

汉中山河堰二堰和羊头堰灰浆的分析研究

张宝霞¹, 魏国锋^{1*}, 胡松梅², 耿庆刚², 杨武站², 郑晓平³

1. 安徽大学历史系, 安徽 合肥 230039
2. 陕西省考古研究院, 陕西 西安 710043
3. 温州市文物保护考古研究所, 浙江 温州 325000

摘要 陕西汉中三堰(山河堰、五门堰、杨填堰)在2017年10月被确认成功申报世界灌溉工程遗产并授牌,其中山河堰是汉中地区最早的灌溉工程。20世纪80年代,在水文考古普查时发现,山河堰砌体以木桩砌石为骨架,使用可能加入桐油、糯米浆的黄泥、沙、石灰搅拌而成的三合土作为填充物。为深入探究山河堰灰浆的成分和科学机理,对山河堰的灰浆样品进行了成分分析,并检测了样品的年代信息。该研究在山河堰二堰东堤和羊头堰取样,利用X射线衍射分析(XRD)、傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)、差热分析、扫描电镜、岩相等科技手段,检测分析样品的组成成分。另外,利用碳-14检测对山河堰二堰灰浆进行断代分析。分析结果表明,山河堰二堰东堤石条粘合物经年轮校正后的年代为公元1150年—1226年(南宋时期),山河堰二堰东堤粘合物和夯土以及羊头堰粘合物的无机成分主要为方解石、石英及少量长石。其中,粘合物中石灰的添加量较高,夯土中石灰的添加量较低。红外分析和热分析结果表明,粘合物和夯土中似乎添加了某种有机物,结合文献资料分析该有机物很有可能为糯米浆。热分析结果显示,800℃以上出现的放热峰为水化硅酸钙的特征峰,推测石灰与水发生反应生成水化硅酸钙。水化硅酸钙能在水中或潮湿的环境中更好地硬化,它是水利工程可以保存数千年的主要原因。电镜检测结果显示,样品中尚未被碳化的消石灰(Ca(OH)₂)脱水形成羟钙石晶体。另外,灰浆中加入的有机物和灰浆的缓慢碳化都有助于增强灰浆砌体的自我修复能力和抗风化能力,延长水利工程的使用期限。采用各种科学手段对山河堰灰浆进行科学研究,有助于探明水利工程灰浆材料的组成及其科学机理,为山河堰等水利工程遗产的保护修缮奠定科学基础,并可为现代水利工程材料的改良提升提供有益的启示。

关键词 山河堰;羊头堰;灰浆;科学机理

中图分类号: K85 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0637-06

引言

中国是灌溉大国,也是灌溉古国。据调查,目前有超过400项古代灌溉工程或系统仍在发挥效益。2017年10月,宁夏引黄古灌区、陕西汉中三堰(山河堰、五门堰、杨填堰)、福建黄鞠灌溉工程3处古代水利工程被确认成功申报世界灌溉工程遗产并授牌。至此,我国总共有13处世界灌溉工程遗产。

汉中地区位于汉水上游,物产丰富,在秦岭、巴山之间^[1]。因处于秦岭南麓盆地北沿一线,地势较高,常受干旱之苦^[2]。因此,古代人民在河口筑堰,截河引水,用以灌溉

汉中地区的农田。山河堰是汉中历史上最早的水利灌溉工程,位于陕西汉中市北18 km的褒谷口,与关中的郑国渠/白公渠以及四川的都江堰齐名于世。山河堰共有三堰,第一堰在褒城北三里,也称铁桩堰。第二堰为主堰,也称官堰,位于褒城东门外。18世纪80年代水文考古普查时发现,山河堰二堰的坝基用石条砌成,上部用桐油、石灰、糯米浆及黄泥、沙合成的三合土夯筑^[3]。第三堰渠首在第二堰下一公里处,四堰于民国21年(1932年)修建。

羊头堰位于陕西省汉中南郑,在明代就有关于羊头堰的记载。据嘉靖《陕西通志》卷三十八《水利》记载,南郑有沙堰、羊头堰、石梯堰、石碑堰、山河堰等^[4]。

在数千年的建筑实践中,为了适应不同用途和环境的需

收稿日期: 2019-01-03, 修订日期: 2019-05-16

基金项目: 国家文化科技提升计划项目(文科技函[2013]718号)资助


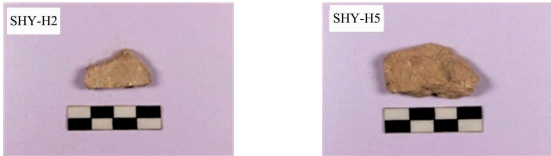
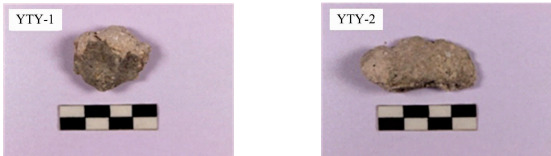
作者简介: 张宝霞,女,1995年生,安徽大学历史系硕士研究生 e-mail: 1980447552@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: weigf@mail.ustc.edu.cn

求,古代人民创造了各种各样的建筑灰浆。在千年风雨的洗刷下保存至今的古代灰浆蕴含着大量的科学信息。对其进行科学研究,对现代建筑材料的发展及古代建筑遗产的保护均至关重要。近年来,学术界对城墙灰浆和房屋建筑类灰浆的研究较为深入,而对水利工程灰浆的研究工作较为缺乏。本工作采用各种自然科学手段对山河堰灰浆进行科学研究,有助于探明水利工程灰浆材料的配方及其科学机理,为山河堰等水利工程遗产的保护修缮奠定科学基础。

表 1 样品信息表

Table 1 Sample introduction

样品编号	地点	样品描述	样品照片
SHY-N1~SHY-N6	山河堰二堰东堤石条	块状样品,呈灰白色,有明显的石英颗粒。	
SHY-H1~SHY-H5	山河堰二堰东堤夯土	块状样品,呈灰白色,黏土较多,未见明显的石英颗粒	
YTY-1~YTY-2	羊头堰	块状样品,呈灰青色,质地坚硬,有石英颗粒。	

1.2 实验仪器

加速器质谱(AMS)碳-14检测分析在北京大学碳-14实验室完成,X射线衍射分析、红外光谱分析、热分析以及电镜结构分析在安徽大学现代实验中心完成,岩相照片在安徽省文物考古研究所拍摄完成。

X射线衍射分析采用北京普析通用仪器有限公司生产的XD-3型X射线衍射仪。工作条件:电压36 kV,电流25 mA,衍射扫描范围:10°~70°,测试波长为0.154 nm。

红外光谱分析采用美国Nicolet仪器公司的NEXUS-870型傅里叶变换红外光谱仪。光谱分辨率0.2 cm⁻¹,测试范围为4 000~400 cm⁻¹。透过率重复性优于99.9%,吸光度重复性优于0.005 A。

热分析采用德国耐驰STA449F3型同步热分析仪,加热温度范围为0~1 000 °C,升温速度为20 °C·min⁻¹,在氮气的环境下完成。

岩相照片采用VHX-6000型号的超景深显微镜拍摄。

灰浆样品的微结构采用日立S-4800型扫描电镜进行观察。

1.3 样品制备

先使用小刷子、吹气球等工具去除样品的表面附着物,放置在烘干箱中在50 °C下烘干至恒重,然后移至干燥箱自然冷却至室温。称取适量烘干后的灰浆样品,采用玛瑙研钵

1 实验部分

1.1 样品

实验样品由陕西省考古研究院提供,共13个标本,分别采自山河堰和羊头堰。其中,8个粘合剂标本,分别采自山河堰二堰东堤石条和羊头堰;5个夯土标本,均采自山河堰东堤。根据采集地点和材质可将样品分为三类,如表1所示。

研磨后进行X射线衍射分析、红外光谱分析和热分析。

岩相分析样品:将块状灰浆样品切割成厚度为2 mm的薄片。对灰浆薄片进行清洗、干燥后,采用树脂将其粘接于载玻片。利用真空原理将载玻片固定在真空吸盘上,进行打磨,至厚度为30 μm时对其进行抛光处理,以消除样品表面的磨痕并进行岩相分析。

扫描电镜(SEM)样品:切割规格为2 cm×1 cm×1 cm的灰浆试块,经打磨、抛光后送至安徽大学现代实验中心进行扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 加速器质谱(AMS)¹⁴C检测

¹⁴C检测分析实验所用碳-14的半衰期为5568年,距今(BP)为1950年的年代,树轮校正曲线为IntCal13 atmospheric curve,所用程序为OxCal v4.2.4 bronk ramsey(2013); r: 5。表2是山河堰样品的¹⁴C测年数据。

从表2的数据可以看出,山河堰东堤石条粘合物的¹⁴C测年数据为(865±25)BP,即公元1060年—1110年。经年轮校正后的年代为公元1150年—1226年,为南宋时期。与文献中记载的山河堰大规模修治时间相符^[1]。

表 2 山河堰灰浆样品的¹⁴C 测年数据

Table 2 The ¹⁴C dating data of mortar sample from Shanhe weir

样品种类	出土地点	¹⁴ C 测年(BP)	树轮校正后年代	
			1σ(68.2%)	2σ(95.4%)
粘合物	汉中山河堰 二堰东堤石条	865±25	1 162AD(68.2%)1 213AD	1 049AD(9.4%)1 084AD
				1 124AD(1.7%)1 137AD
				1 150AD(82.4%)1 226AD
				1 231AD(1.9%)1 245AD

注：AD为“公元”

2.2 X 射线衍射分析(XRD)

山河堰二堰和羊头堰粘合物及夯土的 X 射线衍射分析

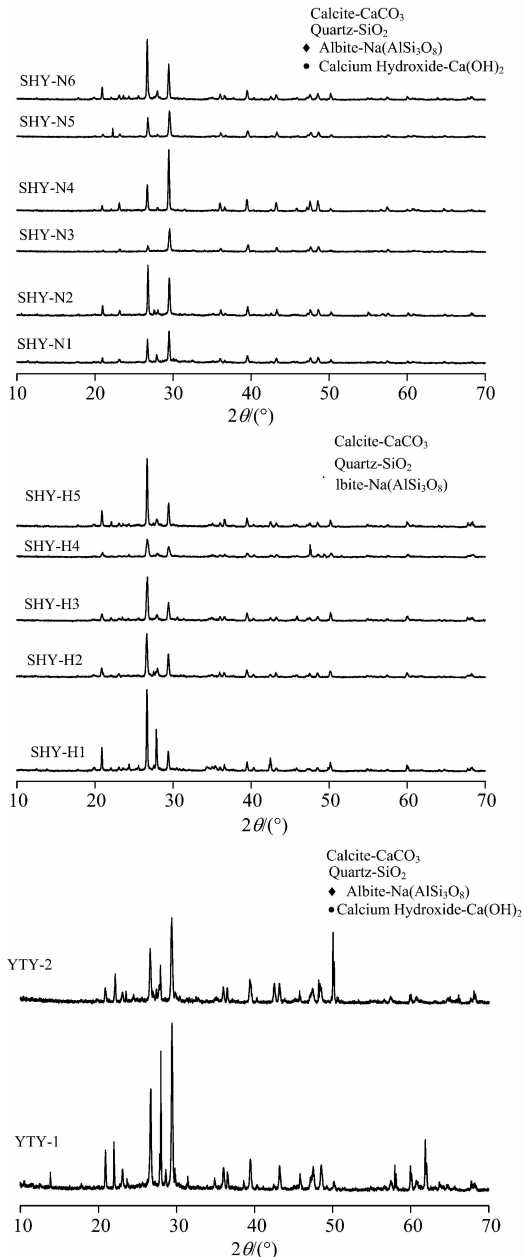


图 1 山河堰和羊头堰样品的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD pattern of samples from Shan weir and Yangtuo weir

结果如图 1 所示。从 X 射线衍射图谱可以看出，山河堰二堰和羊头堰粘合物的主要无机成分主要为石英、方解石，还有少量长石和氢氧化钙。方解石是石灰的碳化产物，氢氧化钙的存在表明石灰尚未完全碳化。山河堰夯土标本的主要物相为石英、方解石以及少量长石，与山河堰二堰和羊头堰粘合物标本的物相基本一致。

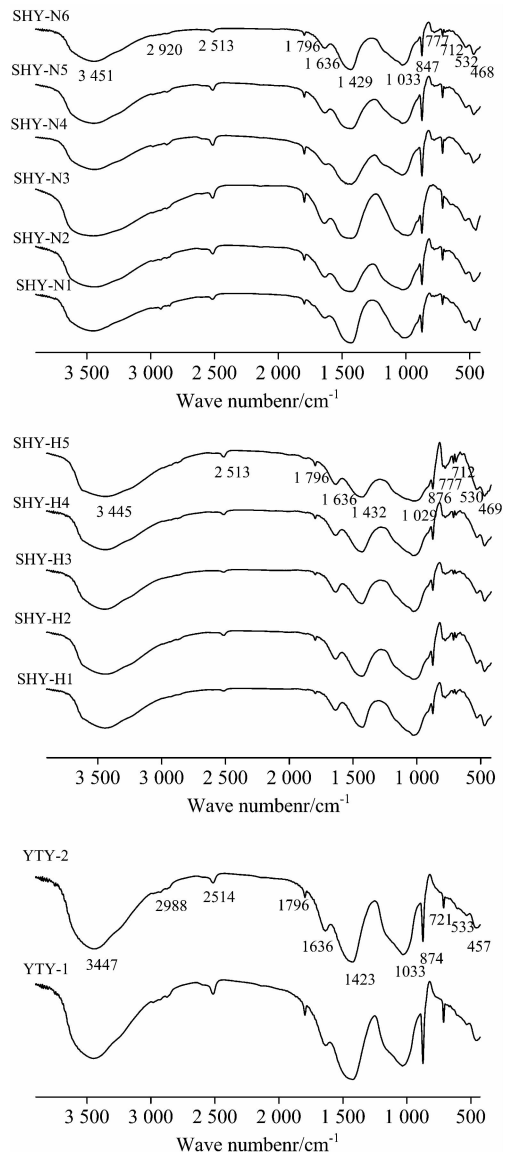


图 2 山河堰和羊头堰样品的红外谱图
Fig. 2 FTIR of samples from Shanhe weir and Yangtuo weir

2.3 红外光谱分析 (FTIR)

山河堰二堰东堤石条粘合物的红外分析结果显示, 各个粘合物标本的红外谱图较为相似(图 2), 波数 712, 847, 1 429, 1 796, 2 513 和 2 920 cm^{-1} 处的吸收峰归结为方解石的特征峰吸收峰, 468, 532, 777 和 1 033 cm^{-1} 处的吸收峰归结为石英的特征峰。1 636 和 3 451 cm^{-1} 处的吸收峰为有机物或水中羟基的特征峰。

相关研究表明^[5-6], 波数在 1 000~1 100 cm^{-1} 处的吸收峰为葡萄糖环上一CO 的吸收峰, 是糯米存在的依据。然而, 此次分析的样品中, 二氧化硅在 1 033 cm^{-1} 处存在较强的吸收峰, 从而可能会掩盖掉葡萄糖环上一CO 的吸收峰。因此, 根据图 2 中在 1 033 cm^{-1} 处的吸收峰, 尚不能排除糯米存在的可能性。与 X 射线衍射分析结果相结合, 山河堰粘合物的无机成分主要为石英和石灰, 有添加糯米的可能性。

山河堰二堰夯土标本和羊头堰粘合物的红外光谱分析结果表明, 其组成材料与山河堰粘合物基本一致, 无机成分主要为石英和石灰, 同样不能排除添加糯米这一有机成分的可能性。

2.4 热分析

山河堰和羊头堰粘合物及夯土的热分析结果如图 3 所示。从热重曲线(TGA)和差热曲线(DSC)可以看出, 60~100 $^{\circ}\text{C}$ 之间的吸热峰为样品失去游离水的过程。200~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间的重量损失和放热峰, 对应有有机物的分解, 表明标本中添加了某种有机物。结合红外分析的结果, 该有机物为糯米的可能性很大。680~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间的重量损失和吸热峰, 对应碳酸钙的吸热分解, 即碳酸钙在高温条件下, 分解生成氧化钙和二氧化碳。800 $^{\circ}\text{C}$ 以上出现的放热峰为水化硅酸钙的特征峰, 推测石灰与粘土发生反应生成水化硅酸钙。

根据热重曲线上 680~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间的重量损失, 可以计算出粘合物和夯土样品中碳酸钙的含量, 进而可推算出原料中的石灰添加量。从表 3 的计算结果可以看出, 粘合物标本的石灰添加量较高, 在 10%~14% 之间, 而夯土标本的石灰添加量较低。其中水化硅酸钙的形成使土颗粒的连接强度增大, 并随时间的延长, 其强度增加。具有较高的耐水性以及良好的自我修复性。

表 3 样品的 DSC-TGA 分析结果

Table 3 Results of DSC-TGA of samples

样品编号	680~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间的重量损失/%	碳酸钙的含量/%	氧化钙的含量/%
SHY-N1	11	25	14
SHY-N5	10	23	13
YTY-2	8	18	10
SHY-H3	4	9	5

2.5 岩相分析

山河堰二堰和羊头堰的粘合物及夯土标本的岩相分析结果(图 4)显示, 主要成分均为石英、方解石、长石等。相比较而言, 粘合物标本的粘土矿物含量较低, 矿物颗粒比较大, 而夯土标本的粘土矿物含量较多, 矿物颗粒较小。灰浆样品中石灰与骨料(如砂砾、石块)的相互渗透反应填补了颗粒

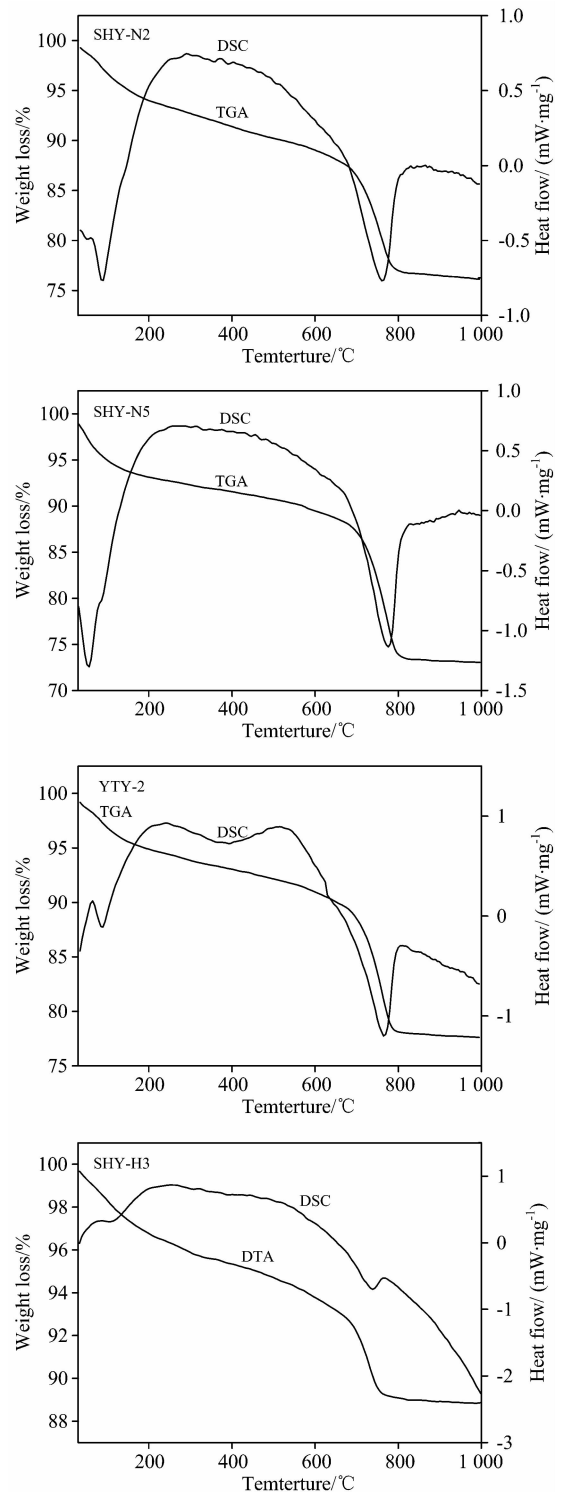


图 3 山河堰二堰粘合物、夯土标本以及羊头堰粘合物标本的热重曲线和差热曲线

Fig. 3 Results of DSC-TGA of samples from Shan weir and Yangtou weir

间的缝隙, 降低了孔隙率, 增强灰浆的强度。据此可以推测, 粘合物和夯土标本的主要无机材料均为土和石灰, 但二者的添加量有所不同。其中, 石条粘合物中石灰的添加量较高,

而夯土标本中石灰的添加量较低。

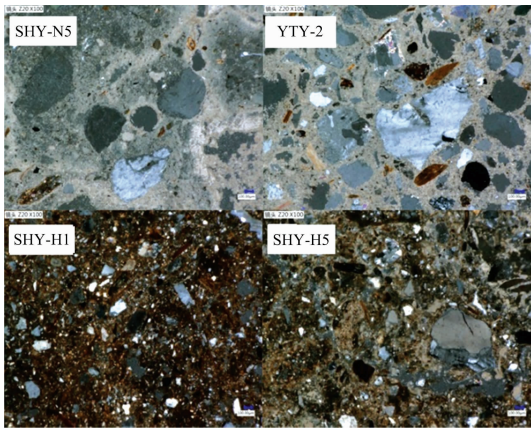


图 4 山河堰二堰粘合剂、夯土标本以及羊头堰粘合剂标本的岩相照片

Fig. 8 Results of lithic facies of samples from Shan weir and Yangtuo weir

2.6 扫描电镜分析 (SEM)

山河堰和羊头堰的粘合剂及夯土标本的扫描电镜观察图片如图 5 所示。可以看出, 样品颗粒较细小, 形状不规则, 呈片状或絮状形态, 表明样品结晶程度较低^[7]。但可以看出灰土颗粒之间的胶凝物质将颗粒胶连起来, 使得样品的结构变得稳定牢固。杨富巍等曾对完全碳化后的纯石灰样品进行扫描电镜分析, 纯石灰样品生成的碳酸钙为方解石晶相, 块状、棱角分明、形状规则、晶粒比较大^[5]。在有机基质淀粉存在时, 石灰碳化生成的碳酸钙晶体不同于在纯水中碳化所得到的碳酸钙晶体, 在羧甲基淀粉溶液中得到碳酸钙晶体是多孔状的方解石晶型, 而在醚化淀粉和磷酸酯淀粉溶液中所得的碳酸钙晶体均为球状的球霏石晶型。据此可以推测, 因加入糯米淀粉成分, 使得原本棱角分明、形状规则的块状方解石, 转变成了多孔状的方解石, 其晶体形貌发生了明显改变。

图 5 中的胶凝物质为水化硅酸钙, 是石灰与活性黏土颗粒发生火山灰反应生成的一种水硬性物质。有关研究^[8]表明, 灰浆的水硬性越强, 抗张强度越高。水化硅酸钙能在水中或潮湿环境中更好地硬化, 保持并继续发展其强度, 是灰浆材料在潮湿环境中得以保存下来的重要原因。

另外, 在图 5 中的 SHY-H5 样品中可以清晰地看到羟钙石, 为碱度高的含钙化合物的水解产物。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶析出, 有利于熟料矿物的进一步溶解和水化反应的进行。受生长空间的影响, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体开始常呈片状, 逐步生长成六方板状晶体, 这是在水化反应进行缓慢而龄期较长的条件下

形成的, 生长龄期越久, 晶体越大^[9]。浙江大学课题组的初步研究发现, 灰浆以一定的速率缓慢碳化有助于增强灰浆砌体变形时的自修复能力以及抗风化能力, 能显著提高灰浆的使用寿命。样品中生成的水化硅酸钙和未被完全碳化的羟钙石晶体是灰浆强度增加的主要原因。

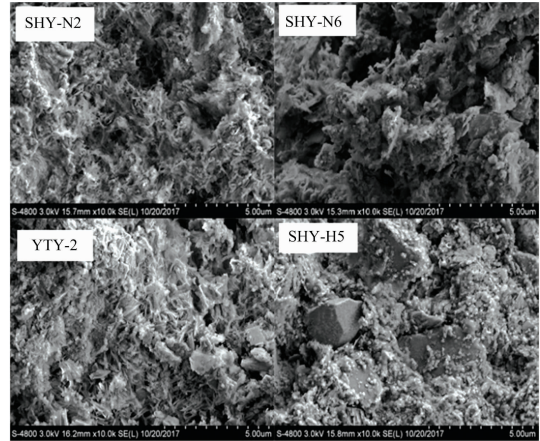


图 5 山河堰二堰粘合剂、夯土标本以及羊头堰粘合剂标本的电镜照片

Fig. 5 Results of electronic speculum of samples from Shan weir and Yangtuo weir

3 结 论

经红外光谱分析 (FTIR)、X 射线衍射分析 (XRD)、¹⁴C 测年等科学技术检测得出, 山河堰二堰的修建 (或修复) 时间为南宋时期, 与文献记载中山河堰的大规模修治时间相符。山河堰二堰东堤粘合剂和夯土以及羊头堰粘合剂的无机成分主要为方解石、石英及少量长石, 表明该粘合剂和夯土的制作原料主要为石灰和土。其中, 粘合剂中石灰的添加量较高, 夯土中石灰的添加量较低, 而灰浆样品中添加的有机物很有可能为糯米浆。热分析检测发现, 样品中含有水硬性物质——水化硅酸钙, 这种水硬性胶凝物质加强了黏土颗粒之间的连接, 使得样品结构稳定, 使其具有较高的防水性和良好的自我修复性, 是水利工程类灰浆在潮湿环境中得以延长使用期限的重要原因。

红外光谱分析 (FTIR) 是检测文物中有机物成分的一种简单、高效、准确的方法, 在科技考古中应用广泛。由于文物样品年代久远, 添加在灰浆类文物中的有机物经过降解所剩不多, 故很难采用化学方法检测是否含有有机成分。但红外光谱分析所需样品量少、操作简单、结果精确, 为检测灰浆类文物中的有机成分提供一种有效的方法, 具有重要的应用价值。

References

- [1] LI Pei-hong (黎沛虹). Agricultural Archaeology (农业考古), 1990, (2): 229.
- [2] BAI Yan-pei (白燕培). China Water Resources (中国水利), 2012, (15): 63.
- [3] TANG Jin-yu (唐金裕). Wenbo (文博), 1984, (2): 113.
- [4] ZUO Pan, PAN Shi-dong (左攀, 潘世东), Agricultural Archaeology (农业考古), 2014, (3): 155.

- [5] YANG Fu-wei, ZHANG Bing-jian, ZENG Yu-yao, et al(杨富巍, 张秉坚, 曾余瑶, 等). The Journal of the Palace Museum(故宫博物院院刊), 2008, (5): 105.
- [6] YANG Fu-wei, ZHANG Bing-jian, PAN Chang-chu, et al(杨富巍, 张秉坚, 潘昌初, 等). Scientia Sinica Technologica(中国科学·E 辑: 技术科学), 2009, (1): 1.
- [7] ZHENG Li-ping, WU Xian-zhu, JIN Pu-jun, et al(郑利平, 武仙竹, 金普军, 等). Journal of Chongqing Normal University (重庆师范大学学报·自然科学版), 2014, 31(1): 42.
- [8] Moropoulou A, Bakolas A, Bisbikou K. Construction and Building Materials, 2000, 14(1): 35.
- [9] LI Yu-hua, HOU Gui-hua, SHU Chang-xiao, et al(李玉华, 侯贵华, 束长小, 等). Journal of Yancheng Institute of Technology(盐城工学院学报·自然科学版), 2003, (1): 16.

Analysis of Mortar Composition of Shanhe Weir and Yangtou Weir in Hanzhong City

ZHANG Bao-xia¹, WEI Guo-feng^{1*}, HU Song-mei², GENG Qing-gang², YANG Wu-zhan², ZHENG Xiao-ping³

1. Department of History, Anhui University, Hefei 230039, China

2. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710043, China

3. Wenzhou Historical Relic Protection Institute, Wenzhou 325000, China

Abstract Three weirs (Shanhe weir, Wumen weir and Yangtian weir) in Hanzhong city, Shaanxi province was successfully listed in the world irrigation engineering heritage list in October 2017. Among them, Shanhe weir is the earliest irrigation project in Hanzhong region. During the hydrological archeological survey in the 1980s, it was found that the Shanheyan masonry was made of wooden stake masonry as a skeleton and tri-soil composed of yellow mud, sand, lime, Tung oil and glutinous rice pulp as the filler material. In this study, mortar samples from the east embankment and Yangtou weir of Shanhe weir were detected by X-ray diffraction analysis (XRD), fourier transform infrared spectrometry (FTIR), thermal analysis, scanning electron microscopy, petrographic analysis and ¹⁴C dating technology to determine the date, composition and scientific mechanism. The result of ¹⁴C dating of the stone strips of the East dike of Shanhe weir was that they could date back to 1150 to 1226 AD, which indicated that the date of Shanhe weir could be date back to the Southern Song Dynasty. Based on the results of XRD and FTIR, the inorganic components of the East dike and rammed earth and Yangtouw weir were mainly calcite, quartz and a small amount of feldspar. Infrared analysis (FTIR) and thermal analysis showed that some organic matter appears to be added to the clay and rammed earth. Combined with the literature, the organic matter was likely to be glutinous rice pulp. The heat analysis results showed that the exothermic peak above 800 °C was the characteristic peak of calcium silicate hydrate, and it was assumed that lime reacts with water to produce calcium silicate. Calcium silicate can harden better in water or in moist environments. It is the main reason why water Conservancy projects can be preserved for thousands of years. The results of electron microscopy showed that the non-carbonized decalcitrate (Ca(OH)₂) in the sample was dehydrated to form a hydroxycalcite crystal. In addition, the organic matter added to the mortar and the slow carbonization of the mortar are helpful to enhance the self-repair ability and weathering ability of the mortar masonry and extend the service life of the water Conservancy project. This work uses various natural science means to carry out scientific research on the ash pulp of Shanhe Weir mortar, which is helpful to find out the composition and scientific mechanism of the mortar material of water Conservancy project, lay a scientific foundation for the protection and repair of water Conservancy project heritage such as Shanhe Weir, and provide useful enlightenment for the improvement and enhancement of modern water Conservancy materials.

Keywords Shanhe weir; Yangtou weir; Mortar; Mechanism of science

* Corresponding author

(Received Jan. 3, 2019; accepted May 16, 2019)