

明长城大庄科段古灰浆成分分析及性能演变

齐国栋¹, 王栋民¹, 朱宇华², 邬兆杰¹, 王 琴³

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京建筑大学建筑与城市规划学院, 北京 100044;
3. 北京建筑大学土木与交通工程学院, 北京 100044)

摘 要: 长城是人类文明史上最伟大的建筑工程之一, 长城修筑过程中大量使用的传统石灰灰浆是其屹立数百年而不倒的重要保障。通过现代科技手段探究长城所用古代灰浆的物相组成和成分配比, 分析其性能演变过程, 可以有效吸收和利用传统技术的优点, 古为今用, 对指导和推动今后濒危古建筑的保护与修复工作具有重要意义。在明长城大庄科段遗址处, 选取具有代表性的四处位置进行灰浆取样, 通过 X 射线荧光光谱分析、X 射线衍射分析、热重-差热分析、Fourier 红外、碘-淀粉试验、压汞测试及扫描电子显微镜等测试手段, 系统分析了古代灰浆样品的物理性能、物相组成和组分配比, 并通过与大庄科段现代修补灰浆的对比揭示了古代灰浆的性能演变规律。结果表明: 明长城大庄科段砌筑灰浆为纯气硬性石灰灰浆, 石灰类型为镁质石灰, 灰浆中无水硬性组分存在, 未使用骨料组分及有机添加物。长期碳化过程可以抑制方解石晶型碳酸钙的结晶度, 细化碳酸钙颗粒度, 有效提高了灰浆硬化体的致密性。这是古代灰浆具备优异性能的根本原因。

关键词: 明长城; 砌筑灰浆; 镁质石灰; 碳化

中图分类号: K878.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2163-10

网络出版时间: 2022-07-01



Composition and Performance Evolution of the Ming Great Wall Ancient Mortar in Dazhuangke of Great Wall Built at Ming Dynasty

QI Guodong¹, WANG Dongmin¹, ZHU Yuhua², WU Zhaojie¹, WANG Qin³

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China; 2. School of Architecture and Urban Planning, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 3. School of Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The Great Wall is one of the greatest construction projects in the history of human civilization, and the traditional lime mortar is an important guarantee standing for centuries without falling. Exploring the phase and composition ratio of ancient mortar used in the Great Wall through modern scientific and technological means and analyzing its performance evolution process, we could effectively understand the characterizations of traditional technology. The use of the past for the present is of great significance in guiding and promoting the conservation and restoration of endangered ancient buildings. Therefore, four representative locations were selected in the Dazhuangke of the Great Wall. The physical properties, phase composition and ratios of the ancient mortar samples were systematically analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, thermogravimetric-differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, iodine-starch test, mercury-pressure test and scanning electron microscopy, respectively. The comparison with the modern repair mortar reveals the evolution pattern of the performance of ancient mortar. The results show that the ancient mortar is a pure air-hardened lime mortar. The type of lime is a magnesian lime. No water-hardening components occur in the mortar, and no aggregate components or organic additives appear. The long-term carbonation process can inhibit the crystallinity of calcite crystalline calcium carbonate, refine the granularity of calcium carbonate, and effectively improve the denseness of the mortar hardening body. This could be one of major reasons for the superior performance of ancient mortar.

Keywords: The Ming Great Wall; masonry mortar; magnesian lime; carbonization

收稿日期: 2022-01-30。 修订日期: 2022-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52072404); 北京市自然科学基金(2222073)。

第一作者: 齐国栋(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王栋民(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-01-30. Revised date: 2022-04-11.

First author: QI Guodong (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: im9guodong@163.com

Correspondent author: WANG Dongmin (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangdongmin@cumtb.edu.cn

明长城大庄科段始建于明隆庆年间(约公元 1567 年)至万历年(公元 1573 年)。明长城墙体的主要构成材料为泥土、灰料、砖瓦等,由于古代运输不便,因此这些材料多为就地取材,根据当地特点采用夯筑或砌筑的方式修建长城^[1]。明代长城大庄科段的基本建造工艺为夯筑和石砌,在夯筑墙体的外侧进行包砖处理,并且大量使用了传统石灰灰浆作为砖石间的粘结材料。由于自然灾害及人为因素的破坏,大庄科段明长城出现了严重的局部坍塌和局部酥碱化,长城整体已岌岌可危、濒临毁灭,部分地段甚至早已消失不见。早期的长城修缮工作中多选用现代水泥基材料,但大量工程案例证明,水泥基材料过高的强度、较差的渗透性及高可溶性盐含量会对砖石材料本体造成损伤,因此并不适于古代砖石类建筑的修缮工作^[2-3]。近年来,我国在各种类型的文化遗产保护准则等纲领性文件中均突出强调“原材料、原工艺”的原则,这不仅是为了保护古迹遗产;更重要的是从文保技术的角度来看“原材料,原工艺”更能与残存的古代材料、历史构件相适宜、相兼容。石灰凭借其强度和韧性上的天然特性,在传统古建筑的营造中起着举足轻重的作用。

中国是世界上应用石灰历史最悠久的国家之一,在距今约 4 500 年前东下冯龙山文化遗址中就已经发现了使用石灰做室内地面的痕迹^[4]。作为一种传统胶凝材料,石灰在中国古代建筑中起到了至关重要的作用。保存至今的古代建筑灰浆本身就是极其宝贵的科学资料,对现代古建维护、修缮工程具有极高的参考价值,值得我们去研究和传承。李广燕等分析了 4 处古城墙遗址泥灰类粘结材料,提出粘结材料中方解石晶型的碳酸钙含量在 87.8%~96.8%之间,且在粘结材料中发现了未完全降解的糯米支链淀粉成分^[5]。徐莉等提出了一系列传统灰浆综合检测方法,并基于此对故宫瓦顶灰浆进行了科学化分析,提供了故宫建筑苦背原始材料

配比和施工工艺方面的基础数据^[6]。魏国锋等针对皖南牌坊所用灰浆样品的分析表明所用灰浆为石灰掺桐油或糯米而形成的有机—无机复合材料^[7]。虽然针对古代灰浆人们已经建立了初步的认识,但中国古代施工工艺呈现出地区差异较大的特点,而长城的修缮保护工作迫在眉睫,这迫切需要人们针对长城所用的古代灰浆建立正确、全面的认识。基于此,选取 5 处具有代表性的明长城灰浆,通过 X 射线荧光光谱分析(XRF)、X 射线衍射分析(XRD)、热重-差热分析(TG-DSC)、Fourier 红外(FTIR)、碘-淀粉试验、压汞测试(MIP)及扫描电子显微镜(SEM)等现代检测手段探究了灰浆样品的物理性能、物相组成,探究了长期碳化过程中灰浆性能演变机理,为长城未来的修缮保护及后续研发适合于古建筑及石质文物修复加固和保护的粘结材料提供了参考。

1 实验

1.1 原材料

针对明长城结构形式和特点,选取 5 处不同位置进行取样以研究长城古代灰浆的成分配比和性能表现,具体取样位置如图 1 所示,分别为 2 号楼敌台内窗口上沿(L1)、敌台外墙砖砌缝(L2)、敌台下部石砌缝(L3)、城墙外沿砖砌缝(L4)。在 2017~2018 年明长城大庄科段修缮工程中所用的现代石灰灰浆作为对比,标记为 L5。如图 2 为 5 块明长城灰浆样品的外观形貌,由于灰浆长期直接与土直接接触,表面覆盖一层黄土颗粒,呈黄色,块状样品形状不规则,大小不一。刮去灰浆试块表面附着的黏土组分,取内部灰浆压碎并过 75 μm 筛,发现灰浆几乎全部为粘结剂,并未发现骨料相或纤维相的存在。L1~L4 组古代灰浆质地坚硬,强度较高且灰浆颜色发黄;而现代修复灰浆 L5 颜色呈乳白色,强度较低,用手即可掰碎。



图 1 明长城取样位置示意图

Fig. 1 Sampling location of the Ming Great Wall

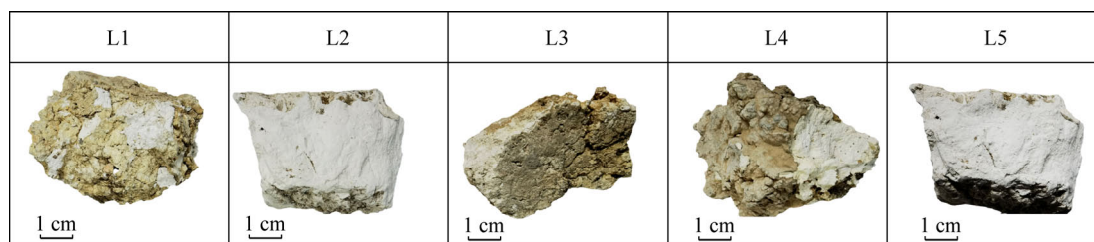


图 2 明长城灰浆样品的外观形貌

Fig. 2 Appearance of the Ming Great Wall mortar samples

1.2 方法

1.2.1 物相组成测试 X 射线荧光分析采用荷兰帕纳科生产的 PANalytical Axios 顺序式波长色散 X 射线荧光仪。取块状灰浆样品 3~4 g, 在真空干燥箱内 65 °C 干燥 24 h 后, 将样品粉磨至粉体, 使用 X 射线荧光光谱仪分析其元素组成。

采用日本理学生产的 Ultima IV X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析, 取块状灰浆样品在真空干燥箱内 65 °C 干燥 24 h 后研磨至粉体, 使用 X 射线衍射仪分析物相组成, 其中测试参数: Cu K_α 靶, 40 kV 电压, 40 mA 电流, 5° ≤ 2θ ≤ 80°, 扫描速率 10 (°)/min, 步长为 0.02。

1.2.2 物相含量测试 采用同步热分析仪(DSC/DTA-TG) STA 449 F3 Jupiter® 计算灰浆样品中的 CaCO₃ 含量和水化产物中的结合水含量, 以精确计算灰浆中各物相的组成及含量。热重测试温度范围为 0~1 000 °C, 升温速度为 20 °C/min, 氮气气氛保护。

1.2.3 孔隙结构测试 取适当大小灰浆块通过压汞法测定各灰浆样品的孔径分布、堆积密度和总孔隙率等孔隙特征参数。孔隙结构测试采用美国麦克仪器公司生产的 MicroActive Auto Pore V9600, 孔径测量范围为 0.003~1 100 μm。

1.2.4 微观形貌测试 灰浆样品的微观形貌分析采用蔡司 Gemini Sigma 300/VP SEM 超高分辨率场发射扫描电镜并结合能量色散光谱仪(EDS)对样品的元素组成进行分析。

1.2.5 有机添加物测试 通过红外光谱仪探究灰浆样品中有机添加物。采用美国尼高力仪器公司生产的 NEXUS-870 型 Fourier 变换红外光谱仪, 光谱分辨率 0.2 cm⁻¹, 测试范围 400~4 000 cm⁻¹。测试采用压片法, 以溴化钾作为背景板, 取溴化钾 0.2 g、样品 0.001 g 粉磨样片制样。

通过碘-淀粉试验进一步探究了灰浆样品是否使用糯米。首先配置标准碘液: 取 2 g 碘化钾, 将

其溶解于 5 mL 蒸馏水中, 接着再加入 1 g 碘, 待完全溶解后用蒸馏水稀释到 300 mL, 贮存于棕色瓶内, 用于淀粉测定。首先取 2 g 灰浆粉末样品, 将其溶解于 30 mL 蒸馏水中, 然后往样品溶液中滴加数滴碘液, 观察碘-淀粉反应。

2 结果与讨论

2.1 明长城古灰浆物相组成分析

由表 1 中 XRF 检测结果可知, 各组古代灰浆全部为纯的石灰灰浆, CaO 含量在 80% 以上。L1~L4 各组古灰浆样品的主要成分为 CaO 和 MgO, 同时发现少量的 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃。而 L5 组现代灰浆样品的主要成分为 CaO。可以明显看出, 古代灰浆相较于现代灰浆杂质含量更高, 这主要是来自石灰制造工艺的差异。传统工艺煅烧温度低, 石灰的有效成分含量较低且易引入杂质, 而 L5 组灰浆所用的现代石灰为大规模工业化的产物, 石灰的纯度更高, 杂质含量更低。

表 1 明长城大庄科段灰浆氧化物组分
Table 1 Oxide fraction (mass fraction w) of the Ming Great Wall mortar in Dazhuangke

Sample No.	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
L1	82.79	9.49	3.89	1.10	0.87	0.80	0.29	0.26
L2	82.75	12.44	2.51	0.65	0.59	0.47	0.14	0.24
L3	89.12	4.27	4.10	1.14	0.79	0.12	0.11	
L4	87.57	5.53	4.04	1.02	0.94	0.22	0.18	0.14
L5	95.83	0.96	1.64	0.46	0.69	0.07	0.16	

通过 XRD 进一步测定各组灰浆样品的物相组成, 结果如图 3 所示。从 XRD 谱中可以看到, L1~L4 组古代灰浆样品显示出相似的矿物组成, 所有样品在 2θ 角接近 30° 时出现了明显的主峰, 该峰主要对应方解石晶型 CaCO₃ 的特征峰。因此, 明长城古灰浆样品中的无机晶体组分主要为方解石晶型的 CaCO₃。此外, 尽管在 XRF 测试中发现了 MgO 的存在, 但其含量相对较低, 仅 L1、L2

组样品 XRD 谱发现菱镁矿晶体的存在。L5 组灰浆 2017~2018 年修缮工程中所用的现代修补灰浆, 灰浆内部并未充分碳化, XRD 谱中仍然发现大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征峰的存在。

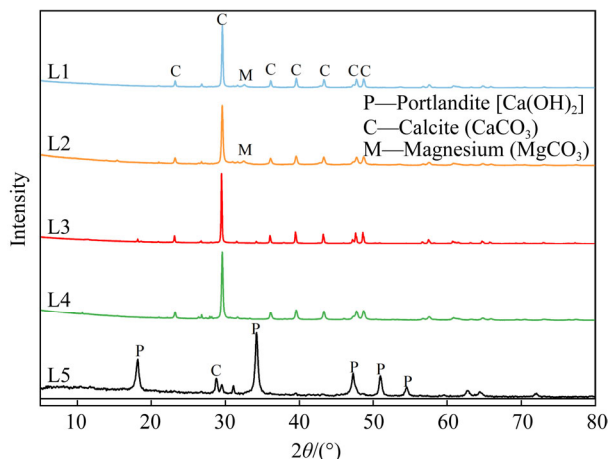


图3 明长城大科庄段灰浆的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of the Ming Great Wall mortar in Dazhuangke

BS EN 459-1:2015, JC/T 479—2013 和 JC/T 481—2013 标准将气硬性石灰分为钙质石灰 ($\text{MgO} \leq 5\%$) 和镁质石灰 ($\text{MgO} > 5\%$)。L1~L4 组古代灰浆所用石灰均可归类为镁质石灰, 而 L5 组现代修复灰浆所用石灰为钙质石灰。周月娥等人研究同样发现取自河北、北京等地长城的古代灰浆中镁质石灰的存在, 其 MgO 含量在 5%~26% 不等^[8]。张云升等人针对河北董家口明城堡砌筑灰浆和河北抚宁板厂峪长城(北齐)砌筑灰浆的研究发现菱镁矿 (MgCO_3) 含量可高达 10%^[9]。

镁质石灰是含一定量白云石的石灰岩或纯白云岩经煅烧消解而成的石灰。白云石分布较为广泛, 分布于我国的东北、湖北、西南等地区^[10]。现代观念认为 MgO 高于 5% 的镁质石灰会引起石灰制品的开裂破坏, 但水中和等的研究提出煅烧温度不高的轻烧条件下, MgO 含量对石灰性能影响不大^[11]。而古代受到工艺条件的限制, 石灰煅烧温度仅能达到 800~900 °C, 较低的煅烧温度保证大量使用 MgO 高于 5% 的镁质石灰也不会对灰浆性能产生不利影响。Lanas 等针对镁质石灰的研究表明, 使用镁质石灰的灰浆强度发展更慢^[12]。周月娥等提出, 镁质石灰收缩低、易于施工且成型后具有更优异的抗冻融性能^[8]。虽然镁质石灰在古代灰浆中具有一些优异性能, 但相较于钙质石灰, 镁质石灰的碳化产物除了 CaCO_3 外还有 MgCO_3 , 大气中硫氧化物与 MgCO_3

反应生成的 MgSO_4 易溶于水, 这可能会导致灰浆失效, 加重长城的损坏。因此在未来长城的保护中应着重加强对灰浆材料的定期检测, 以避免环境因素对灰浆性能的不利影响。

2.2 明长城古灰浆物相含量分析

古代灰浆中石灰用量是灰浆成分配比中的一个关键信息。石灰在灰浆的拌制成型后会不断发生物相的转化, 随着龄期的增加石灰中的氢氧化钙、氢氧化镁会逐渐转变为碳酸钙和碳酸镁等物质。2.1 节通过 XRF 和 XRD 明确了古代灰浆的化学组成和矿物组成, 并通过 TG-DSC 进一步明确古代灰浆样品中的碳酸钙、碳酸镁含量。

如图 4 所示, TG-DSC 曲线描述了灰浆样品从 30 °C 加热到 1 000 °C 期间的质量变化。灰浆样品的质量损失分为不同温度范围^[13-14]: 在 30~105 °C 的温度范围内主要发生的是物理吸附水的损失; 105~500 °C 的温度范围内的质量损失与水化产物中结合水的损失有关, 这个温度范围的质量损失可以间接定量灰浆的水硬性, 质量损失越大, 水硬性越强。大于 600 °C 的质量损失可以认为是灰浆中碳酸钙组分的损失。碳酸钙的分解温度受碳酸钙晶体类型的影响, 处于亚稳态的球霏石、文石和不完全方解石在 500~700 °C 的温度范围分解。

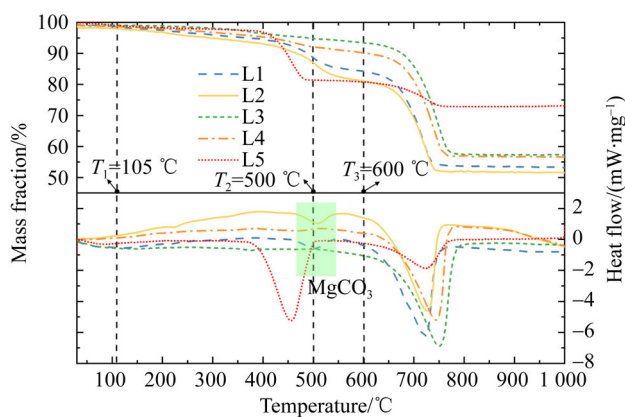


图4 明长城大科庄段灰浆热重分析

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of the Ming Great Wall mortar in Dazhuangke

明长城古代灰浆样品 L1~L4 的 TG-DSC 曲线显示出相似的变化趋势。在 105~500 °C 的温度范围内质量损失不明显, 分别为 4.19%, 4.91%, 2.70% 和 3.38%。在 600~800 °C 的温度范围内出现了最大的质量损失, 分别为 30.97%、29.50%、36.18% 和 33.59%。这对应着方解石晶型 CaCO_3 的受热分解, 基于此可以定量计算出样品中的方解石晶型 CaCO_3 含量。L1

组 CaCO_3 含量为 70.38%, L2 组为 67.05%, L3 组为 82.24%, L4 组为 76.33%。特别地, L1、L2 组古代灰浆的 DSC 曲线在 450~550 °C 出现了 1 个较小的吸热峰。考虑到 XRF、XRD 中 MgO 的存在, 推测 450~550 °C 的质量损失为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 碳化生成的 MgCO_3 受热分解。L3、L4 组灰浆同样有 MgO 的存在, 但其含量相对 L1、L2 组较低, 因此在 DSC 曲线中并未发现明显的吸热峰, 但仍需考虑 MgCO_3 的存在。基于 450~550 °C 的质量损失计算出 L1~L4 各组的 MgCO_3 含量(质量分数)分别为 14.39%、16.32%、2.78%和 5.37%。对于 L5 组现代修复灰浆, 其灰浆为 2017~2018 年大庄科段修缮工程中采用现代工艺制作的现代灰浆, 因此碳化程度远远低于始建于明朝距今已有 500 年历史的古代灰浆, 在其灰浆样品的 XRD 谱中仍然显著的未碳化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征峰的存在。因此 L5 组的 TG 曲线与其于各组存在显著差异, 在 400~500 °C 和 600~800 °C 存在显著的质量损失, 分别对应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的分解。经过计算 L5 组现代灰浆中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量为 66.33%, CaCO_3 的含量为 17.98%。基于 TG-DSC 测试得到的灰浆各物相含量如表 2 所示。

表 2 基于 TG-DSC 计算的灰浆物相含量

Table 2 Mortar phase content based on TG-DSC calculation

Sample No.	w/%		
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	MgCO_3	CaCO_3
L1		14.39	70.38
L2		16.32	67.05
L3		2.78	82.24
L4		5.37	76.33
L5	66.33		17.98

Gleize 等^[15]提出, 通过计算结合水含量(Structurally bound water, SBW)与 CO_2 的比值, 可以将古代灰浆分为传统气硬性石灰灰浆、水硬性石灰灰浆、水泥基砂浆和石膏砂浆。对于传统气硬性石灰, 其典型特征是 SBW 值低于 4%, CO_2/SBW 值高于 10。古代灰浆样品在各温度范围内的重量损失如表 3 所示。105~500 °C 范围内的质量损失可以归结于水化产物(C-S-H 或 C-S-A-H)中结合水的质量损失, 即 SBW。600~800 °C 范围内的质量损失主要是由于碳化产物 CaCO_3 受热分解释放的 CO_2 。由表 3 可以看到: 各组古代灰浆 $\text{SBW}<4\%$ 且 $\text{CO}_2/\text{SBW}>10$, 符合气硬性石灰灰浆特征, 因此判断各组古代灰浆所用石灰为纯气硬性石灰, 不含水硬性组分。

表 3 古代灰浆各温度范围质量损失计算

Table 3 Calculation of mass loss in each temperature range of mortar

Sample No.	Mass loss in each temperature range/%			Mass ratio of CO_2/SBW
	30~105 °C	105~500 °C	600~800 °C	
L1	0.60	3.05	30.97	10.15
L2	0.55	2.76	29.50	10.69
L3	0.89	2.48	36.18	14.59
L4	0.42	2.70	33.59	12.44

2.3 明长城古灰浆有机添加物分析

FTIR 是古代灰浆中有机添加物组分有效的检测手段。各组灰浆样品的 FTIR 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出各组灰浆在 713、875、1 447、1 793 和 2 515 cm^{-1} 附近的特征吸收峰, 这可以归结为方解石的特征吸收峰, 因此可以判断明长城古代灰浆样品中的无机组分主要为方解石晶型的碳酸钙, 这同样符合 XRD 的测试结果。L5 组现代修复灰浆可以在 3 642 cm^{-1} 附近观察到未碳化的氢氧化钙的 O-H 伸缩振动峰而在各组古代灰浆中并未发现此处的吸收峰, 这意味着古代灰浆已经碳化完全。部分研究中提出 1 000~1 100 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 C-O(H)基团的伸缩振动引起^[16-17], 而糯米支链淀粉为多糖类化合物, 因此推断 1 010 cm^{-1} 处的吸收峰对应于支链淀粉主体成分多糖化合物的特征峰。为了进一步确认古代灰浆中是否使用糯米浆, 进一步进行了碘-淀粉试验。

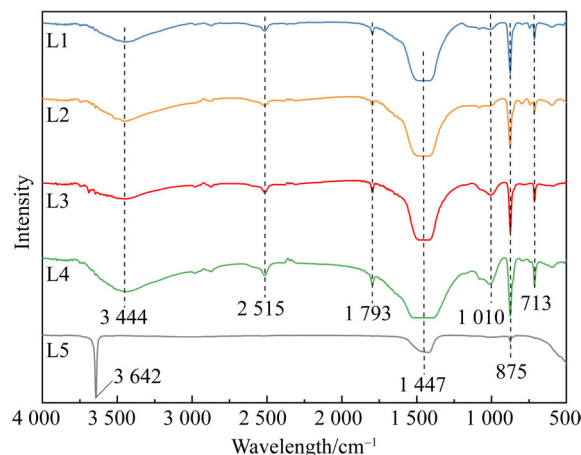


图 5 明长城大科庄段灰浆 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectra of the Ming Great Wall mortar

碘-淀粉试验结果如图 6 所示, 加入糯米浆样品作为对比。糯米中含有大量的直链淀粉或支链淀粉, 糯米与碘液反应的本质为碘分子被包在了淀粉分子的螺旋结构中, 这种新的物质改变了吸收光的性能而变色。直链淀粉与碘液作用显蓝色, 但较短的直

链则呈现红色、棕色或黄色等不同的颜色，支链淀粉与碘液作用显紫色或紫红色。可以看到图 6 中糯米浆组发生了明显的变色反应，由无色透明液体变为深紫色。而其于各组仍表现出碘液本身的颜色，这意味着灰浆中并未发现糯米组分的存在。

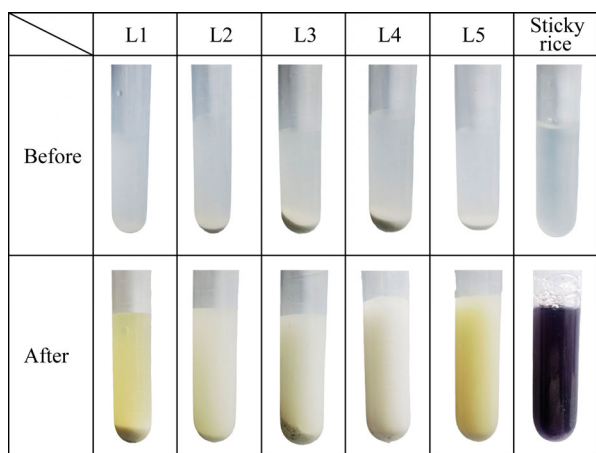


图 6 明长城大科庄段灰浆碘-淀粉试验示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the Ming Great Wall mortar iodine starch test

2.4 明长城古灰浆孔结构特征分析

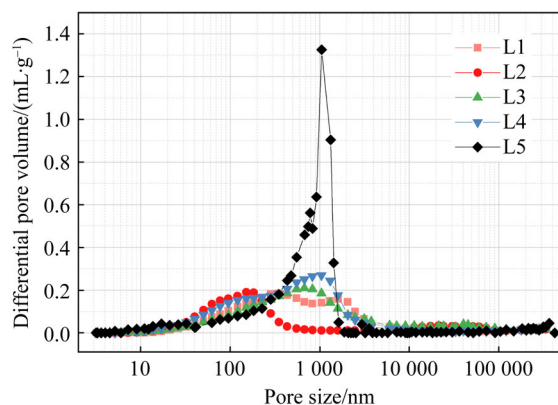
对于气硬性石灰而言，硬化体的孔隙率和比表面积会随碳化反应的进行而降低^[18-19]。通过压汞法

(MIP)研究了古代灰浆和现代修复灰浆的孔隙结构特征。

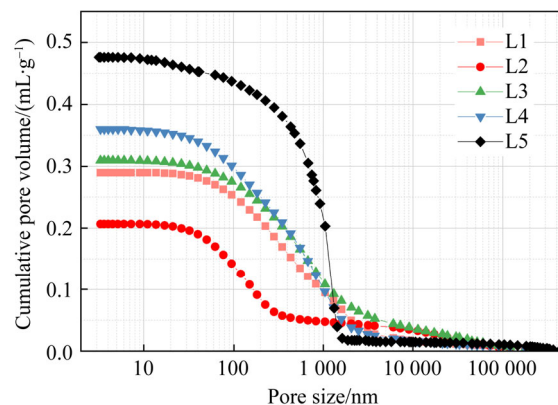
灰浆样品的孔径分布和总孔体积如图 7 所示。L1、L3 和 L4 组灰浆的孔隙分布集中在 1 μm 左右的范围，而 L2 组灰浆的孔隙主要分布于 0.1 μm 左右。如表 4 所示，经过长期碳化后古代灰浆已经达到水硬性石灰灰浆的性能。长时间的碳化生成的碳化产物有效填充了灰浆中的孔隙，提高了灰浆的致密性，这赋予了灰浆良好的抗冻能力和抗风化性能，可以有效抵御自然界中的雨水冲刷和潮湿破坏，这可能是明长城经历百年风雨冲刷仍坚固完整的重要原因。

2.5 明长城古灰浆微观形貌分析

如图 8 所示为 L1~L4 组古代灰浆的微观形貌。由前述 2.2 节 TG-DSC 测试可知，历经数百年的长期碳化后，古代灰浆完全碳化， CaCO_3 含量可达 70%~80%。但是在 L1~L4 组古灰浆中并未发现 CaCO_3 典型结构的存在。通过 EDS 对 L1~L4 组灰浆中的簇状、薄片状、球状产物进一步分析，结果如表 5 所示。所有产物的 Ca/O 约为 1:3，因此可以判断产物均为 CaCO_3 。但 CaCO_3 的形貌发生了显著变化，不同于文献[20]中报道的具有规则形状的 CaCO_3 晶体结构。



(a) The pore size distribution



(b) The cumulative pore volume

图 7 明长城大科庄段灰浆的孔隙结构特征

Fig. 7 Schematic diagram of the Ming Great Wall mortar iodine starch test

表 4 灰浆孔隙结构参数

Table 4 Pore structure parameters of mortar

Sample No.	Total pore volume/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	Total pore area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm	Most probable pore size/nm	Porosity/%	Pore size distribution/%			
						<10 nm	10–100 nm	100–200 nm	>200 nm
L1	0.29	5.49	479.96	210.84	41.64	0	12.35	12.60	75.05
L2	0.21	7.92	159.01	104.34	33.60	0.05	31.27	24.83	43.85
L3	0.31	5.98	619.68	207.15	43.89	0.15	10.95	9.94	78.96
L4	0.36	9.69	489.63	148.58	46.99	0.49	15.95	12.28	71.28
L5	0.48	9.24	928.10	206.20	51.22	0.45	7.70	4.60	87.25

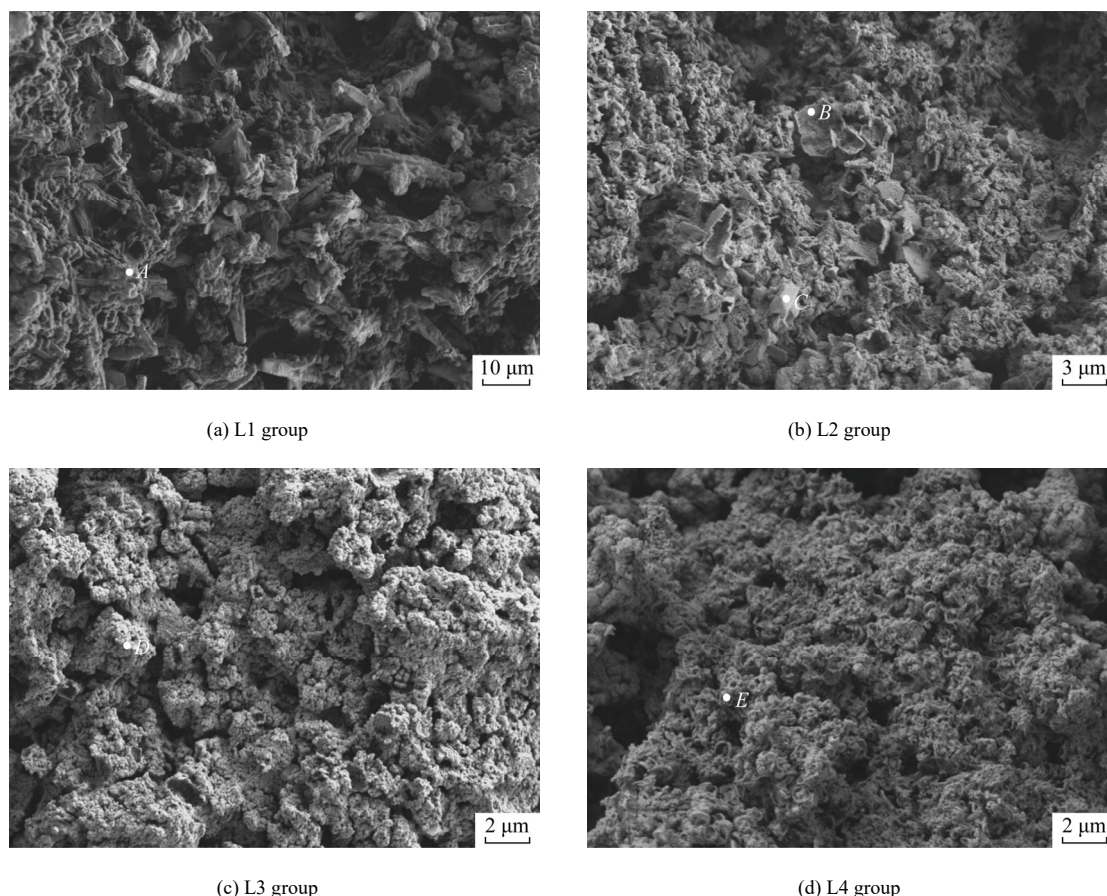


图 8 L1~L4 组古代灰浆的微观形貌

Fig. 8 Microscopic morphology of ancient mortar of L1-L4 groups

表 5 L1~L4 组古代灰浆元素含量 EDS 点扫描分析
Table 5 EDS-point scanning analysis of element content in ancient mortar of L1-L4 group

Point	C	O	Ca	Si	x/%
A	23.35	49.01	27.43	0.21	
B	23.89	53.01	22.73	0.37	
C	25.74	48.18	25.75	0.33	
D	21.46	54.21	24.18	0.15	
E	28.05	49.23	22.10	0.62	

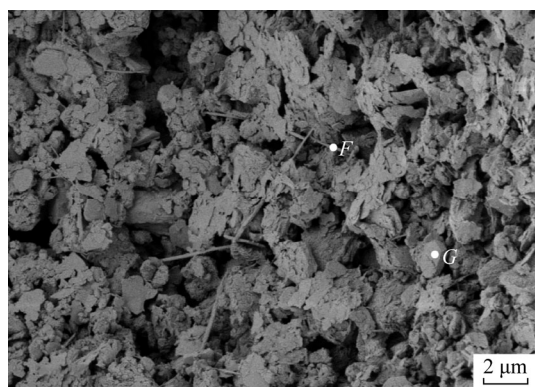
x is mole fraction.

灰浆 L1、L3 的形貌相似，均为不规则纳米小颗粒组成的簇状、球状致密结构；L2、L4 组则是由一些卷曲的薄片状颗粒相互交错形成的网络状结构。经过长期碳化后，灰浆样品中碳酸钙失去原有晶体形状，晶体边缘钝化而产生无定形碳酸钙出现，且相互交织形成致密的立体 CaCO_3 网络结构。

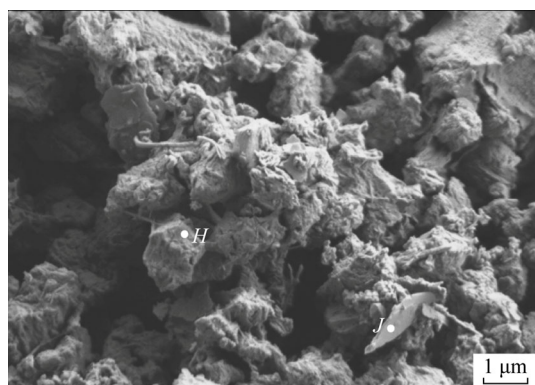
如图 9 所示为明长城现代修复灰浆的微观形貌。相较于成型于明代时期的古代灰浆，现代灰浆未经长时间的自然养护过程，其碳化并不充分。通过 TG-DSC 发现 L5 组灰浆中 CaCO_3 含量仅为 17.98%，同时有大量未碳化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在，含量

可达 66.33%。此外，从 CaCO_3 晶体的微观形貌来看，依稀可见规整的菱形的方解石晶型的 CaCO_3 存在，部分 CaCO_3 晶体发生交联。相较于 L1~L4 组灰浆晶体尺寸仅为 200 nm 左右，颗粒之间更加紧密的 CaCO_3 晶体，L5 组灰浆中的 CaCO_3 晶体尺寸更大，约 2~3 μm ，且分布并不均匀、形状不规则，局部区域出现较大空隙。在 L5 组灰浆中出现了长棒状结构，张秉坚等针对中国东部地区古塔灰浆无机成分的分析中同样发现了相似结构的存在，提出该结构是一种不同形貌的碳酸钙^[21]。但通过 EDS 技术对长棒状结构(F 点)进行了元素分析后发现其主要组成元素为 Ca，O，仅含有少量的 C 元素，Ca/O 约为 1:2。因此判断长棒状结构为氢氧化钙。此外，在 L5 组灰浆样品中发现了呈薄片形状的六边形氢氧化钙颗粒(J 点)。氢氧化钙晶体的变化来自石灰浆体在长期的碳化过程中晶体反复的“结晶-溶解-沉淀”过程。

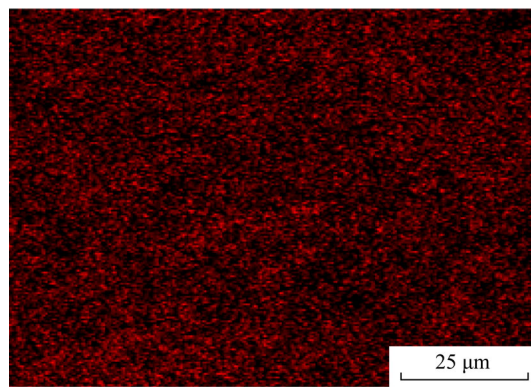
图 10 为通过 EDS 面扫描获得的古代灰浆和现代灰浆中 Ca、Mg 元素的分布情况。在每组灰浆中选取 2~3 处大小为 200 μm ×200 μm 的区域，通过面



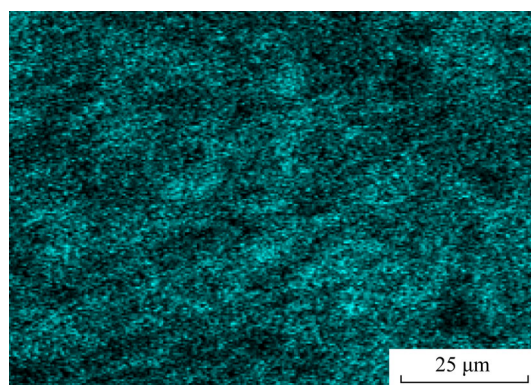
(a)



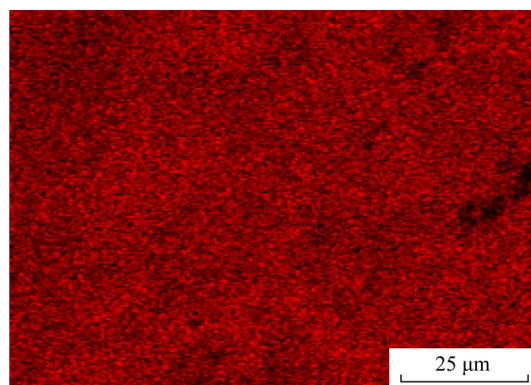
(b)



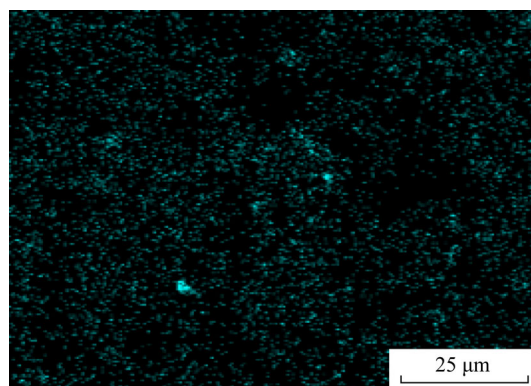
(a)



(b)



(c)



(d)

图9 L5组现代修复灰浆的微观形貌

Fig. 9 microscopic morphology of ancient mortar of L5 group

表6 L5组现代灰浆元素含量 EDS 点扫描分析

Table 6 EDS-point scanning analysis of element content in modern mortar of L5 group

Point	C	O	Ca	Si	<i>x</i> /%
<i>F</i>	3.89	61.18	34.73	0.20	
<i>G</i>	23.21	55.98	20.66	0.15	
<i>H</i>	10.91	66.90	21.75	0.44	
<i>J</i>	3.35	68.99	27.43	0.23	

x is mole fraction.

扫描 EDS 的方式对区域内灰浆样品中的元素分布进行进一步分析, 并取各组元素含量平均值作为灰浆整体元素含量, 结果如表 7 所示。各组古代灰浆中镁元素的分布更为均匀且其含量均显著高于现代修复灰浆, 这与前述通过 XRF、XRD 等手段得到的结论保持一致。

综合来看, 虽然已经历经 3~4 年的碳化历程, 但大庄科段明长城所用的现代修复灰浆仍与古代灰浆在孔隙率、力学性能等方面存在较大差异。这主要是由于两方面的问题, 一方面对气硬性石灰灰浆而言, 其强度的产生完全依赖于石灰中的 Ca(OH)_2 和空气中的 CO_2 反应生成 CaCO_3 , 因此碳化反应是

图10 古代灰浆样品和现代修复灰浆中 Ca、Mg 元素分布
Fig. 10 Distribution of Ca and Mg elements in ancient mortar and modern mortars

表 7 L1~L5 组灰浆元素含量 EDS 面扫描分析

Table 7 EDS-surface scanning analysis of element content in mortar of L1~L5 group

Sample No.	x/%				
	Ca	Mg	O	Si	Al
L1	12.92	8.64	77.28	0.57	0.59
L2	11.34	9.17	78.80	0.50	0.18
L3	22.08	2.25	74.77	0.61	0.29
L4	15.64	2.07	81.10	0.87	0.34
L5	23.09	0.49	75.76	0.45	0.21

影响传统石灰灰浆性能的决定性因素。从微观形貌分析结果来看,长期碳化通过调控 CaCO_3 晶体结构改善了古代石灰灰浆的性能。在长期的碳化过程中,生成了连接更为致密,晶体尺寸更小的 CaCO_3 晶体,有效填充了石灰硬化体中的空隙部分,提高了硬化体的致密性,这是导致古代灰浆较现代修复灰浆具备更低孔隙率,更优力学性能的根本原因。另一方面,现代石灰生产工艺和灰浆施工工艺与古代的差异也是现代灰浆性能表现较差的重要原因。古代石灰的烧制多为就地取材,主要是通过低温煅烧主要成分为碳酸钙的石灰石,获得以氧化钙为主要成分的石灰,陈化数月后才使用。而现代石灰多为规模工业化的产物,石灰的纯度高,且施工时受制于工期等因素简单泼制或陈化后即使用。Rodriguez^[22]和 Ruiz-Agudo 等^[23]的研究均表明,随着陈化时间的增长,石灰颗粒会逐渐变小,这不仅可以提高石灰的反应活性而且还可以改善石灰的流变性、保水性及硬化后的强度。现代石灰由于其较短的陈化时间,导致性能表现不佳。此外,现代石灰纯度极高,表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化后会迅速在灰浆表面形成一层致密的 CaCO_3 膜,后续 CO_2 难以进入导致碳化反应进展缓慢。而古代石灰受制于工艺有限,其杂质含量较高,这在一定程度上为 CO_2 提供了传输通道,促进了内部 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化。

3 结论

1) 明长城修筑所有的灰浆全部为纯气硬性石灰灰浆,未使用骨料组分。

2) 物相分析表明,长城古代灰浆所用石灰全部为镁质石灰,在后续的保护工作中应加强对灰浆的定期检测,以避免灰浆受环境因素影响发生性能失效。经过长期碳化后灰浆的主要无机成分为方解石晶型的碳酸钙,其含量可达 80% 左右。

3) FTIR 结合碘-淀粉试验表明,长城古代灰浆中未发现糯米等有机组分的使用。

4) 明长城现代修复灰浆经过 3~4 年的碳化过程,其性能仍与古代灰浆仍存在较大的差异。这种差异一方面来自碳化时间,另一方面来自于古代灰浆与现代灰浆在石灰生产、灰浆制备工艺等方面的差异。

5) 长期碳化过程中碳化生成的碳酸钙有效填充了灰浆中的孔隙,细化了灰浆的孔隙结构。同时长时间碳化对氢氧化钙碳化反应生成碳酸钙晶体的生长过程有明显的调控作用,限制了方解石晶型碳酸钙的结晶度,使碳酸钙颗粒度变小,灰浆结构更加致密。

参考文献:

- [1] 乔云飞,李莎.长城灰浆保护研究的现状与展望:2021 年工业建筑学术交流会[C].中国北京,2021.
QIAO Yunfei, LI Sha. Current Status and Prospects of the Great Wall Mortar Protection Research: 2021 Industrial Building Academic Exchange[C]. Beijing China, 2021.
- [2] 黄克忠.文物建筑材质的研究与保存[J].东南文化,2003(9):93-96.
HUANG Ke-zhong. Southeast Culture (in Chinese), 2003(9): 93-96.
- [3] 申秀英,刘沛林,ABBY LIU.开平碉楼景观的类型、价值及其遗产管理模式[J].湖南文理学院学报(社会科学版),2006(4):95-99.
SHEN Xiuying, LIU Peilin, ABBY LIU. J Hunan Academy Arts Sci (Social Sci Ed, in Chinese), 2006(4): 95-99.
- [4] 李黎,赵林毅.中国古代石灰类材料研究[M].北京:文物出版社,2015:30-34.
- [5] 李广燕,张云升,倪紫威.几处古城墙泥灰类粘结材料的对比试验研究[J].建筑技术,2012,43(5):465-468.
LI Guangyan, ZHANG Yunsheng, NI Ziwei. Constr Technol (in Chinese), 2012, 43(5): 465-468.
- [6] 徐莉.传统灰浆材料综合检测方法研究[D].浙江大学,2018.
XU Li. Research on comprehensive testing methods for traditional mortar materials (in Chinese, dissertation). Zhejiang University, 2018.
- [7] 魏国锋,孙升,王成兴,等.皖南牌坊传统灰浆的科技研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(7):1973-1976.
WEI Guofeng, SUN Sheng, WANG Chengxing, et al. Spectroscopy Spectral Anal (in Chinese), 2013, 33(7): 1973-1976.
- [8] 周月娥,戴仕炳.我国传统镁质石灰初步研究[J].文物保护与考古科学,2021,33(1):43-50.
ZHOU Yue'e, DAI Shibing. Sci Conserv Archaeol (in Chinese), 2021, 33(1): 43-50.
- [9] 张云升.中国古代灰浆科学化研究[M].南京:东南大学出版社,2016:8-19.
- [10] 张巍.白云石的应用进展[J].矿产保护与利用,2018(2):130-144.
ZHANG Wei. Mineral Conserv Util (in Chinese), 2018(2): 130-144.
- [11] 水中和,孙复强,马保国.改善镁质石灰制品性能的研究[J].硅酸盐建筑制品,1993(2):24-26.
SHUI Zhonghe, SUN Fuqiang, MA Baoguo. Silicate Build Prod (in Chinese), 1993(2): 24-26.
- [12] LANAS J, PÉREZ BERNAL J L, BELLO M A, et al. Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(5): 951-960.
- [13] MOROPOULOU A, BAKOLAS A, BISBIKOU K. Investigation of the

- technology of historic mortars[J]. *J Cultural Heritage*, 2000, 1(1): 45–58.
- [14] BAKOLAS A, BISCONTIN G, MOROPOULOU A, et al. Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis[J]. *Thermochim Acta*, 1998, 321(1): 151–160.
- [15] GLEIZE P J P, MOTTA E V, SILVA D A, et al. Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil)[J]. *Cem Concr Compos*, 2009, 31(5): 342–346.
- [16] 丁唯嘉, 安英格, 杨林, 等. 3 种变性淀粉与 CaCO_3 相互作用的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005(5): 701–704.
DING Weijia, AN Yingge, YANG Lin, et al. Spectroscopy Spectral Anal (in Chinese), 2005(5): 701–704.
- [17] 杨富巍, 张秉坚, 曾余瑶, 等. 传统糯米灰浆科学原理及其现代应用的探索性研究[J]. *故宫博物院院刊*, 2008(5): 105–114.
YANG Fuwei, ZHANG Bingjian, ZENG Yuyao, et al. *Nat Palace Museum J* (in Chinese), 2008(5): 105–114.
- [18] AGGELAKOPOULOU E, BAKOLAS A, MOROPOULOU A. Lime putty versus hydrated lime powder: Physicochemical and mechanical characteristics of lime based mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 225: 633–641.
- [19] ARANDIGOYEN M, BICER-SIMSIR B, ALVAREZ J I, et al. Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes[J]. *Appl Surface Sci*, 2006, 252(20): 7562–7571.
- [20] QIAN B, LI X, SHEN X. Preparation and accelerated carbonation of low temperature sintered clinker with low Ca/Si ratio[J]. *J Cleaner Prod*, 2016, 120: 249–259.
- [21] 张秉坚, 方世强, 李佳佳. 中国传统复合灰浆[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2020: 55–80.
- [22] RODRIGUEZ-NAVARRO C, RUIZ-AGUDO E, ORTEGA-HUERTAS M, et al. Nanostructure and irreversible colloidal behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Implications in cultural heritage conservation[J]. *Langmuir*, 2005, 21(24): 10948–10957.
- [23] RUIZ-AGUDO E, RODRIGUEZ-NAVARRO C. Microstructure and rheology of lime putty[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3868–3877.