

## 中国古代建筑中两种传统硅酸盐材料的研究

赵林毅<sup>1,2</sup>, 李黎<sup>3</sup>, 李最雄<sup>1,2</sup>, 王金华<sup>3</sup>

(1. 西部灾害与环境力学教育部重点实验室(兰州大学), 兰州 730000; 2. 国家古代壁画保护工程技术研究中心, 敦煌 736200; 3. 中国文化遗产研究院, 北京 100871)

**摘要:** 硅酸盐材料是传统建筑 and 现代建筑中最常用的材料之一, 本文对中国古代建筑中使用的两种硅酸盐材料料礓石和阿嘎土进行了对比分析. 研究发现料礓石和阿嘎土具有相似的化学组成和物理性质, 料礓石和阿嘎土经 700~1400℃焙烧后, 具有“气硬”和“水硬”双重特性, 并且随着焙烧温度的升高, 气硬组分先增加后降低, 而水硬组分呈不断增加的规律性变化. 研究表明: 烧料礓石和烧阿嘎土的化学组成及化学特性具有类似欧洲“水硬石灰”的性质, 改性的料礓石和阿嘎土可用于修复加固石质、土质及砖、陶质类等文物.

**关键词:** 古代建筑; 硅酸盐; 材料; 特性

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Research on Two Traditional Silicate Materials in China's Ancient Building

ZHAO Lin-Yi<sup>1,2</sup>, LI Li<sup>3</sup>, LI Zui-Xiong<sup>1,2</sup>, WANG Jin-Hua<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Mechanics on Western Disaster and Environment (Lanzhou University), Ministry of Education, Lanzhou 730000, China; 2. National Research Center for Conservation of Ancient Wall Paintings, Dunhuang 736200, China; 3. Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Silicate is one of the most typical materials in both traditional and modern buildings. A comparative analysis on two silicate materials (ginger nut and Aga soil) used in the ancient buildings of China was presented. The research suggests that ginger nut and Aga soil have similar chemical composition and physical properties. After they are calcined at 700–1400℃, they will have a combining characteristic of hydraulicity and nonhydraulicity. As the calcinations temperature rises, the nonhydraulic constituent is firstly increased and then decreased, and the hydraulic constituent is increasing regularly. Both chemical compositions and characteristics of the calcined ginger nut and Aga soil are similar to those of the “Hydraulic lime” in Europe. Thus the properties change of ginger nut and Aga soil can be used for repairing and reinforcing the stone, earthen, brick and ceramic relics.

**Key words:** ancient buildings; silicate; material; characteristic

二十世纪七十年代末, 在中国甘肃秦安大地湾发现了一大批仰韶时期人类居住的遗址<sup>[1]</sup>, 其中一座被考古界誉称为是“原始宫殿”(编号 F-901)的遗

址, 是目前考古发现所能见到的中国史前时期面积最大、工艺水平最高的房屋建筑遗址. 发掘时, 该遗址地面光洁平整, 做工非常精细. 初步研究发现,

收稿日期: 2011-05-09; 收到修改稿日期: 2011-06-14

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2009BAK53B07); 中国文化遗产研究院科研课题(2010JBKY-01)

National Key Technology R&D Program in the 11th Five Year Plan of China (2009BAK53B07); The Scientific Research Project of Chinese Academy of Cultural Heritage (2010JBKY-01)

作者简介: 赵林毅(1975–), 男, 博士研究生. E-mail: dhzhly@163.com

通讯作者: 李最雄, 研究员. E-mail: lizuixiong@yahoo.com.cn

该遗址地面是以烧钙结核轻骨料为集料、烧料礓石粉料配以少量红粘土为胶凝材料混合制成的<sup>[2]</sup>。该地面经历了五千多年的漫长岁月, 现在的抗压强度还和 100 号水泥砂浆地面强度相近。另外, 在遗址现场附近还发现有钙结核以及料礓石的烧成窑址遗存, 经过研究推测, 料礓石的烧成温度约为 900℃<sup>[3]</sup>。料礓石是一种第四纪黄土中沉积礓结石(当地称料礓石), 主要由 60wt%~80wt%的 CaCO<sub>3</sub> 以及 10wt%~20wt%的粘土矿物构成。当料礓石经 900℃焙烧时, 生成约 25.8wt%的 β-CaSiO<sub>3</sub>、17.6wt%的 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 以及约 33.9wt%的 CaO。β-CaSiO<sub>3</sub> 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 是一种水硬性胶凝材料, CaO 是一种气硬性胶凝材料<sup>[4]</sup>。因此, 由于 F-901 地面建筑材料中已经应用了人工烧制的水硬性胶凝材料, 故 F-901 的主要建筑材料可称之为世界上最早的“水泥”, 这无疑是世界建筑史上的奇迹<sup>[3]</sup>。

阿嘎土是一种在西藏广泛使用的硅酸盐建筑材料, 是含有 70wt%~93wt%的 CaCO<sub>3</sub>、7wt%~30wt%的 SiO<sub>2</sub> 的硅质石灰石<sup>[6]</sup>。当利用阿嘎土做地面及屋(顶)面建筑材料时, 以 40wt%粒径 5.6mm、30wt%粒径 2.6mm 和 30wt%粒径 0.15mm 的未焙烧阿嘎土配以约 0.32 的水灰比成浆, 然后用一种特制的杵石夯筑而成。待浆液完全结石后, 先用砂石打磨平整, 然后用羊皮蘸酥油反复擦磨抛光。这一建造工艺藏族同胞称“打阿嘎”<sup>[5]</sup>。千百年来, 西藏一直沿用这种传统材料和建造工艺方法建造寺院房屋地面及屋(顶)面。西藏拥有千余多座寺院, 是我国非常珍贵的文化遗产, 如著名的布达拉宫、罗布林卡、萨迦寺等。中国政府非常重视对西藏文化遗产的保护, 近二十年来先后对布达拉宫、萨迦寺等重点寺院的文物进行了两次大规模保护维修<sup>[6-7]</sup>。每次维修的重点都是古建筑和壁画, 而古建筑和壁画的主要病害都与阿嘎土建造的屋顶屋面有关。由于西藏传统用于寺院屋(顶)面的建筑材料是将没有经过焙烧的阿嘎土直接破碎成约 0.15mm 的粉状物作“胶凝材料”, 做灰浆时加入适量的天然树胶<sup>[5]</sup>。但是, 阿嘎土不经过一定温度的焙烧并不具有化学胶凝特性,

做建筑材料强度很低, 耐候性也很差, 3~5 年后, 受冻融、温湿度反复变化等环境因素的影响, 天然树胶很快老化而产生龟裂、松散破碎而渗漏雨水, 殿堂屋面经雨水渗漏后, 造成木构件糟朽、建筑散架甚至倾倒, 使壁画产生空鼓、大面积剥落、酥碱、起甲等病害, 从而严重毁坏壁画<sup>[7]</sup>。

因此, 研究这两种在中国古代建筑中常用的硅酸盐材料, 并对其进行科学改性, 对岩土、砖、陶等类文物的修复、西藏古建筑维修及壁画保护具有非常重要的意义。

## 1 料礓石和阿嘎土的特性

### 1.1 料礓石和阿嘎土物理力学特性

实验中, 对天然料礓石和阿嘎土的密度、饱和吸水率进行了测试, 并制作 5cm×5cm×5cm 的岩样, 进行抗压强度的测试, 结果见表 1。

### 1.2 料礓石和阿嘎土的化学组成

采用 X 射线荧光分析了料礓石和阿嘎土的化学组成, 结果见表 2。

### 1.3 料礓石和阿嘎土的矿物组成

采用 X 射线衍射分析了料礓石和阿嘎土的矿物组成, 分析结果见表 3。

## 2 烧料礓石和烧阿嘎土的特性

### 2.1 焙烧温度对生成物的影响

料礓石和阿嘎土高温焙烧时生成两种胶凝材料: 气硬性胶凝材料 CaO 和水硬性胶凝材料 β-CaSiO<sub>3</sub>

表 1 天然料礓石和阿嘎土的物理力学特性  
Table 1 Physical-mechanical properties of natural ginger nut and Aga soil

Sample	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Coefficient of water saturation /%	Compressive strength /MPa
Ginger nut	2.52	5.58	55.78
Aga soil	2.61	4.60	66.02

表 2 料礓石和阿嘎土的化学组成(wt%)  
Table 2 Chemical compositions of ginger nut and Aga soil (wt%)

Sample	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Ginger nut	0.90	1.49	6.44	22.06	0.11	0.98
Aga soil	0.32	1.10	4.23	16.37	0.08	0.85
Sample	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CO <sub>2</sub>	Total
Ginger nut	36.82	2.07	0.35	0.08	28.60	99.90
Aga soil	41.87	0.87	0.21	0.02	34.07	99.99

表 3 料礓石和阿嘎土的 XRD 分析结果(wt%)  
Table 3 XRD results of ginger nut and Aga soil(wt%)

Sample	Quartz	Calcite	Feldspar	Clay
Ginger nut	12.6	61.8	10.9	14.7
Aga soil	10.5	75.1	11.2	3.0

以及  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . 焙烧温度直接影响这两种胶凝材料生成的比例(图 1、图 2).

对料礓石和阿嘎土不同温度焙烧的主要生成物  $\text{CaO}$ 、 $\beta\text{-CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  半定量分析结果进行比较, 并作生成物随焙烧温度的变化曲线(图 3、图 4).

从图 1~图 4 可以看出, 料礓石在  $700^\circ\text{C}$  焙烧时,

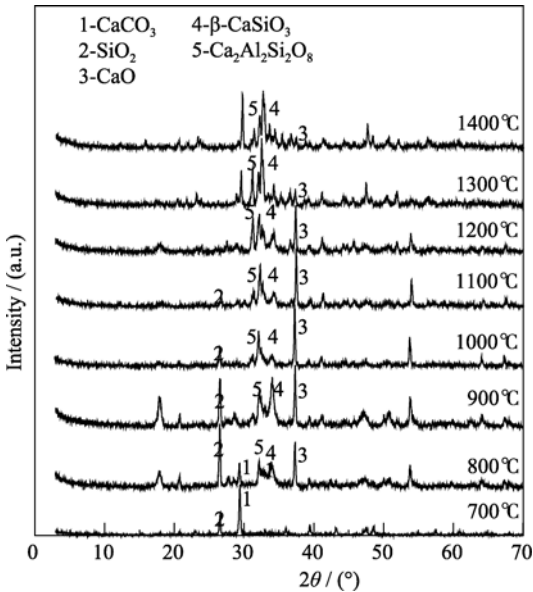


图 1 料礓石经  $700\sim 1400^\circ\text{C}$  焙烧产物的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the ginger nut calcined at  $700\sim 1400^\circ\text{C}$

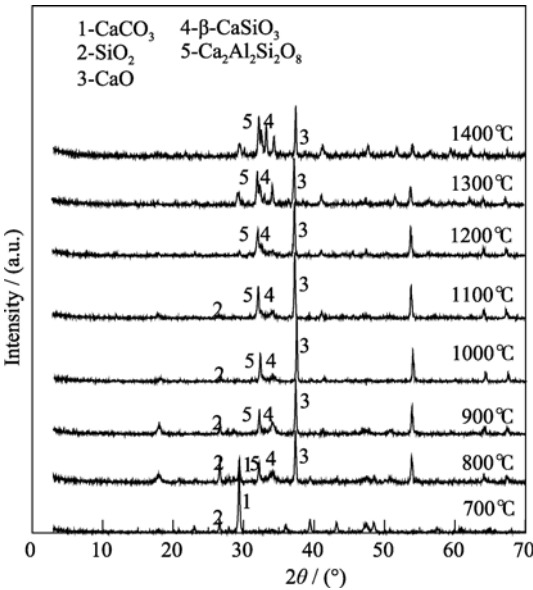


图 2 阿嘎土经  $700\sim 1400^\circ\text{C}$  焙烧产物的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of the Aga soil calcined at  $700\sim 1400^\circ\text{C}$

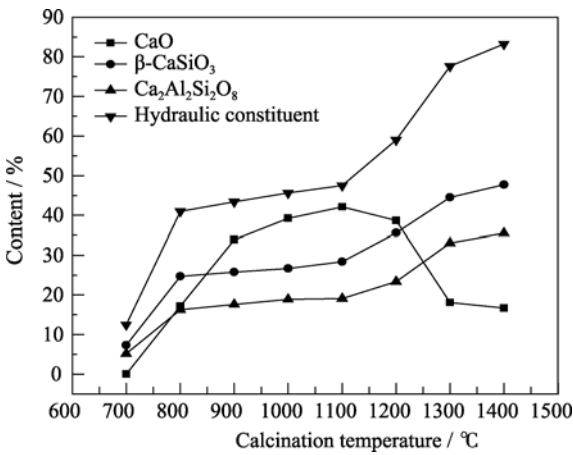


图 3 料礓石经  $700\sim 1400^\circ\text{C}$  焙烧 3h 主要生成物含量的变化  
Fig. 3 Change of the main product of ginger nut after calcined at  $700\sim 1400^\circ\text{C}$  for 3 h

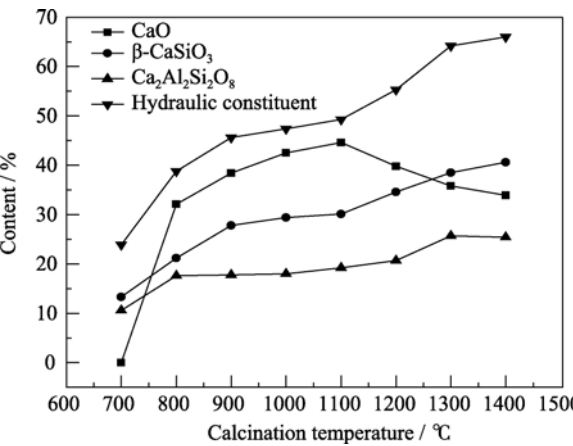


图 4 阿嘎土经  $700\sim 1400^\circ\text{C}$  焙烧 3h 主要生成物含量的变化  
Fig. 4 Change of the main product of Aga soil after calcined at  $700\sim 1400^\circ\text{C}$  for 3 h

生成了 37.3wt% 的  $\beta\text{-CaSiO}_3$  和 5.2wt% 的  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , 没有生成  $\text{CaO}$ .  $800^\circ\text{C}$  焙烧时, 生成 17.2wt% 的  $\text{CaO}$ 、24.7wt% 的  $\beta\text{-CaSiO}_3$  及 16.3wt% 的  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . 在  $800\sim 1100^\circ\text{C}$  范围焙烧, 生成  $\text{CaO}$  的速度明显增大, 最大值达 42.1wt%, 这一温度范围是生成  $\text{CaO}$  的最佳温度. 生成  $\beta\text{-CaSiO}_3$  的速度增大不明显, 从 24.7% 增至 28.4wt%, 生成  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的速度增大更不明显, 从 16.3wt% 增至 19.1wt%, 可见这一温度范围不利于  $\beta\text{-CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的生成. 在  $1100\sim 1400^\circ\text{C}$  焙烧时,  $\text{CaO}$  的量急剧下降, 从 42.1wt% 降至 16.7wt%, 这主要是  $\text{CaO}$  逐渐消耗, 促进  $\beta\text{-CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的生成. 生成  $\beta\text{-CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的速度明显增大,  $\beta\text{-CaSiO}_3$  从 28.4wt% 增至 47.7wt%,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  从 19.1wt% 增至 35.5wt%.

烧阿嘎土的情况与烧料礓石基本相似,  $700^\circ\text{C}$  焙

烧时, 生成 13.3wt%  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 和 10.6wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 不生成 CaO. 800℃焙烧时, 生成 32.1wt% CaO, 这要比料礓石在同一温度焙烧生成的 CaO 增大一倍, 这主要是由于阿嘎土中 CaCO<sub>3</sub> 的含量较料礓石高, 而 SiO<sub>2</sub> 的含量比料礓石约低 50wt%, 这有利于 CaO 的生成. 在 800~1100℃和 1100~1400℃焙烧时, CaO 的量有所下降, 但没有料礓石明显, 从 44.6wt%降至 33.9wt%, 生成  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的速度也有所增大, 但增大幅度没有料礓石明显,  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 从 30.1wt%增至 40.6wt%, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 从 19.2wt%增至 25.4wt%, 也是由于阿嘎土中 SiO<sub>2</sub> 的含量较料礓石低, 而 CaCO<sub>3</sub> 的含量较料礓石高.

## 2.2 烧料礓石和烧阿嘎土的化学特性

选择 1000℃焙烧 3h 的料礓石和阿嘎土, 采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析, 对其水化、碳化过程进行研究.

### 2.2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 5、图 6 是 1000℃焙烧 3h 的烧料礓石和烧阿嘎土及其水化、碳化产物的 XRD 图谱.

XRD 分析结果显示, 水化前, 经 1000℃、3h 焙烧后的料礓石含有 39.20wt% CaO、26.70wt%  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 及 18.90wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 在相对湿度 80wt% 的环境中进行水化实验, 5d 后生成 32.6wt% CaCO<sub>3</sub>、22.7wt% Ca(OH)<sub>2</sub> 及 21.6wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O; 300d 后, 试样表层生成 86.2wt% CaCO<sub>3</sub> 和 3.2wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O, 试样 2~3mm 深处生成 54.6wt% CaCO<sub>3</sub>、2.1wt% Ca(OH)<sub>2</sub>、22.6wt%  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 和 13.2wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O.

阿嘎土经 1000℃焙烧 3h 后, 生成 42.50wt% CaO、29.4wt%  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 和 18.0wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. 在

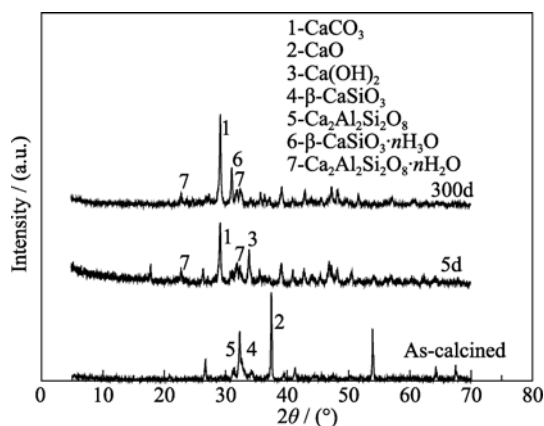


图 5 1000℃焙烧料礓石及其水化碳化 5d 和 300d 产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of ginger nut calcined at 1000℃ and hydration and carbonization for 5d and 300d

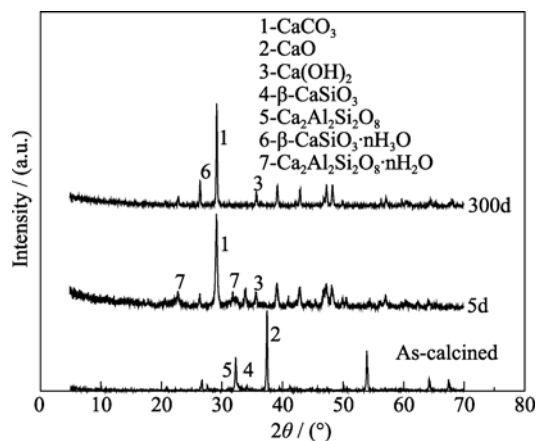


图 6 1000℃焙烧阿嘎土及其水化碳化 5d 和 300d 产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Aga soil calcined at 1000℃ and hydration and carbonization for 5d and 300d

相对湿度 80% 的环境中进行水化实验, 5d 后生成 47.6wt% CaCO<sub>3</sub>、13.1wt% Ca(OH)<sub>2</sub> 和 16.7wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O; 300d 后, 试样表层生成 74.2wt% CaCO<sub>3</sub>, 距试样表层 2~3mm 深处生成 48.4wt% CaCO<sub>3</sub>、24.6wt% Ca(OH)<sub>2</sub> 和 5.3wt%  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.

XRD 半定量分析证明, 经 1000℃焙烧 3h 的料礓石和阿嘎土, 在相对湿度 80% 的环境中, 都有较快的水化及碳化速度, 5d 后分别生成 32.6wt% 和 47.6wt% CaCO<sub>3</sub>、22.7wt% 和 13.1wt% Ca(OH)<sub>2</sub> 及 21.6wt% 和 16.7wt% Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O. 300d 后, 烧料礓石和烧阿嘎土试样碳化层厚度约 3mm, 分别生成 86.2wt% 和 74.2wt% CaCO<sub>3</sub>. 在 3mm 深处分别生成 54.6wt% 和 48.4wt% CaCO<sub>3</sub>. 相比较, 烧料礓石的碳化速度要大于烧阿嘎土.

### 2.2.2 SEM-EDS 分析

图 7~11 是在 1000℃焙烧 3h 料礓石和阿嘎土及其水化、碳化产物的 SEM 照片和 EDS 图谱. 扫描电镜照片显示, 料礓石和阿嘎土经 1000℃焙烧 3h 后, 生成 CaO、 $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的细小结晶集合体(图 7(a)、7(b)). 水化 5d 后, 烧料礓石试样表面形成少量的 CaCO<sub>3</sub> 重结晶体、 $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 晶体的集合体, 烧阿嘎土试样表面形成少量的 CaCO<sub>3</sub> 重结晶体(图 8(a)、图 10(a)). 烧料礓石试样深层形成少量的  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O 晶体包裹在大的石英颗粒上, 烧阿嘎土试样深层形成少量的 CaCO<sub>3</sub> 重结晶体和  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 及 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O 晶体(图 8(b)、图 10(b)). 水化 300d 后, 烧料礓石和烧阿嘎土试样表面都形成大量致密的 CaCO<sub>3</sub> 重结晶体(图 9(a)、图 11(a)), 烧料礓石和烧阿嘎土试样深层都

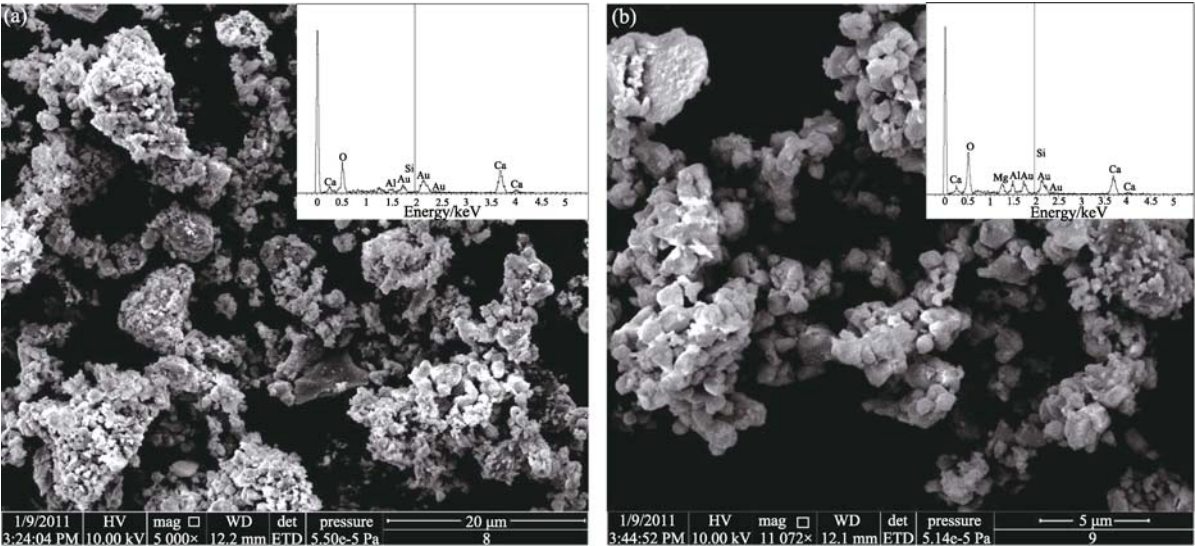


图 7 经 1000℃焙烧料礓石和阿嘎土的 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 7 SEM images and EDS spectra of ginger nut and Aga soil calcined at 1000℃

(a) The fine crystal aggregate of calcium oxide, calcium silicate and aluminum calcium silicate in calcined ginger nut; (b) The fine crystal aggregate of calcium oxide, calcium silicate and aluminum calcium silicate in calcined Aga soil

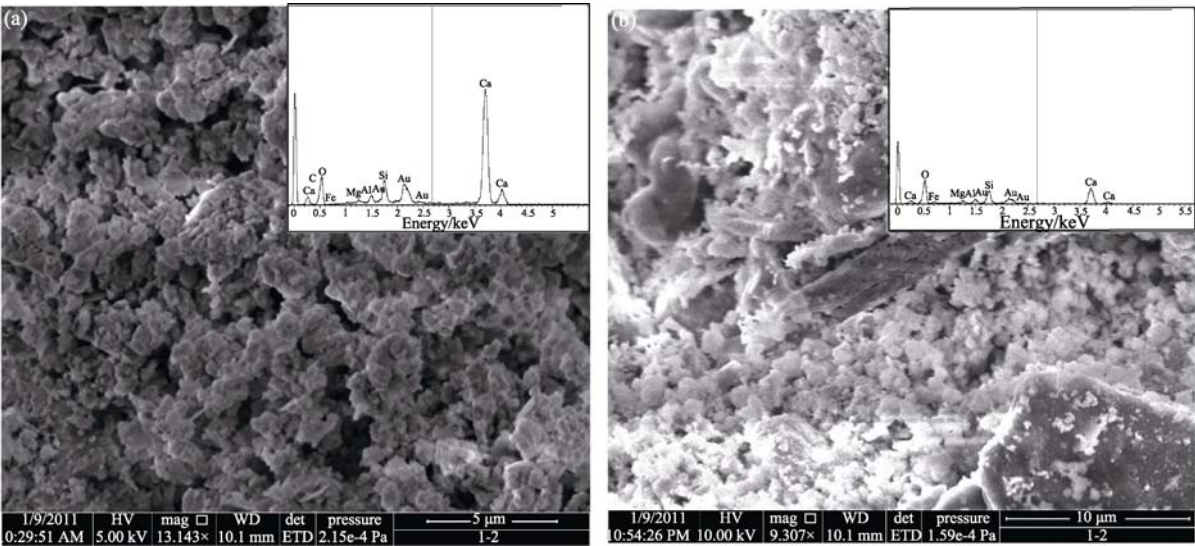


图 8 1000℃焙烧料礓石经水化和碳化 5d 产物的 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig.8 SEM images and EDS spectra of ginger nut calcined at 1000℃ and hydrated and carbonized for 5d

(a) The forming of minor calcium carbonate re-crystalline on the surface, and the aggregate with calcium silicate and aluminum calcium silicate crystal; (b) The forming of minor hydrated calcium silicate in the deep layer, and the crystal of hydrated aluminum calcium silicate covering big quartz particles

形成少量的  $\text{CaCO}_3$  重结晶体和大量的  $\beta\text{-CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  晶体(图 9(b)、图 11(b)). 同时, 随着水化过程的进行, 水化产物中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不断吸收  $\text{CO}_2$ , 也逐渐形成  $\text{CaCO}_3$ .

3 讨论

中国在五千多年前的仰韶时期就使用烧料礓石作为房屋地面的建筑材料, 西藏将阿嘎土用于寺院

地面及屋(顶)面建筑材料也有一千多年的历史. 料礓石也可称粘土质石灰石, 阿嘎土称硅质石灰石, 不同地区的料礓石和阿嘎土, 其粘土和  $\text{SiO}_2$  的含量有所差异. 不论料礓石和阿嘎土中粘土和硅质成份占多少, 不经过高温焙烧, 都不可能产生胶凝材料, 也不适宜做建筑材料. 料礓石和阿嘎土中所含硅质或粘土成分的比例决定着高温焙烧时产生的胶凝材料中气硬性组分和水硬性组分的含量, 也会影响不同温度烧制成的料礓石或阿嘎土的特性.



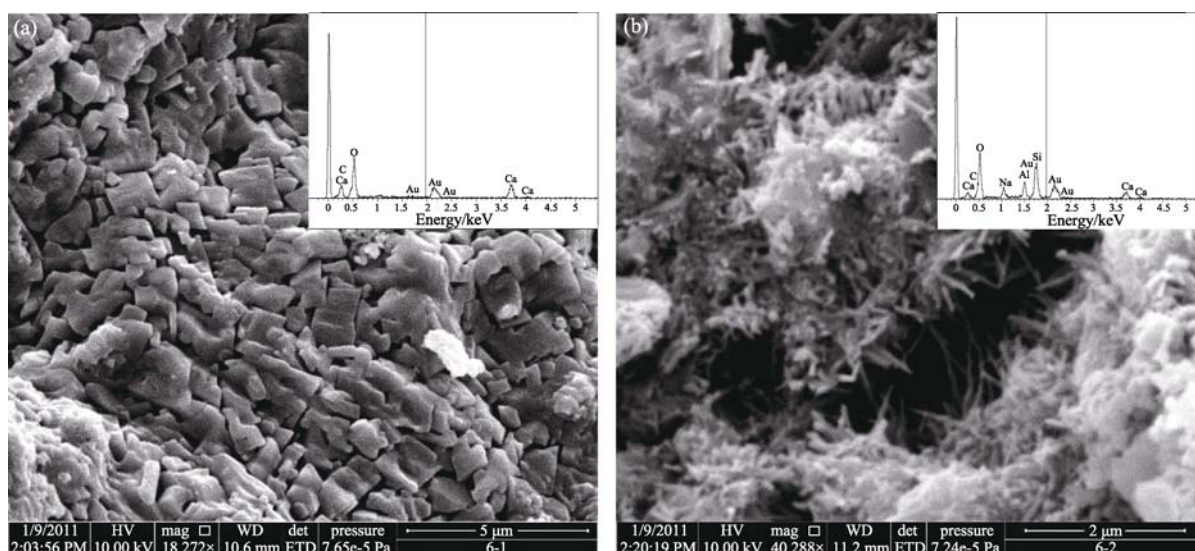


图 9 1000℃焙烧料礓石经水化和碳化 300d 产物的 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 9 SEM images and EDS spectra of ginger calcined at 1000℃ and hydrated and carbonized for 300d

(a) The forming of a large number of compact calcium carbonate re-crystalline on the surface; (b) The forming of minor calcium carbonate re-crystalline and a large number of hydrated calcium silicate and hydrated aluminum calcium silicate crystal in the deep layer

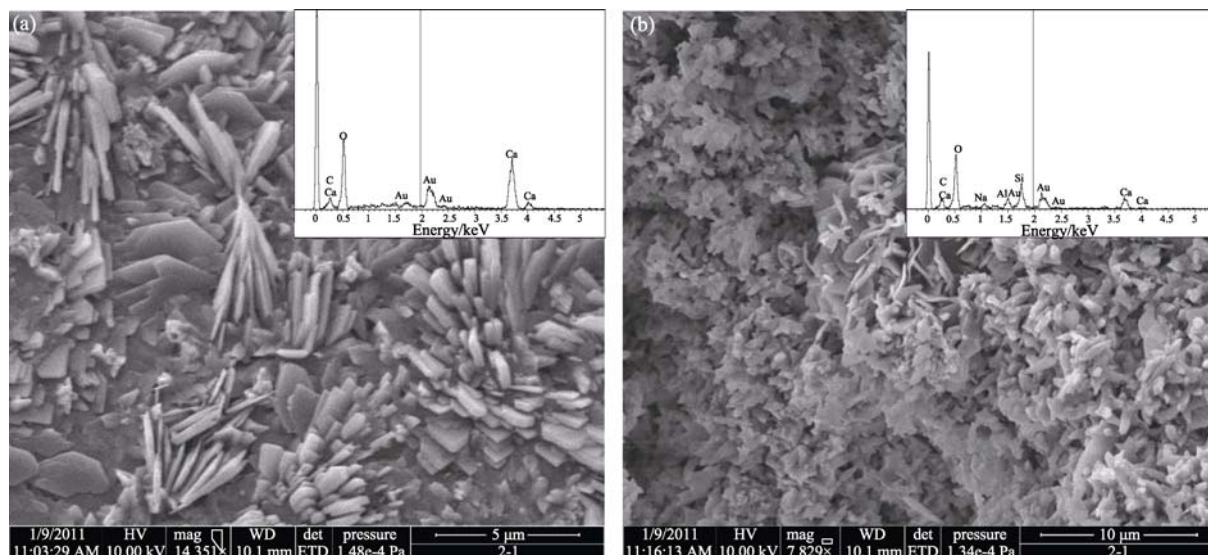


图 10 1000℃焙烧阿嘎土经水化和碳化 5d 产物的 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 10 SEM images and EDS spectra of Aga soil calcined at 1000℃ and hydrated and carbonized for 5d

(a) The forming of minor calcium carbonate re-crystalline on the surface; (b) The forming of minor calcium carbonate re-crystalline, calcium silicate and aluminum calcium silicate hydrate crystal in deep layer

以上研究表明, 甘肃秦安大地湾料礓石和西藏山南阿嘎土分别在 700~1400℃焙烧 3h 后, 其生成物中气硬性胶凝材料  $\text{CaO}$  和水硬性胶凝材料  $\beta\text{-CaSiO}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的比例发生有规律的变化。由于两者的比例不同, 材料的特性也有所差别。例如, 若水硬性成份多一点, 其优点是材料早期强度增长快, 很快与被修复文物本体牢固结合, 但其最大的缺点是形成的胶凝体孔隙率小, 因此, 材料的透水、气性差, 在环境温度、湿度等因素的影响下, 短期内(一般 3~5 年)修复材料与被修复文物本体产

生剥离, 即材料的耐久性差。若生成物中气硬性成份多一点, 其缺点是材料早期强度增长缓慢, 短时间内与被修复文物本体不能牢固结合, 会对修复效果造成一些影响。

烧料礓石和烧阿嘎土在石质文物修复中的一个很重要特性, 就是  $\text{CaO}$  先与水作用生成  $\text{Ca(OH)}_2$  胶凝体,  $\text{Ca(OH)}_2$  再与大气中的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  作用, 逐渐生成孔隙率较大的  $\text{CaCO}_3$  胶凝体, 这一过程欧洲学者称“水硬石灰的自修复作用”<sup>[8-14]</sup>。虽然气硬性组分的整个碳化过程比较缓慢, 但是, 整个碳化过程

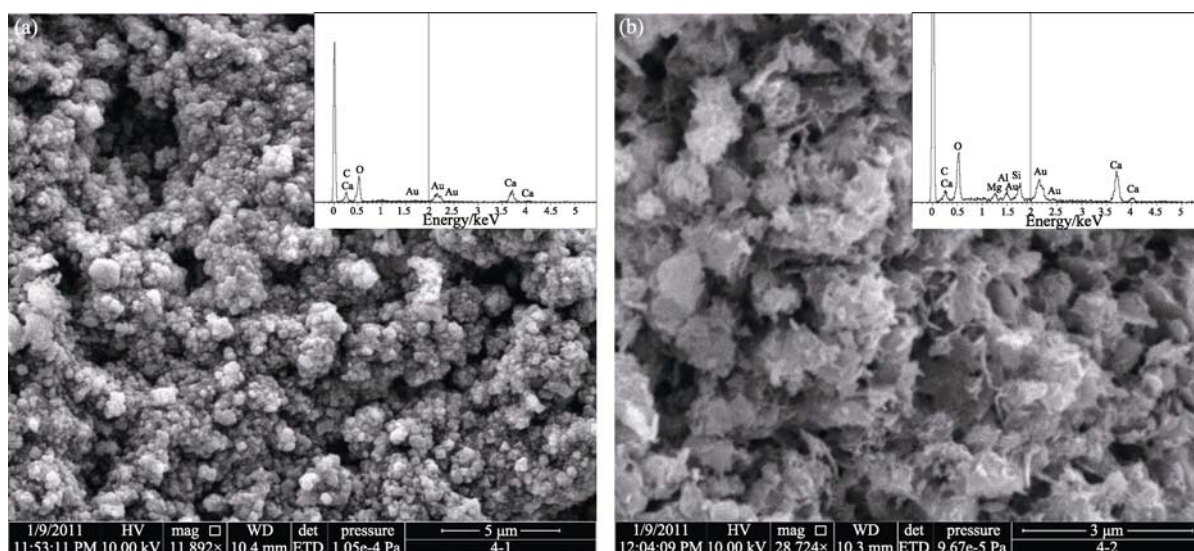


图 11 1000℃焙烧阿嘎土经水化和碳化 300d 产物的 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 11 SEM images and EDS spectra of Aga soil calcined at 1000℃ and hydrated and carbonized for 300d

(a) The forming of a large number of calcium carbonate re-crystalline on the surface; (b) The forming of minor calcium carbonate re-crystalline, and a large number of hydrated calcium silicate and hydrated aluminum calcium silicate crystal in the deep layer

从胶凝体的表面开始,并逐渐向里延伸。当环境的相对湿度在 80%左右时,表面的水化和碳化过程都非常快,之后越向深层,由于接触的  $\text{CO}_2$  越来越少,碳化的速度会越来越慢。正因为如此,缓慢的碳化过程逐渐形成孔隙率大、透气气性好的  $\text{CaCO}_3$  胶凝体。这种表面快速碳化所产生  $\text{CaCO}_3$  胶凝体和水硬组分快速水化产生  $\beta\text{-CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  结石体的强度互补,能完全满足文物修复的要求,之后,胶凝体逐渐碳化使其与修复加固的文物本体很好兼容且牢固结合,产生很好的耐候性。欧洲文物保护专家早已发现了粘土质石灰石和硅质石灰石烧制的胶凝材料(水硬石灰)在石质文物修复中的优点,于上世纪七十年代将这种与中国古代烧料礞石相近似的胶凝材料应用于石质文物的修复,获得很好的保护效果<sup>[15-23]</sup>。他们指出水硬石灰“特别是在古建筑或是旧建筑的修复中,有水泥和气硬性石灰不可替代的特殊用处”<sup>[24]</sup>。

甘肃秦安大地湾仰韶时期的房屋建造地面时使用了烧料礞石胶凝材料,不论当时烧料礞石中  $\text{CaO}$ 、 $\beta\text{-CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  所占比例,几千年来,房址一直埋在山坡耕地下的黄土中,气硬性和水硬性胶凝材料都已基本在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  作用下转变成多孔隙的  $\text{CaCO}_3$ 。因此,大地湾 F-901 地面材料经历了五千多年的漫长岁月,其抗压强度还和现代的 100 号水泥砂浆地面强度相近。但是,千百年来,西藏寺院建造地面和屋面时一直采用没有经过高温焙烧的阿嘎土,这种材料中既不含气硬性胶凝材料,也不含水硬性胶凝材料,做成的建筑材料强度很低,

耐候性也很差,寺院的屋面一般 3~5 年就得重新维修,这不但费工费时,而且增大了成本,同时也对文物造成了严重损害。初步实验证明,在制作地面、屋面的材料中掺加 30% 的烧阿嘎土的粉状物做胶凝材料,能明显提高材料的强度和耐候性。

## 4 结论

通过以上实验和分析讨论,可得出如下结论:

1) 控制焙烧温度,并选择含适量粘土或  $\text{SiO}_2$  的料礞石及阿嘎土,可烧制出生成物中含气硬性胶凝材料  $\text{CaO}$  和水硬性胶凝材料  $\beta\text{-CaSiO}_3$  及  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的不同配比的胶凝材料。

2) 甘肃秦安的料礞石在 1000℃ 下焙烧 3h, 会生成 39.2wt%  $\text{CaO}$ 、26.7wt%  $\beta\text{-CaSiO}_3$  和 18.9wt%  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。西藏山南阿嘎土在 1000℃ 下焙烧 3h, 会生成 42.5wt%  $\text{CaO}$ 、29.4wt%  $\beta\text{-CaSiO}_3$  和 18.0wt%  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。

3) 随着焙烧温度的升高(700~1400℃), 气硬组分在 1100℃ 时达到最高,之后逐渐降低,在 1400℃ 焙烧时达到最低,而水硬组分一直在增加,在 1400℃ 焙烧时达到最高。

4) 烧料礞石和烧阿嘎土在相对湿度 80% 的环境中,都有较快的水化及碳化速度。烧料礞石水化 5d 后生成 32.6%  $\text{CaCO}_3$  和 21.6%  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。烧阿嘎土水化 5d 后生成 47.6%  $\text{CaCO}_3$  和 16.7%  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。水化、碳化 300d 后,试样表层的碳化厚度达 3mm,生成的  $\text{CaCO}_3$  达 80% 左右。

即使距表层 3mm 之下也生成约 50%CaCO<sub>3</sub> 及约 34% β-CaSiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 和 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O.

5)控制胶凝材料中气硬性组分 CaO 和水硬性组分 β-CaSiO<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的比例,可控制胶凝材料的早期强度,并在缓慢的“碳化”过程中形成孔隙率大、耐候性好及最终强度高的结石体,与石质文物的本体紧密牢固结合,完全可以满足文物保护加固的要求.

## 参考文献:

- [1] 甘肃省文物考古研究所. 秦安大地湾新石器时代遗址发掘报告(上、下). 北京: 文物出版社, 2006.
- [2] 甘肃省博物馆文物工作队. 秦安大地湾 405 号新石器时代房屋遗址. 文物, 1983(11): 15–20.
- [3] 李最雄. 我国古代建筑史上的奇迹. 考古, 1985(8): 741–747.
- [4] 李最雄. 世界上最古老的混凝土. 考古, 1988(8): 751–756.
- [5] 李玉香. 话说阿嘎土. 中国西藏, 1995(1): 33.
- [6] 李最雄, 汪万福, 王旭东, 等. 西藏布达拉宫壁画保护修复工程报告. 北京: 文物出版社, 2008.
- [7] 姜怀英, 葛苏·彭措朗杰, 王明星. 西藏布达拉宫修缮工程报告. 北京: 文物出版社, 1994.
- [8] Moropoulou A, Biscontin G, Bakolas A, *et al.* Technology and behavior of rubble masonry. *Constr. Build. Mater.*, 1997, **11**(2): 119–129.
- [9] John J Hughes, Simon J Cuthbert. The petrography and micro-structure of medieval lime mortars from the west of Scotland: implications for the formulation of repair and replacement mortars. *Mater. Struct.*, 2000, **33**(11): 594–600.
- [10] Maravelaki-Kalaitzakia P, Bakolasb A, Karatasiosc I, *et al.* Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cem. Concr. Res.*, 2005, **35**(8): 1577–1586.
- [11] Lawrence R M H, Mays T J, Walker P, *et al.* The use of TG to measure different concentrations of lime in non-hydraulic lime mortars. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2006, **85**(2): 377–382.
- [12] Hanley R, Pavia S. A study of the workability of natural hydraulic lime mortars and its influence on strength. *Mater. Struct.*, 2008, **41**(2): 373–381.
- [13] Adel El-Turki, Richard J. Ball, Margaret A. Carter, *et al.* Effect of dewatering on the strength of lime and cement mortars. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(7): 2074–2081.
- [14] Victoria I. Pingarrón Alvarez. Performance analysis of hydraulic lime grouts for masonry repair. Presented to the faculties of the University of Pennsylvania in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in historic preservation, 2006.
- [15] Moropoulou A, Bakolas A, Bisbikou K. Physico-chemical adhesion and cohesion bonds in joint mortars imparting durability to the historic structures. *Constr. Build. Mater.*, 2000, **14**(1): 35–46.
- [16] Moropoulou A, Bakolas A, Bisbikou K. Investigation of the technology of historic mortars. *J. Cult. Herit.*, 2000, **1**(1): 45–58.
- [17] Sabbioni C, Zappia G, Riontino C, *et al.* Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(3): 539–548.
- [18] Sabbioni C, Bonaza A, Zappia G. Damage on hydraulic mortars: the Venice Arsenal. *J. Cult. Herit.*, 2002, **3**(1): 83–88.
- [19] Biscontin G, Birelli M P, Zendri E. Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars. *J. Cult. Herit.*, 2002, **3**(1): 31–37.
- [20] Fassina V, Favaro M, Naccari A, *et al.* Evaluation of compatibility and durability of a hydraulic lime-based plasters applied on brick wall masonry of historical buildings affected by rising damp phenomena. *J. Cult. Herit.*, 2002, **3**(1): 45–51.
- [21] Mosquera M J, Benitez D, Perry S H. Pore structure in mortars applied on restoration. Effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cem. Concr. Res.*, 2002, **32**(12): 1883–1888.
- [22] Lanas J, Pérez Bernal J L, Bello M A, *et al.* Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cem. Concr. Res.*, 2004, **34**(12): 2191–2201.
- [23] Pavia S, Toomey B. Influence of the aggregate quality on the physical properties of natural feebly-hydraulic lime mortars. *Mater. Struct.*, 2008, **41**(3): 559–569.
- [24] 彭反三. 天然水硬性石灰. 石灰, 2009(3): 44–48.