Creep in oak material from the vasa ship: verification of linear viscoelasticity and identification of stress thresholds[J]. EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS, 2020, 78(6): 1095-1103.

[27] Chadwick A V, Schofield E J, Jones A M, et al. Ionic nanoparticles in heritage conservation; treatments for the mary rose timbers[J]. SOLID STATE IONICS, 2012, 225: 742-746.

[28] Chadwick A V, Berko A, Schofield E J, et al. The application of x-ray absorption spectroscopy in archaeological conservation: Example of an artefact from henry VIII warship, the mary rose[J]. JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, 2016, 451: 49-55.

[29] Drew R, Kjellström A. Sacralization in the *Mary Rose* and *Kronan* assemblages: An inconsistently recorded anomaly[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF OSTEOARCHAEOLOGY, 2021, 31(5): 683-700.

[30] Ma K, Wang Y, Yang X, et al. Analysis of the composition of culturable airborne microorganisms in the archaeological excavation protection site of the nanhai no. 1 ancient shipwreck[J]. FRONTIERS IN MICROBIOLOGY, 2022, 13: 958914.

[31] 吴建成, 张永强.“南海I号”古沉船的整体打捞[J]. 中国航海, 2008, 31(4): 383-387, 399.

[32] 隋海琛, 杨鲲, 张彦昌, 等.“南海一号”打捞过程中的水下定位和姿态监测[J]. 水道港口, 2009, 30(2): 139-142.

[33] Bass G F, Throckmorton P. Excavating a bronze age shipwreck[J]. ARCHAEOLOGY, 1961, 14(2): 78-87.

[34] Bass G F, Throckmorton P, Taylor J D P, et al. Cape gelidonya: A bronze age shipwreck[J]. TRANSACTIONS OF THE AMERICAN PHILOSOPHICAL SOCIETY, 1967, 57(8): 1-177.

[35] Bass G F, van Doorninck F H. A fourth-century shipwreck at yassi ada[J]. AMERICAN JOURNAL OF ARCHAEOLOGY, 1971, 75(1): 27-37.

[36] Bass G F. New techniques of archaeology and greek shipwrecks of the sixth and fifth centuries BC[J]. PROCEEDINGS OF THE AMERICAN PHILOSOPHICAL SOCIETY, 2006, 150(1): 1-14.

[37] 周春水. 甲午沉舰遗址水下考古调查[J]. 中国港口, 2020(S1): 50-62.

[38] 王泽冰, 孟杰, 杨小博. 山东威海定远舰的发现与论证[J]. 自然与文化遗产研究, 2020, 5(7): 21-27.

[39] 丁见祥. 大海寻踪：深海考古的发生与发展[J]. 中国文化遗产, 2019(5): 4-12.

[40] Bass G F. THE ASHERAH: A submarine for archaeology[J]. ARCHAEOLOGY, 1965, 18(1): 7-14.

[41] Stone R. Archaeology - researchers ready for the plunge into deep water[J]. SCIENCE, 1999, 283(5404): 929-929.

[42] Delaporta K, Jasinski M E, Soreide F. The greek-norwegian deep-water archaeological survey[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF NAUTICAL ARCHAEOLOGY, 2006, 35(1): 79-87.

[43] Sakellariou D, Georgiou P, Mallios A, et al. Searching for ancient shipwrecks in the aegean sea: the discovery of chios and kythnos hellenistic wrecks with the use of marine geological-geophysical methods[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF NAUTICAL ARCHAEOLOGY, 2007, 36(2): 365-381.

[44] Church R A, Warren D J. The 2004 deepwrecks project: Analysis of world war II era shipwrecks in the gulf of mexico[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF HISTORICAL ARCHAEOLOGY, 2008, 12(2): 82-102.

[45] Odegard O, Hansen R E, Singh H, et al. Archaeological use of synthetic aperture sonar on deepwater wreck sites in skagerrak[J]. JOURNAL OF ARCHAEOLOGICAL SCIENCE, 2018, 89: 1-13.

[46] 宋建忠. 中国深海考古三部曲[J]. 科技导报, 2024, 42(14): 48-60.

[47] 邓启江, 岳超龙, 陈传绪, 等. 南海西北陆坡一号、二号沉船遗址第一阶段考古调查简报[J]. 文物, 2023(12): 4-25, 1.

[48] 于小刚, 梁国庆, 刘芝波, 等. 综合海洋勘测技术在长江口二号沉船打捞过程中的应用[J]. 科技导报, 2024, 42(14): 81-90.

[49] 庄欠伟, 袁一翔, 张弛, 等. 应用于“长江口二号”整体打捞的矩形曲线顶管底幕装备研究[J]. 工程机械, 2024, 55(5): 234-240, 265.

[50] 肖庆, 王冲, 谢振斌, 等. 潮湿环境下古象牙的现场提取与保护——以三星堆遗址三号坑出土象牙为例[J]. 四川文物, 2022(1): 106-112.

[51] Petriaggi B D, Gregory D J, Dencker J. Recovery of fragile objects from underwater archaeological excavations: New materials and techniques by SASMAP project[C]//Ioannides M, MagnenatThalmann N, Fink E, et al. DIGITAL HERITAGE: PROGRESS IN CULTURAL HERITAGE: DOCUMENTATION, PRESERVATION, AND PROTECTION: Vol. 8740. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2014: 625-634.

[52] Chen X-Q, Xie L, Wang F, et al. Temporary consolidation and packaging of fragile cultural relics at underwater archaeological sites to maintain their original state during extraction[J]. ARCHAEOMETRY, 2020, 62(5): 1067-1077.

[53] Huang Q, Zha J, Han X, et al. Temporary consolidation of marine artifact based on polyvinyl Alcohol/Tannic acid reversible hydrogel[J]. POLYMERS, 2023, 15(24): 4621.

[54] Bosch-Roig P, Lustrato G, Zanardini E, et al. Biocleaning of cultural heritage stone surfaces and frescoes: which delivery system can be the most appropriate?[J]. ANNALS OF MICROBIOLOGY, 2015, 65(3): 1227-1241.

[55] Gregory D, Manders M. SASMAP guideline manual 2: Best practices for locating, surveying, assessing, monitoring and preserving underwater archaeological sites[M]. 2015.

[56] 陈家昌, 张良帅, 贺思予, 等. 信阳城阳城址八号墓彩漆竹席发掘现场的液氮冷冻提取技术[J]. 华夏考古, 2020(4): 89-94.

[57] 夏寅, Maja W, 张志军, 等. 环十二烷法提取修复石铠甲[J]. 文物保护与考古科学, 2005(2): 31-35.

[58] Han X, Rong B, Huang X, et al. The use of menthol as temporary consolidant in the excavation of qin shihuang’s terracotta army[J]. ARCHAEOMETRY, 2014, 56(6): 1041-1053.

[59] 容波, 周珺, 刘成. 考古发掘现场出土脆弱遗迹提取方法研究述评[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(3): 122-126.

[60] Han X, Huang X, Zhang B J. Laboratory research into the use of menthol as a temporary consolidant for conservation on archaeological excavations[J]. ARCHAEOMETRY, 2018, 60(6): 1334-1345.

[61] Chen X-Q, Zhang B, Zhang Z. Application of veratraldehyde as a temporary consolidant for relics at underwater cultural heritage sites[J]. ARCHAEOMETRY, 2019, 61(6): 1417-1429.

[62] Yao L, Zhu L, Zhang B. Application of 4-dihydrochromone as a temporary consolidant in underwater archeology[J]. JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE, 2022, 57: 235-242.

[63] Wang X, Wang H, Zhang B, et al. Temporary solidification and extraction of marine archaeological wood underwater at a depth of seven meters: A further contribution[J]. JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE, 2023, 62: 13-20.

[64] Chen X Q, Zhang B J, Zhang Z G. A novel method of temporary solidification and extraction of underwater fragile relics in their original state[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVES, 2021, 104.

[65] Wang F, Chen X, Wang X, et al. Technique of temporary undisturbed reinforcement extraction of fragile lacquerware from shipwrecks[J]. JOURNAL OF MARITIME ARCHAEOLOGY, 2021, 16(1): 27-38.

[66] Brugman S J T, Engwerda A H J, Kalkman E, et al. The crystal structures of four dimethoxy-benzalaehyde isomers[J]. ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E CRYSTALLOGRAPHIC COMMUNICATIONS, 2019, 75(1): 38-42.

[67] Morales R G E, Toporowicz M. Spectral assignation of the electronic bands of 3-Methoxy, 4-Methoxy and 3,4-Dimethoxybenzaldehyde[J]. SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR SPECTROSCOPY, 1981, 37(1): 11-15.

[68] Sheldrick G M. *SHELXT* – integrated space-group and crystal-structure determination[J]. ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A

FOUNDATIONS AND ADVANCES, 2015, 71(1): 3-8.

[69] He K, Chen N, Wang C, et al. Method for determining crystal grain size by x-ray diffraction[J]. CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY, 2018, 53(2): 1700157.

[70] Ali A, Chiang Y W, Santos R M. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions[J]. MINERALS, 2022, 12(2): 205.

[71] 马飞. 固体物理导论[M]. 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2023.

[72] Evans H. Crystal structure of low chalcocite[J]. NATURE-PHYSICAL SCIENCE, 1971, 232(29): 69-76.

[73] 马沛生. 有机化合物实验物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[74] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 涂料粘度测定法: GB/T 1723—1993[S]. 1993.

[75] 吴德志,徐东亮,吴耀楚. 粘度测定原理与应用[J]. 中国仪器仪表, 2002(6): 41-43.

[76] 吕辉, 梁秀丽, 王爱萍, 等. 液体密度测定方法及标准应用[J]. 山东化工, 2016, 45(6): 49-51.

[77] 高桂丽, 李大勇, 石德全. 液体粘度测定方法及装置研究现状与发展趋势简述[J]. 化工自动化及仪表, 2006(2): 65-70.

[78] Zou G L, Tan Z C, Di Y Y, et al. Calorimetric study on two biphenyl liquid crystals[J]. THERMOCHIMICA ACTA, 2004, 423(1-2): 83-88.

[79] Hirasawa Y, Urakami W. Study on specific heat of water adsorbed in zeolite using DSC[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMOPHYSICS, 2010, 31(10): 2004-2009.

[80] Almeida A R R P, Pinheiro B D A, Ferreira A I M C L, et al. Study on the volatility of four benzaldehydes[J]. THERMOCHIMICA ACTA, 2022, 717: 179357.

[81] Long X, Yang R, Sun D, et al. Roles of cooling rate of undercooled austenite on isothermal transformation kinetics, microstructure, and impact toughness of bainitic steel[J]. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A, 2023, 870:

144821.

[82] 朱思贤, 邹得球, 鲍家明, 等. 相变材料的过冷特性及调控研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(19): 19075-19082.

[83] Ma K, Zhao Y, Xu X, et al. The effect of undercooling on growth velocity and microstructure of Ni95Cu5 alloys[J]. JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 2019, 513: 30-37.

[84] Hsien W L Y, Hongen A N, Siambun N J, et al. Effect of Co on microstructure transformation and refinement mechanism of undercooled Cu-Ni alloy[J]. JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY-MATERIALS SCIENCE EDITION, 2023, 38(4): 877-884.

[85] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-351.

[86] Abrosimova G E, Aronin A S. Formation of metastable phases during crystallization of amorphous iron-based alloys[J]. CRYSTALLOGRAPHY REPORTS, 2020, 65(4): 573-576.

[87] Shi R, Avey T, Luo A A. A CALPHAD (CALculation of PHAse diagrams)-based viscosity model for Al-Ni-Fe-Co melt system[J]. JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, 2019, 291: 111271.

[88] Shi R. Applications of CALPHAD (CALculation of PHAse diagram) modeling in organic orientationally disordered phase change materials for thermal energy storage[J]. THERMOCHIMICA ACTA, 2020, 683: 178461.

[89] Zhang Y, Zhang X, Xu X, et al. Derivation of thermal properties of phase change materials based on t-history method[J]. JOURNAL OF ENERGY STORAGE, 2020, 27: 101062.

[90] Theresa L, Velraj R. Thermophysical characterization and comparison of PCMs using DSC and t-history experimental setup[J]. MATERIALS RESEARCH EXPRESS, 2019, 6(12): 125527.

[91] Stankovic S B, Kyriacou P A. The effects of thermistor linearization techniques on the t-history characterization of phase change materials[J]. APPLIED THERMAL ENGINEERING, 2012, 44: 78-84.

[92] Palusiak M, Grabowski S J. Methoxy group as an acceptor of proton in hydrogen bonds[J]. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 2002, 642(1-3): 97-104.

[93] Chiodi D, Ishihara Y. The role of the methoxy group in approved drugs[J]. EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, 2024, 273: 116364.

[94] Contreras R H, Biekofsky R R, De Kowalewski D G, et al. Effects of Electronic Resonance Interaction on the Methoxy Group Nmr Parameters - Theoretical and Experimental-Study of Substituted 2-Methoxypyridines[J]. THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, 1993, 97(1): 91-93.

[95] Bissantz C, Kuhn B, Stahl M. A Medicinal Chemist's Guide to Molecular Interactions[J]. JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, 2010, 53(14): 5061-5084.

[96] Gunkel L, Ehrhard A A, Krevert C S, et al. Dynamic anti-correlations of water hydrogen bonds[J]. NATURE COMMUNICATIONS, 2024, 15(1): 10453.

[97] Tejero C F, Baus M. Freezing of adhesive hard spheres[J]. PHYSICAL REVIEW E, 1993, 48(5): 3793-3798.

[98] Liang J. Predictions of young's modulus of inorganic fibrous particulate-reinforced polymer composites[J]. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2013, 130(4): 2957-2961.

[99] Asef M R, Farrokhrouz M. A semi-empirical relation between static and dynamic elastic modulus[J]. JOURNAL OF PETROLEUM SCIENCE AND ENGINEERING, 2017, 157: 359-363.

[100] Blue J L. Boundary integral solutions of laplace's equation[J]. BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL, 1978, 57(8): 2797-2822.

[101] Hegyi B, Jung S-M. On the stability of laplace's equation[J]. APPLIED MATHEMATICS LETTERS, 2013, 26(5): 549-552.

[102] Kralchevsky P A, Denkov N D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles[J]. CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE, 2001, 6(4): 383-401.

[103] Morita A, Carastan D, Demarquette N. Influence of drop volume on surface

tension evaluated using the pendant drop method[J]. COLLOID & POLYMER SCIENCE, 2002, 280(9): 857-864.

[104] Chang Y-Y, Lin S-Y. Surface tension measurement of glass melts using sessile or pendant drop methods[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(6): 922-928.

[105] 王中平, 孙振平, 金明. 表面物理化学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2015.

[106] Andreas J M, Hauser E A, Tucker W B. Boundary tension by pendant drops[J]. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, 1938, 42(8): 1001-1019.

[107] Antonelli F, Galotta G, Sidoti G, 等. Cellulose and lignin nano-scale consolidants for waterlogged archaeological wood[J]. FRONTIERS IN CHEMISTRY, 2020, 8: 32.

[108] Bjordal C G. Evaluation of microbial degradation of shipwrecks in the baltic sea[J]. INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION, 2012, 70: 126-140.

[109] Bjordal C G, Nilsson T, Daniel G. Microbial decay of waterlogged archaeological wood found in sweden - applicable to archaeology and conservation[J]. INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION, 1999, 43(1-2): 63-73.

[110] Blanchette R A. A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments[J]. INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION, 2000, 46(3): 189-204.

[111] 郑有国. 中国简牍学综论[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 2008.

[112] 熊北生, 杨文清, 陶汉桥, 等. 湖北云梦睡虎地M77发掘简报[J]. 江汉考古, 2008(4): 31-37, 141-146, 148.

[113] 黄朴华, 何佳, 雷永利, 等. 湖南长沙五一广场东汉简牍发掘简报[J]. 文物, 2013(6): 4-26, 1-2.

[114] Chen X-Q, Zhang B, Xie L, et al. MWCNTs polyurethane sponges with enhanced super-hydrophobicity for selective oil-water separation[J]. SURFACE ENGINEERING, 2020, 36(6): 651-659.

[115] Wang X, Zhang B, Hu Y. Research on extraction of fragile bamboo slips by underwater temporary solidification in original state[J]. JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE, 2021, 51: 174-181.

[116] Shukla S R, Mathur M R. Action of alkali on polybutylene terephthalate and polyethylene terephthalate polyesters[J]. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2000, 75(9): 1097-1102.

[117] Sakai K, Watanabe I, Yokoyama Y. Vertical ionization-potentials of alkoxides in solution[J]. BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 1994, 67(2): 360-362.

[118] Separdar L, Rino J P, Zanotto E D. Unveiling nucleation dynamics by seeded and spontaneous crystallization in supercooled liquids[J]. COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, 2021, 199: 110802.

[119] Separdar L, Rino J P, Zanotto E D. Molecular dynamics simulations of spontaneous and seeded nucleation and theoretical calculations for zinc selenide[J]. COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, 2021, 187: 110124.

[120] Pęczek E, Pamuła R, Białowiec A. Recycled waste as polyurethane additives or fillers: mini-review[J]. MATERIALS, 2024, 17(5): 1013.

[121] Qin T, Zhao Y, Lin G, et al. Underwater archaeological investigation using ground penetrating radar: A case analysis of shanglinhu yue kiln sites (china)[J]. JOURNAL OF APPLIED GEOPHYSICS, 2018, 154: 11-19.

[122] Wang X, Zhang B, Hu Y, et al. Temporary solidifying extraction and in-situ preservation of fragile marine wooden artifacts: Experimental study and pilot test[J]. JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE, 2022, 53: 220-225.

[123] Markande A, Fitzpatrick J, Nezzal A, et al. Effect of initial dextrose concentration, seeding and cooling profile on the crystallization of dextrose monohydrate[J]. FOOD AND BIOPRODUCTS PROCESSING, 2012, 90(C3): 406-412.

[124] Cheng M-L, Sun Y-M. Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via

various crystallization conditions[J]. POLYMER, 2009, 50(22): 5298-5307.

[125] Wantha L, Punmalee N, Sawaddiphol V, et al. Effect of ethanol on crystallization of the polymorphs of l-histidine[J]. JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 2018, 490: 65-70.

[126] Wei X, Liu Y, Shi X, et al. Experimental research on brine crystallization mechanism in solution mining for salt cavern energy storage[J]. JOURNAL OF ENERGY STORAGE, 2022, 55: 105863.

[127] La Iglesia A, González V, López-Acevedo V, et al. Salt crystallization in porous construction materials I estimation of crystallization pressure[J]. JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 1997, 177(1-2): 111-118.

[128] Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, et al. Melting and crystallization of Nd_{60} Al_{10} Fe_{20} Co_{10} bulk metallic glass under high pressure[J]. JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, 2003, 15(50): L749-L753.

[129] Bykov N Y, Gorbachev Y E. On parameters of size-corrected modification of classical nucleation theory for water[C]//Simos T, Tsitouras C. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUMERICAL ANALYSIS AND APPLIED MATHEMATICS 2015 (ICNAAM-2015): Vol. 1738. Melville: Amer Inst Physics, 2016: 090008.

[130] Meyer E. Adiabatic nucleation in large molecule liquids[J]. JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 1987, 84(3): 533-538.

[131] Bravina L V, Zabrodin E E. Homogeneous nucleation: Comparison between two theories[J]. PHYSICS LETTERS A, 1997, 233(4-6): 423-429.

[132] Cheng B, Ceriotti M. Bridging the gap between atomistic and macroscopic models of homogeneous nucleation[J]. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 2017, 146(3): 034106.

[133] Sear R P. On the interpretation of quantitative experimental data on nucleation rates using classical nucleation theory[J]. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 2006, 110(43): 21944-21949.

[134] Wu K-J, Tse E C M, Shang C, et al. Nucleation and growth in solution synthesis

of nanostructures-from fundamentals to advanced applications[J]. PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, 2022, 123: 100821.

[135] Luo Y, Liu X, Zhang J, et al. Study on irradiation damage of photosensitive cultural relics caused by spectra of exhibition illumination source[J]. SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS, 2019, 39(5): 1610-1617.

[136] 国家文物局. 漳州圣杯屿沉船 2021 年调查收获与初步认识[J]. 故宫博物院院刊, 2023(5): 48-59, 126-127.

[137] （清）唐英. 陶冶图说[M]. 北京: 中国书店, 1993.

[138] Haas B J, Gevers D, Earl A M, et al. Chimeric 16S rRNA sequence formation and detection in sanger and 454-pyrosequenced PCR amplicons[J]. GENOME RESEARCH, 2011, 21(3): 494-504.

[139] Kojima H, Fukui M. *Thiomicrorhabdus aquaedulcis* sp. nov., a sulfur-oxidizing bacterium isolated from lake water[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY, 2019, 69(9): 2849-2853.

[140] Liu X, Jiang L, Hu Q, et al. *Thiomicrorhabdus indica* sp. nov., an obligately chemolithoautotrophic, sulfur-oxidizing bacterium isolated from a deep-sea hydrothermal vent environment[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY, 2020, 70(1): 234-239.

[141] Krishnakumar B, Majumdar S, Manilal V B, et al. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR)[J]. WATER RESEARCH, 2005, 39(4): 639-647.

[142] Kojima H, Watanabe M, Fukui M. *Sulfuritortus calidifontis* gen. nov., sp nov., a sulfur oxidizer isolated from a hot spring microbial mat[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY, 2017, 67(5): 1355-1358.

[143] Suzuki D, Li Z, Cui X, et al. Reclassification of *Desulfobacterium anilini* as *Desulfatiglans anilini* comb. nov within *Desulfatiglans* gen. nov., and description

of a 4-chlorophenol-degrading sulfate-reducing bacterium, *Desulfatiglans parachlorophenolica* sp nov.[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY, 2014, 64: 3081-3086.

[144] Xie X, Mueller N. Enzymes involved in the anaerobic degradation of phenol by the sulfate-reducing bacterium *Desulfatiglans anilini*[J]. BMC MICROBIOLOGY, 2018, 18: 93.

[145] Wang S, Li X-M, Teuscher F, et al. Chaetopyranin, a benzaldehyde derivative, and other related metabolites from *Chaetomium globosum*, an endophytic fungus derived from the marine red alga *Polysiphonia urceolata*[J]. JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS, 2006, 69(11): 1622-1625.

[146] Wang X W, Houbraken J, Groenewald J Z, et al. Diversity and taxonomy of *Chaetomium* and chaetomium-like fungi from indoor environments[J]. STUDIES IN MYCOLOGY, 2016(84): 145-224.

[147] Ouatiki E, Midhat L, Tounsi A, et al. The association between *Pinus halepensis* and the ectomycorrhizal fungus *Scleroderma* enhanced the phytoremediation of a polymetal-contaminated soil[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2022, 19(12): 12537-12550.

[148] Macchioni N, Capretti C, Sozzi L, et al. Grading the decay of waterlogged archaeological wood according to anatomical characterisation. the case of the fiave site (n-e italy)[J]. INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION, 2013, 84: 54-64.

[149] Lucejko J J, Tamburini D, Zborowska M, et al. Oak wood degradation processes induced by the burial environment in the archaeological site of biskupin (poland)[J]. HERITAGE SCIENCE, 2020, 8(1): 44.

[150] Herrera R, Erdocia X, Llano-Ponte R, et al. Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties[J]. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS,

2014, 107: 256-266.

[151] Genestar C, Palou J. SEM-FTIR spectroscopic evaluation of deterioration in an historic coffered ceiling[J]. ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY, 2006, 384(4): 987-993.

[152] Lukowsky D, Keiser U, Gohla A. Strength properties of scots pine from harbour piles degraded by erosion bacteria[J]. EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS, 2018, 76(4): 1187-1194.

[153] Broda M, Hill C A S. Conservation of waterlogged Wood—Past, present and future perspectives[J]. FORESTS, 2021, 12(9): 1193.

作者简历

个人信息：

王新鑫，男，1995 年 2 月生，浙江温州人

教育与工作经历：

2013 年 9 月-2017 年 6 月，浙江大学宁波理工学院，化学工程与工艺，本科

2017 年 9 月-2019 年 4 月，浙大宁波理工学院高分子材料研究所，科研助理

2019 年 9 月-2022 年 3 月，浙江大学艺术与考古学院，文物与博物馆，硕士

2022 年 3 月-2025 年 6 月，浙江大学艺术与考古学院，考古学，硕博连读

攻读博士期间获得荣誉和奖励：

2021-2022 学年硕士研究生国家奖学金

2022-2023 学年博士研究生国家奖学金

2024 年浙江大学争创优秀博士学位论文资助

作者攻读博士期间的学术成果

[1] **Xinxin Wang**, Cuisong Zhang, Bingjian Zhang*, Yulan Hu, Juan Wan, JianXiong Zhang. Comprehensive test of tabia at the Humen Fort sites in Guangdong. Journal of Cultural Heritage, 2021, 49: 298-304.

[2] **Xinxin Wang**, Bingjian Zhang*, Yulan Hu. Research on extraction of fragile bamboo slips by underwater temporary solidification in original state. Journal of Cultural Heritage, 2021, 51: 174-181.

[3] **Xinxin Wang**, Bingjian Zhang*, Yulan Hu, Longguan Zhu. Temporary solidifying extraction and in-situ preservation of fragile marine wooden artifacts: Experimental study and pilot test. Journal of Cultural Heritage, 2022, 53: 220-225.

[4] **Xinxin Wang**, Hao Wang, Bingjian Zhang*, Yulan Hu, Longguan Zhu. Temporary solidification and extraction of marine archaeological wood underwater at a depth of seven meters: A further contribution. Journal of Cultural Heritage, 2023, 62: 13-20.

[5] Yulan Hu, **Xinxin Wang**, Luqi Liu, Bingjian Zhang*, Lu Jiang*. Preparation of bacterial cellulose for xylitolreinforced waterlogged wood. Archaeometry, 2024: 10.1111/arcm.12958.

[6] Yiting Wang, **Xinxin Wang**, Weixiang Chen, Longguan Zhu, Bingjian Zhang*. Environmental stimulant-responsive hydrogels based on polyethylene glycol-derived polymer for underwater bonding and extraction of fragile wooden relics: Synthesis, characterization, and preliminary application. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2024, 131: 103651.

[7] Fanglu Wang, Xueqiang Chen, **Xinxin Wang**, Zhang Bingjian*, Yulan Hu, Longguan Zhu. Technique of Temporary Undisturbed Reinforcement Extraction of Fragile Lacquerware from Shipwrecks. Journal of Maritime Archaeology, 2021,16: 27–38.

[8] 张秉坚, 陈学强, **王新鑫**. 一种水下脆弱文物原位固型多重包裹的提取材料和提取复原方法（专利号：ZL202110157108.1）

[9] Bingjian Zhang, Xueqiang Chen, **Xinxin Wang**. IN-SITU REINFORCEMENT

MULTI-WRAPPED EXTRACTION MATERIAL AND EXTRACTION AND RESTORATION METHOD FOR UNDERWATER FRAGILE CULTURAL RELICS（授权号：N2030700B1）

[10] Bingjian Zhang, Xueqiang Chen, **Xinxin Wang**. Extraction Materials for In-Situ Consolidation and Multi-Packaging of Underwater Fragile Cultural Relics, and Extraction and Restoration Methods（申请号：US20220243027A1）