



· 文物稳态微环境调控 ·

近现代历史建筑的水泥基材料成分 ——以上海张园历史建筑群为例

杜 骞¹, 李艳红², 曹永康¹

(1. 上海交通大学 设计学院, 上海 200240, 2. 河南省文物考古研究院, 河南 郑州 450007)

摘要 近现代历史建筑的原材料研究是文物保护领域一个较为新颖的主题,它和传统材料在研究方法上存在一定差异。该研究以水泥基材料为例,从文献考证和实验室分析2个维度展开,阐释其在近现代建筑中的使用类型以及材料组成。文献研究显示,我国在水泥的早期使用阶段,存在着水泥类别多、水泥材料配比变动大、外加剂使用普遍等情况。在实物分析上,以上海张园历史建筑群的水泥基材料为对象,对混凝土构件、砌筑砂浆、黄沙水泥抹面、水刷石等进行了岩相分析与XRD分析。结果显示,水泥砂浆骨料包含了钠长石、微斜长石、白云母等,对于不同类型的构件,细骨料种类上显现了一定的区分度;因水泥的碳化反应,砂浆的胶凝材料基本已经转变为碳酸钙,以方解石为主要物相,质量分数多集中在15%~25%,典型的水泥水化物只在部分特殊工艺的水泥材料中可被检测出;大颗粒、未完全反应的水泥熟料颗粒可以作为鉴别早期水泥基材料的特征。综合文献研究与实验室分析,可以推测在水泥的普及阶段,出于对工程经济的控制以及对材料认知的不足,水泥砂浆的含沙量及水灰比可能高于规范,外加剂使用较为普遍。因而,按照工程书籍中的配比并不一样可以获得与现状相符的原材料,而完全按照检测分析结果配置修复材料也并不一定可以获得预期的材料性能,这点值得近现代文物建筑保护工程者的重视。

关键词 近现代建筑遗产;物相分析;水泥基材料;配合比;水泥水化碳化

中图分类号: TU-87 **DOI:** 10.16152/j.cnki.xdxbr.2025-02-016

The composition of cement-based materials in modern historical buildings: The study case of Zhangyuan (Shanghai)

DU Qian¹, LI Yanhong², CAO Yongkang¹

(1. School of Design, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract Research on the original materials of modern historical architecture is a relatively novel subject in the field of cultural heritage preservation. However, it differs in research methods from traditional materials. This study takes cement-based materials as an example and delves into two dimensions: literature review and laboratory analysis, elucidating their usage types and material characteristics in modern and contemporary architecture. The literature review demonstrates that in the early stages of cement use, there was a wide variety of types, significant variations in cement material proportions, and widespread use of additives. Regarding

收稿日期: 2024-11-14

基金项目: 国家自然科学基金(52408028); 重庆市自然科学基金(CSTB2022NSCQ-MSX1377)。

第一作者: 杜骞, 博士, 副研究员, 从事建筑遗产保护与建筑技术史研究, qian.du@sjtu.edu.cn。

通信作者: 曹永康, 教授, 博士生导师, 从事建筑遗产保护理论与实践、精准化修复设计研究, ykcao@sjtu.edu.cn。

physical analysis, focusing on the cement-based materials of the historic Zhangyuan in Shanghai, analyses of concrete components, masonry mortar, cement plaster, and artificial stone were conducted using petrographic and XRD analyses. The results reveal that the mortar aggregates contain sodium feldspar, microcline, muscovite, among others. Different types of components exhibit a certain degree of differentiation in fine aggregate types. Due to the carbonation reaction of cement, the cementing materials in the mortar have essentially transformed into calcium carbonate, primarily as calcite, with mass fractions mostly ranging from 15% to 25%. Typical cement hydrates were only detectable in certain specialized cement materials. Combining literature research with laboratory analysis, it can be concluded that in the early use of cement, due to control over engineering economics and inadequate material understanding, the sand content and water-cement ratio of cement mortar were higher than the standards. Additives primarily consisted of lime, with the likelihood of later causing material deterioration. Large particles and incompletely reacted cement clinker particles can serve as distinguishing features of early cement-based materials. These findings might represent common phenomena in the materials of modern and contemporary historical architecture, urging practitioners in the field of cultural heritage preservation to emphasise.

Keywords modern architectural heritage; phase analysis; cement-based materials; mix proportion; cement hydration and carbonation

近现代历史建筑的材料研究是文物保护领域一个新颖且有待探索主题。从我国 2019 年公布的第八批全国重点文物保护单位数量中可以发现,近现代重要史迹及代表性建筑达到 234 处,占比 30.7%, 远超第六批的 19.15% 和第七批的 16.98%^[1-2]。随着对近现代建筑遗产认知度的提高,今后列入文物保护单位的近现代建筑还将增加,近现代建筑遗产的保护再利用将成为文物保护领域的一个新趋势。

为了保存和延续这一特殊的历史文化载体,科学的保护与修复必不可少。对于物质文化遗产的保护而言,材料是最直接的干预对象。2017 年颁布的《近现代文物建筑保护工程设计文件编制规范》(WW/T 0078—2017)指出,近现代文物建筑保护工程设计文件编制依据需包含检测、结构鉴定、现状勘查成果,必要时应包含材料分析报告,以确定原始材料及工艺做法^[3]。

近现代材料和传统材料在研究方法上存在一定差异。从有利的方面来看,近现代历史建筑一般有更详实的文献资料,包含了设计图纸及说明、施工资料等,这为原材料、原工艺的确定提供了重要参考。从不利的方面来看,近现代建筑材料有相当比例的工业合成材料,最典型的包括硅酸盐水泥、橡胶、涂料、玻璃及金属制品。在国内物流与国际贸易的推动下,材料在不同地区的流动较传统材料更为复杂,溯源难度大。此外,在近现代时期,材料迭代迅速,技术更新频繁,许多材料配

比、构造形式只盛行一段时期,后期不再沿用^[4], 进一步增加原材料、原工艺研究的难度。

本研究聚焦于近现代建筑材料中的水泥基材料,它于 19 世纪末传入我国,其从舶来品到本土化的历程也见证了我国建筑工业的现代化。水泥在近现代建筑中有着广泛的应用,大到现浇混凝土的梁、板、柱,小到栏杆、花砖、装饰构件。了解其材料配比与属性对于后期的保护与修复至关重要。我国学者在此方面的研究,可以分为 2 类:①从建筑历史视角,以近现代时期的历史文献为研究资料,侧重于混凝土的技术发展史^[5-10];②从建筑遗产保护视角,探讨材料的组成,寻找近现代混凝土材料的劣化机理^[11]及与之对应的修复和预防性保护^[12-13],包括混凝土耐久性的提升与改善、混凝土的表面封护处理^[14-20]。

相较而言,国外学者对早期混凝土材料微观结构与性能的研究起步较早,成果也较为丰富。多种科技分析手段的联合运用为混凝土材料性能的揭示起到了关键作用,岩相分析、XRD、SEM-EDS、热重法等是较为成熟的分析手段^[21-23],用于揭示材料的矿物成分和微观结构^[24]。在具体的分析测试对象上,混凝土的水泥基材(早期波特兰水泥)是重点关注的对象。研究表明,早期混凝土中经常可观察到未水化的硅酸三钙、硅酸二钙颗粒,特别是在水灰比低情况下^[25];非匀质的、未水化水泥颗粒是早期波特兰水泥的特征之一^[26];硅酸二钙和硅酸三钙的比例变化是早期波

特兰水泥逐渐过渡向现代波特兰水泥的重要标志,由于生产工艺进步,燃烧炉的温度从 1 200 ℃ 提高到 1 450 ℃,带来硅酸三钙比例的升高^[27]。这些数据将有助于建立混凝土技术的发展分期与材料的断代。

考虑到水泥基材料在国内文物保护行业的认知度还有限,在技术路线上结合了历史文献研究与实验室分析 2 种手段。历史文献研究旨在铺垫水泥基材料的技术背景,寻找原材料组成的关键信息。在实验室分析部分,以上海张园历史建筑群为对象,讨论以此为代表的近现代建筑水泥基材料的成分以及特点,揭示水泥基材料的复杂性,为类似材料的研究提供对比参照。这一研究方法也展示了人文社科与自然科学在解决问题时的互补,不失为跨学科研究的一次探索。

1 历史文献研究

水泥随着洋务运动被引入了我国,民国年间采用的水泥品种包含波特兰水泥、天然水泥、巴茶兰水泥^[28]、高铝水泥、白水泥。其中,严格按照石灰石与黏土配比、温度要求烧制的是波特兰水泥;允许石灰与黏土比例有一定变动且温度稍低的是天然水泥,在 1920 年代的市政工程曾经使用过^[29],1940 年代曾出现天然水泥研制与生产的报道^[30];采用熔融状的黏土与水化石灰拌合的为巴茶兰水泥,矿渣水泥是巴茶兰水泥的一种;高铝水泥因其硬化速度快,曾在建筑业工程中盛行一时^[31];白水泥主要应用于建筑装饰工程^[32]。

水泥基材料的配比伴随制作年代、构件类型发生一定的变动。水泥在引入初期,仍是一种昂贵的建筑材料,作为砌筑砂浆时,更类似于石灰砂浆的外加剂。后期水泥逐渐普及后,水泥和砂的配合比开始规范,主要按照构件和使用部位区分。在承重性构件的使用上,以钢筋混凝土结构为例,水泥、砂、石最常用的比例是 1: 2: 4,但是在单薄、受力处的楼板推荐采用 1: 1.5: 3,而在次要处的地基可以使用 1: 4: 8^[33]。砌体结构中的砌筑砂浆的水泥与砂之比大致为 1: 2 ~ 1: 3。非承重性使用包括了建筑墙山墙水泥压顶、水泥花砖外墙饰面、装饰性的水泥制品等。作为建筑外墙饰面“世都可(Stucco)”时,水泥、河沙之比可以在 1: 3 到 1: 4 之间,而应用在水刷石中,几乎是纯水泥浆与石子拌合,含沙量少^[28]。

另外一处较大的浮动体现在水灰比上,这也是影响水泥砂浆强度的重要因素。在水泥材料使用的早期,水灰比不固定,多依赖工匠的经验,且倾向于多加水以便于拌合。直至 20 世纪 30 年代,水灰比在我国工程书籍中才逐步统一,如采用现行的单位与计算方法,当时的水灰大约是 0.53 ~ 0.73。

值得注意还有水泥基材料的外加剂,当时采用的外加剂有石灰^[34]、硅藻土、高岭土、黏土、矿物油,目的在于提高混凝土的和易性、填塞空隙、增强不透水性等。如果出于防冻的考虑,可以增加用水量 1% 的食盐或者 4% 的氯化钙作为防冻掺合物^[28]。

以上信息说明了民国年间的水泥基材料不同于当代的水泥基材料。可以总结为以下方面:①水泥种类多;②水泥基材料配比变动大;③外加剂多样。这为实物材料组成的研究提供了启示。

2 研究区概况

本研究选取了上海张园历史建筑群为对象,它是上海当前城市更新项目中的代表性工程,位于上海市静安区南京西路风貌保护区核心地带。张园的历史可上溯至 1882 年,中国商人张叔和购入此地块,起名为“张氏味菴园”。后因张家生意失败和家族衰败,张园内地块被王克敏购得,并先后建造了多处风格各异的石库门弄堂。现存张园建筑多建于 1920—1940 年间,其建筑形式有花园洋房、里弄公馆、旧式石库门里弄住宅和新式石库门里弄住宅等,其中,花园洋房和里弄公馆共 7 处,新旧式里弄住宅 17 处(见图 1)。目前,在面积约 4.68 × 10⁴ m² 的地块内,保留有 13 处市优秀历史建筑、24 处区文保点以及 5 处规划需要保留的历史建筑。



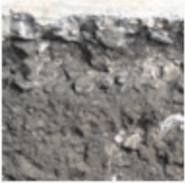
图 1 张园鸟瞰图

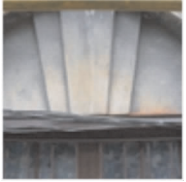
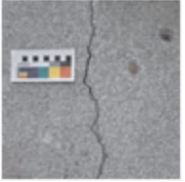
Fig. 1 Bird's-eye view of Zhangyuan

在张园历史建筑修缮阶段,研究团队对其历史建筑的原材料工艺进行了全面的调查。水泥基材料是其中的重要类型,包含了水泥混凝土地坪、现浇混凝土结构、建筑水泥压顶、混凝土窗台、混凝土栏杆、砌筑砂浆、打底砂浆、抹灰砂浆、水刷

石、水磨石、门框及窗框装饰,其中的代表性应用如表 1 所示。此外水泥基材料的应用还包括水泥花砖、马赛克等水泥制品,但因制作工艺与现场施工材料有较大差异,不列为本文的研究对象。

表 1 张园水泥材料使用类型
Tab. 1 Application of cement-based materials in Zhangyuan

类型	室内混凝土地坪	混凝土梁柱	混凝土阳台	山墙压顶
图片				
位置	茂名北路 274 弄德庆里	石门一路 315 号基安坊	威海路 56 支弄	茂名北路 230 荣康里

类型	砌筑砂浆	混凝土门框	窗框饰面	外墙水刷石
图片				
位置	泰兴路 89 号	茂名北路 282 弄德庆里	茂名北路 230 弄	威海路 590 弄 41 号

3 实验材料与方法

3.1 实验材料

本研究的样品包含了采集自张园的 4 件钢筋现浇混凝土构件、5 件混凝土预制构件、5 件砌筑砂浆、4 件黄沙水泥抹面、1 件矿渣水泥基层、3 件水泥预制门窗框以及 6 件水刷石样品。均取样于 2020—2021 年间张园修缮前的材料勘察阶段。考虑到历史建筑的保护要求,本研究采用了微损取样,在已有的机械破损部位小范围取样进行观察和测试。因而样品主要为水泥砂浆,混凝土中大于 10 mm 的粗骨料不列入本次讨论范围。

3.2 试验方法

实验采用岩相分析与 X 射线衍射(XRD)分析 2 种方法明确水泥基材料成分。其中,岩相分析采用了蔡司 Scope. A1 型透反射偏光显微镜,将取样后的水泥砂浆制成薄片,根据《岩石分类和命名方案火成岩岩石分类和命名方案》(GB/T 17412.1—1998)、《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.9—2006)分析胶结物和骨料的比例及种类。使用布鲁克(Bruker)D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对砂浆进行物相分析。

将水泥砂浆研磨成粉末,实验条件为 LynxEye 阵列探测器,铜靶(Cu K α),工作电压 40 kV,电流 40 mA,采用 Rietveld 方法解谱。

4 实验结果

4.1 岩相分析

岩相薄片的分析结果如表 2 所示,水泥基砂浆主要包含了骨料和胶结物 2 部分。超过半数的样品骨料体积占比超过了 50%。需要注意的是,岩相分析估算面积比并不等于配合时的灰砂比,还需要考虑水泥的水化过程中加入水的体积,其体积包含在胶结材料中。如果按照美制加仑石灰比 0.53 计算,胶结材料中仅有一半为水泥熟料实际的体积。

4.1.1 骨料种类与形态

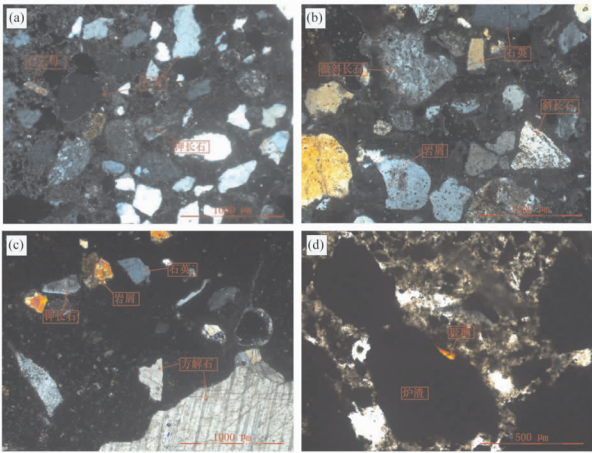
骨料成分以石英、长石类以及岩屑居多,基本为天然砂砾的成分,如图 2(a)和(b)。从形态上看,主要是磨圆度一般或较差的沙粒,粒径为 0.02~2 mm。水刷石因为其做法的特殊性,施工时在水泥中直接敷上石子,石子粒径可以达到 5~7 mm,如图 2(c)。比较特殊的是水泥炉渣材料,如图 2(d),并非常见的墙体抹面基层,但是在

张园找到了其应用的实例,也印证了民国工程文献的说法。

表2 张园水泥基材料岩相分析结果

Tab.2 Petrographic analysis of cement-based materials of Zhangyuan

样品部位	样品编号	骨料占比 /%	粒径范围 /mm	骨料					胶结物				
				石英/%	长石类/%	岩屑/%	云母/%	其他/%	胶结物 占比/%	方解石/%	水泥胶凝 /%	水泥矿物 /%	其他/%
现浇混凝土	SM-251-18-03	65 ~ 75	0.07 ~ 2.23	35 ~ 40	20 ~ 25	6	少量		25 ~ 35	25 ~ 35	/	1	土状物 质 5 ~ 8
	SM-251-18-01	45 ~ 50	0.05 ~ 2.43	40 ~ 45	1	2 ~ 3	<1		50 ~ 55	45 ~ 50	/	少量	
	WH-35-23	70	0.10 ~ 2.19	15 ~ 20	15	少量	/		30	25 ~ 30	/	3 ~ 5	
混凝土构件	WH-72-46	60	0.03 ~ 1.07	30 ~ 35	25	2 ~ 3	/		40	25 ~ 30	10	15	
	WH-35-19	65	0.04 ~ 1.38	35 ~ 40	25	1 ~ 2	个别		35	25 ~ 27	4 ~ 5	4 ~ 5	
黄沙水泥	MM-274-30	50	0.02 ~ 1.24	25 ~ 30	20	2 ~ 3	少量		50	12 ~ 30	少量	20 ~ 25	
	MH-41-03	60	0.07 ~ 1.41	35 ~ 40	15 ~ 20	3 ~ 5	/		40	4 ~ 6	20 ~ 25	10 ~ 15	
矿渣水泥抹面	MM-274-09	65 ~ 70	0.09 ~ 2.75	4 ~ 6	2 ~ 3	2 ~ 3	/	炉渣 55 ~ 60	30 ~ 35	10 ~ 15	15 ~ 20	1 ~ 2	
砌筑砂浆	TX-89-03	30	0.02 ~ 0.20	10	4 ~ 6	/	4 ~ 6	方解石 6 ~ 8	70	60	5	5	
	WH-590-69-18	85	0.07 ~ 5.58	25	15 ~ 20	40 ~ 45	个别		15	15	少量	少量	
装饰构件	MM-230-09	15 ~ 20	0.08 ~ 1.58	15 ~ 17	1 ~ 3	少量	/		80 ~ 85	80 ~ 85			
	MM-230-07	50 ~ 55	0.07 ~ 1.75	30 ~ 35	15 ~ 20	1	个别		45 ~ 50	40 ~ 45		8 ~ 10	
水刷石	WH-72-18	50	0.06 ~ 3.34	/	/	45 ~ 47	/	大理岩岩屑	50	30 ~ 35	10 ~ 12	6 ~ 8	
	MM-220-12	35 ~ 40	0.08 ~ 5	微量	个别	/	个别	方解石 35 ~ 40	60 ~ 65	/	50	10 ~ 15	
	TX-89-17	30	0.25 ~ 7.00	/	/	29 ~ 30	/		70	15 ~ 20	30 ~ 35	15 ~ 20	
	WH-41-30	50	0.03 ~ 2.93	/	/	50	/		50	2 ~ 3	25 ~ 30	20	



注:(a)样品 MM-230-07 骨料中的石英、钾长石、白云母;
(b)样品 WH-590-69-18 中的石英、岩屑、斜长石、微斜长石;
(c)样品 MM-220-12 中作为石子的方解石以及作为细骨料的石英、岩屑以及钾长石;
(d)样品 MM-274-09 可见作为骨料的炉渣以及炉渣中生成的少量玻璃。

图2 骨料岩相分析

Fig.2 Petrographic analysis of aggregate

4.1.2 胶结物种类与形态

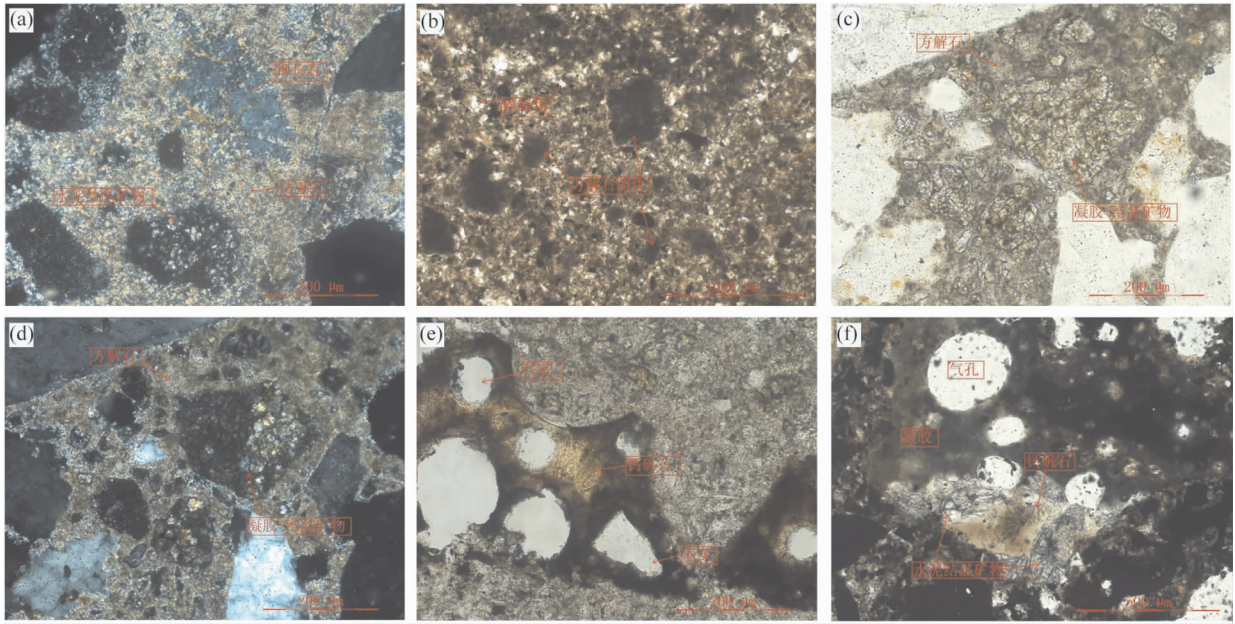
如表2所示,胶结物的类型包括了方解石、水泥凝胶和水泥结晶矿物3种。其中,方解石作为碳酸钙(CaCO₃)的一种矿物形式,为水泥水化并碳化后产物。除了3件水刷石样品、1件黄沙水泥抹面和水泥炉渣样品之外,胶结物中方解石的含量均超过了50%。

不同于骨料中的方解石,如图2(c)所显示的纹理与结晶形态,大部分胶结物的方解石为显微

颗粒状,充填于碎屑物间,例如图3(a)所显示。在部分样品中,方解石以团块集合体的形式出现,如图3(b),其聚集形态与分散颗粒状的方解石不同,推测为添加了石灰[氢氧化钙Ca(OH)₂]的水泥砂浆。受早期工艺所限,石灰未能充分与水泥粉以及骨料拌匀,后期经过长时间的水化和碳化,形成了团块状的方解石。

胶结物中的水泥凝胶与水泥结晶矿物也能找到类似于团块的聚合体,大小不等,形态见图3(c)和(d)。其中,凝胶为非晶体质,在单偏光下呈黄色,在正交偏光下全消光,呈黑色,胶结物中的结晶矿物一部分具明显的干涉色,一部分全消光。同时,在水泥含量比较高的样品中,尤其是水刷石中,可以明显看到水泥浆体中结晶出了纤维状或者针柱状的钙矾石,如图3(e)和3(f)。钙矾石一般出现在水泥水化的早期,之后将会转化为六方板状单硫型水化物。

对于水泥胶结物成团块形态的原因,推测有2种可能性。①受拌合工艺影响,未能均匀水化分布于细骨料之间,类似于前文所述的石灰颗粒。②因为早期水泥的研磨工艺,导致其水泥熟料的颗粒偏大,不易完全水化。一般而言,现代水泥熟料的颗粒大小为1~50 μm,水化过程首先是溶解较小的颗粒,而较大的颗粒逐渐减小。图3(c)所示的水泥团块直径超过了200 μm,似由多个水泥颗粒集合而成。



注:(a) 样品 SM-251-03 胶结物主要为方解石,另有少量结晶矿物;(b) 样品 TX-89-03 胶结物中团块状的方解石;(c) 样品 WH-72-46 在单偏光(-)下的胶结物形态;(d) 样品 WH-72-46 在正交偏光(+)下的胶结物形态;(e) 样品 MM-220-12 部分水泥胶结物中结晶出纤维状/针状的钙矾石;(f) 样品 MM-274-09 的胶凝材料形态。

图 3 胶凝材料岩相分析

Fig. 3 Petrographic analysis of binder

4.2 XRD 分析

4.2.1 骨料物相

XRD 的分析结果如表 3 所示,大体趋势与岩相分析的结果相符合。石英、钠长石、微斜长石、白云母、斜绿泥石、阳起石代表了细骨料成分。此

外还检测出了白云石、透闪石、利蛇纹石、钠云母,但因不是普遍现象且含量较少,在表格中不一一列入。矿渣水泥中的因其炉渣骨料不具有晶体结构,以非晶质的形式存在。

表 3 张园水泥基材料中砂浆成分 XRD 分析结果

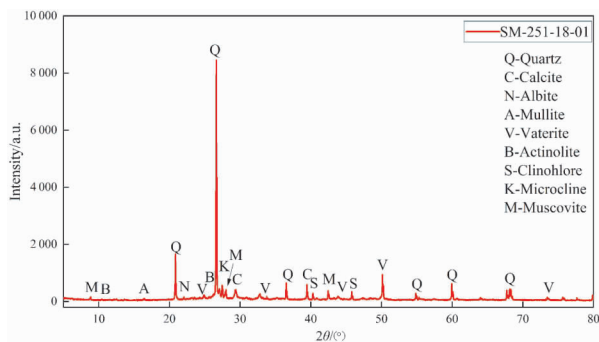
Tab. 3 XRD analysis of mortar in cement-based materials of Zhangyuan

单位:%											
样品部位	建筑名称	石英	方解石	钠长石	微斜长石	白云母	斜绿泥石	阳起石	石膏	其他	备注
现浇混凝土	SM-315-25	25.6	9.9	31.7	18.2	11.4	/	/	2.2	1.0	
	SM251-18-03	29.8	27.3	12.1	25.5	5.0	/	/	/	0.3	
	SM-251-18-01	37.4	15.1	10.1	9.1	1.5	4.1	4.8	/	17.9	含 7.7% 莫来石,10.2% 非晶质
混凝土构件	MM-274-29	32.0	23.8	7.6	12.7	4.1	9.7	/	1.5	8.6	
	MM-230-14	32.5	25.5	15.3	8.1	7.6	/	/	/	11.0	
	WH-72-46	26.8	25.0	17.3	21.8	/	/	/	2.4	6.7	含 4.7% 斜硅钙石
	SM-251-12	41.9	23.7	12.2	15.8	/	/	/	/	6.4	
	WH-35-19	29.9	9.6	21.5	23.3	9.0	/	/	5.4	1.3	
黄沙水泥	WH-72-21	27.8	25.5	18.1	20.4	7.0	/	/	1.2	/	
	WH-72-05	28.7	26.1	16.0	21.1	6.2	/	/	1.9	/	
	MM-274-30	23.9	19.7	16.6	25.8	8.9	/	/	2.1	3.0	
砌筑砂浆	WH-590-69-17	24.7	18.3	16.6	15.7	6.4	11.0	7.3	/	/	
	MM-230-06	25.8	26.6	20.6	/	4.6	13.0	4.9	/	4.5	
	MM-220-23	29.9	18.5	22.9	/	8.4	11.2	5.2	2.9	1.0	
	TX-89-03	18.9	32.1	11.8	13.2	6.6	9.8	6.9	/	0.7	
矿渣水泥抹面	MM-274-9	9.6	8.3	6.1	7.6	4.1	11.5	/	/	52.8	含 11.3% 莫来石,41.5% 非晶质
装饰构件	MM-230-09	13.7	46.9	14.1	13.1	6.9	/	2.6	1.0	1.7	
	MM-230-07	28.0	24.8	15.4	19.0	/	/	/	12.8	/	
	MM-282-22	49.9	6.2	8.8	15.5	5.3	/	/	3.1	11.2	
水刷石	SM-315-22	4.4	66.8	13.2	/	11.0	/	/	/	4.6	
	WH-56D-09	/	49.1	/	/	/	/	/	/	50.9	含 36.0% 硅酸二钙,10.6% 硅酸三钙,4.3% 钙铁铝石

除去水刷石样品,其他样品的细骨料含量大致为 75%。如果将这一数值反推到混合时的配合比,考虑材料堆积密度(普通硅酸盐水泥 1 350 kg/m³,黄砂 1 450 kg/m³)且以体积计算,相当于 1 份水泥对应 2.87 份沙。但这一数值在不同类型材料中显示了一定差异,依材料不同展现了一定区分度,方差最小的是黄沙水泥(0.001 060),最大的是预制材料(0.039 949)。同时,骨料类型和比例在不同样品中也显现了一定规律,现浇混凝土在骨料成分上比较一致;砌筑砂浆的骨料的物质种类更多,较为普遍地出现了斜绿泥石、阳起石、白云石。

4.2.2 胶结材料物相

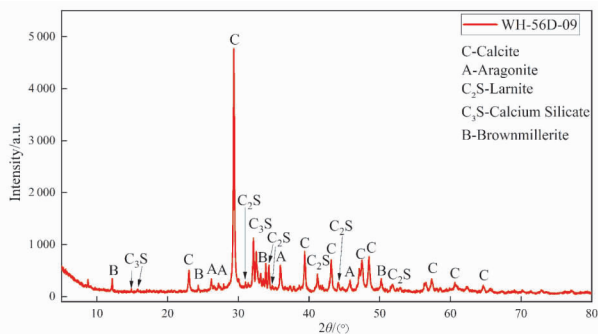
在对胶结材料的检测分析上,以方解石为主要物相,与岩相结果一致。此外,有半数以上的样品检测出了石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),质量分数从1.2%到12.8%不等。石膏可能的来源有3方面:①从水泥熟料到水泥粉的过程中,通常会加入一定比例的石膏进行研磨;②在一些特殊的装饰



(a) 样品 SM-251-18-01

材料中,添加石膏以增加材料的塑性,如作为窗框装饰的 MM-230-07;③水泥水化再碳化生成的碳酸钙与空气中的 SO_2 反应生成硫酸钙,这点在表面抹灰上较为常见。

除上述 2 种物相之外,最能表征水泥的物相是非晶质、莫来石、斜硅钙石、钙铁铝石。水泥水化过程中生成的水化硅酸钙以非晶质的形式在 XRD 中表现,其形貌变动于结构很差的纤维和网络组织之间,但非晶质只在 2 个样品中被检测出来。莫来石因形貌类似于水化硅酸钙凝胶,也可表征水泥水化物,在样品 SM-251-18-01〔见图 4(a)〕和 MM-274-9 中被检测出来。最能代表近代水泥水化后成分的样品是 WH-56D-09〔见图 4(b)〕,作为水刷石的基底,因其材料基本不含砂,所受到的干扰较少,可以明显地检测到含硅酸二钙(Ca_2SiO_4)、硅酸三钙(Ca_3SiO_5)、钙铁铝石〔 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ 〕。



(b)样品 WH-56D-09

图4 样品胶结材料的 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray diffractogram of sample binde

5 结论与展望

本文结合文献研究与实物分析,对民国年间的水泥材料进行了探讨。通过对工程书籍的历史信息挖掘,可以总结出以下3点:①民国年间水泥的品种并不唯一,波特兰水泥是当时使用较广的水泥,但是同时期也有天然水泥、矿渣水泥等应用;②水泥砂浆及混凝土的配比根据建筑的建造年代、使用部位有较大浮动;③外加剂多样,石灰与水泥的混合使用具有一定普遍性。实验室分析的结果基本可以印证文献研究的结论,并且提供了更具体的信息。对于水泥砂浆、混凝土而言,水

泥、砂之比在 1:3 是比较普遍的比例,但不适用于装饰类的材料;在近代水泥中可以观察到团块状的方解石以及水泥胶凝及矿物,可以作为早期水泥基材料的特征。

从以上分析可以推测,在 20 世纪上半叶,水泥在普及化、逐步替代石灰基材料过程中,水泥制品的品质并不稳定。水泥作为一种较为昂贵的建筑材料,在普通的房屋工程上的使用较为节省。出于对工程经济的控制以及对材料认知的不足,当时砂浆的含沙量及水灰比高于规范,外加剂中不排除后期易导致材料劣化的成分。这些或许是近现代历史建筑材料的普遍现象,也值得文物建筑保护工程的从业者思索。如果完全按照民国工

程的书籍与标准,并不一定能得到实际工程中的“原材料”;而如果完全按照材料分析的结果进行施工,也可能导致修缮效果与期望的材料性能相差甚远。这需要在 2 种不同来源所导向的结论之间进行辩证思考,并结合保护目标,在修缮中采取适合的配比。

最后,本文在实验室分析中采取了岩相与 XRD 相结合的方法,对于水泥基材料的无机组成是比较可行的技术路径。经过适当的转换,获得水泥基材料的大致配比。后期可以与热重分析法比对,检验这一方法的效度。对于水泥基材料中的外加剂,本研究还没有充分甄别。如果要揭示我国早期水泥基材料的性质以及病害、耐久性,未来还需要更多的样本支持。

参考文献

- [1] 一言,陈昀. 全国重点文物保护单位统计特征分析与研究[J]. 东南文化, 2021(4): 6-15.
YI Y, CHEN Y. An analysis of the statistics on major historical and cultural sites protected at the national level [J]. Southeast Culture, 2021(4): 6-15.
- [2] 中华人民共和国国务院公报, 国务院关于核定并公布第八批全国重点文物保护单位的通知[R/OL]. (2019-10-16) [2024-10-25]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2019-10/16/content_5440577.
- [3] 国家文物局. 近现代文物建筑保护工程设计文件编制规范: WW/T 0078—2017[S]. 北京: 文物出版社, 2017.
- [4] 杜骞, 李艳红, 曹永康. 近现代历史建筑原材料、原工艺勘察与研究方法论: 以上海张园石库门建筑群为例[C]//第六届建筑遗产保护与可持续发展. 天津, 2021: 319-321.
- [5] 冯琳, 胡子楠. 近代天津租界区城市风貌特征及其成因探研: 基于建筑材料的视角[J]. 建筑学报, 2022(6): 113-118.
FENG L, HU Z N. A study on the urban feature and the cause of Tianjin's foreign concessions: A perspective of building materials [J]. Architectural Journal, 2022(6): 113-118.
- [6] 李莹韩. 南京近代建筑技术史[D]. 南京: 东南大学, 2022.
- [7] 郑红彬, 武勇, 彭鹏. 近代上海钢筋混凝土建筑技术的发展(1896—1916)[J]. 工业建筑, 2019, 49(6): 76-81.
ZHENG H B, WU Y, PENG P. Development of building reinforced concrete techniques in modern Shanghai (1896—1916) [J]. Industrial Construction, 2019, 49(6): 76-81.
- [8] 冷天. 尘封的先驱: 康式钢筋混凝土技术的南京实践[J]. 建筑师, 2017(5): 67-74.
LENG T. The lost herald: The practice of Kahn's trussed bar system in Nanking [J]. The Architect, 2017(5): 67-74.
- [9] 杜骞, 任珑韵, 曹永康. 转译与吸收: 我国近现代工程书籍中的混凝土技术(1910—1949)[J]. 中国科技史杂志, 2022, 43(3): 394-410.
DU Q, REN L Y, CAO Y K. Translation and absorption: Early concrete building technology in modern Chinese books (1910—1949) [J]. The Chinese Journal for History of Society and Technology, 2022, 43(3): 394-410.
- [10] SHU C X. Unspoken modernity: Bamboo-reinforced concrete, China 1901—1940[J]. Journal of History of Science and Technology, 2021, 15(2): 88-120.
- [11] 金辉. 近代钢筋混凝土建筑遗产的承载力计算和耐久性评估方法研究[D]. 南京: 东南大学, 2023.
- [12] 沈灵, 夏普, 张晖. 电化学修复对混凝土微观结构影响的研究综述[J]. 混凝土, 2020(4): 23-28.
SHEN L, XIA P, ZHANG H. Review of the effect of electrochemical treatment on microstructure of concrete [J]. Concrete, 2020(4): 23-28.
- [13] 张晖, 王晶鑫, 徐征, 等. 水泥历史建筑的加固材料研究初探[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 25(4): 89-95.
ZHANG H, WANG J X, XU Z, et al. Preliminary study on consolidation materials for historical cement buildings [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2013, 25(4): 89-95.
- [14] SHEN L, JIANG H, CAO J, et al. A comparison study of the performance of three electro-migrating corrosion inhibitors in improving the concrete durability and rehabilitating decayed reinforced concrete [J]. Construction and Building Materials, 2020, 238: 117673.
- [15] 李艳红, 杜骞, 曹永康. 近现代历史建筑外墙装饰水刷石研究: 以上海张园石库门建筑群为例[J]. 建筑遗产, 2023(3): 126-134.
LI Y H, DU Q, CAO Y K. Research on granitic plaster of wall exterior facing in modern historical building: Taking shikumen buildings in Shanghai as an example [J]. Heritage Architecture, 2023(3): 126-134.
- [16] 淳庆. 民国钢筋混凝土建筑遗产保护技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2021.
- [17] 张晖. 钢筋混凝土建筑遗产的保护方法与材料

- [M]. 杭州:浙江大学出版社, 2022.
- [18] 杜骞, 江丽. 微区 X 射线荧光光谱成像法分析历史文物建筑混凝土材料成分及工艺[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(6): 816-825.
- DU Q, JIANG L. μ -XRF-based study on materials and techniques in the concrete of typical heritage buildings[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(6): 816-825.
- [19] SHEN L, ZHANG H. Corrosion inhibition and adsorption behavior of (3-aminopropyl)-triethoxysilane on steel surface in the simulated concrete pore solution contaminated with chloride[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 363: 119896.
- [20] SHEN L, JIANG H, WANG T, et al. Performance of silane-based surface treatments for protecting degraded historic concrete[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129: 209-216.
- [21] MARSZALEK M, DUDEK K, GAWEŁ A. Cement render and mortar and their damages due to salt crystallization in the Holy Trinity Church, Dominicans Monastery in Cracow, Poland[J]. Minerals, 2020, 10(7): 641.
- [22] STOYANOV V, KOSTOVA B, DUMANOV B. Analysis and characterization of modern and ancient mortars[J]. Materials Science and Engineering, 2023, 1276(1): 012001.
- [23] ALMEIDA L, SANTOS SILVA A, VEIGA R, et al. Composition of renders and plasters of award-winning buildings in Lisbon (Portugal): A contribution to the knowledge of binders used in the 20th century[J]. International Journal of Architectural Heritage, 2024, 18(10): 1596-1626.
- [24] 王炎松, 伍小敏. 基于材料测试的古代建筑石材研究:以抚州地区印山石为例[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2022, 52(3): 485-494.
- WANG Y S, WU X M. Study on ancient building stone based on material testing: Taking the Yinshan stone in Fuzhou City as an example[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 2022, 52(3): 485-494.
- [25] WEBER J, BAYER K, PINTÉR F. Nineteenth century "novel" building materials: Examples of various historic mortars under the microscope[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012.
- [26] KATAYAMA T, ANDO Y, HIRONO S, et al. Relicts of Unhydrated cement clinker in a historic concrete from the 19th century microscopy with EDS analysis[C]//36th International Conference on Cement Microscopy. Milan, 2014: 432-459.
- [27] PINTÉF, GOSSELIN C. The origin, composition and early age hydration mechanisms of austrian natural portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 110: 1-12.
- [28] 汪胡桢. 中国工程师手册 B. 土木类[M]. 北京:商务印书馆印行, 1944.
- [29] 杨哲明. 市政工程[M]. 上海: ABC 丛书社, 1929.
- [30] 黄豫庆. 天然水泥之制造及其研究[J]. 川滇西路, 1943(2): 14-21.
- [31] 杨坝. 新式铝钙水泥(Alca cement)之讨论[J]. 中华化学工业会志, 1927, 3(1): 105-112.
- [32] 佚名. 峻岭寄庐建筑章程[J]. 建筑月刊, 1932, 1(1): 48.
- [33] 李伯宁. 实用工程手册[M]. 上海: 开明书店, 1946.
- [34] 萧开瀛. 实用土木工程学第九册: 混凝土工程学[M]. 中国科学图书馆仪器公司, 上海: 1941.

(编辑 李波)