

水泥技术进展

[印度] S.N.戈什 编 杨南如 闵盘荣等 译校



中国建筑工业出版社

水泥技术进展

〔印度〕 S.N. 戈什编

杨南如 闵盘荣等 译校

中国建筑工业出版社

本书译校者
(按译校章节顺序排列)

杨南如(总校)
闵盘荣(兼总校)
罗殿元
胡一鸣
戴少生
陆纯煊
邓慎操
吴兆琦
黄成毅
孙国匡
吴学权
谢玉声
钟白茜
裴志达

本书介绍水泥科学和工艺学中各领域的重要课题,从原料地质学到水泥制造工艺、水泥化学、混凝土及其外加剂,以及热分析、能谱分析、电子显微镜和光学显微镜分析等有用的分析方法,还介绍了水泥混合材料和工业废渣利用等方面的内容,比较全面地反映了水泥技术的最近进展。

作者在编纂此书时收集的资料极为广泛,引用了世界各国较新的文献近1500篇,内容丰富,比较实用,对水泥和混凝土专业的生产、科研和教学人员有较高的参考价值。

责任编辑:程佛根

21128/340
**ADVANCES IN
CEMENT TECHNOLOGY**

Edited by
S.N.GHOSH

Pergamon Press Ltd.
OXFORD NEW YORK TORONTO SYDNEY
PARIS FRANKFURT

•1983•

水泥技术进展

杨南如 闵盘荣等 译校

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 33 字数: 802千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数: 1—5,200册 定价: 5.05元

统一书号: 15040·5075

序 言

我力图在本书中介绍水泥科学和工艺学中重要课题的关键性评论文章。从目录可明显看出，书中包括了地质学、原料、制造、化学、混合材、外加剂、工业废料和某些有用的分析方法。将这些领域中的最近进展编纂成一册，这还是第一次，我期望本书对水泥工作者、混凝土工作者和实验室工作者有所帮助。

我衷心感谢各章的作者的密切配合，还感谢许多其他学者的帮助，尤其是J. Bensted博士、V.N. Viswanathan博士、G. Ramaseshan和S.C. Majumdar先生，还感谢我的妻子Nilima的秘书工作。

S.N. Ghosh
(闵盘荣 译)

目 录

一、原料的地质特性..... 1	次要成分间的相互关系..... 29
1.引言..... 1	4.4 校正原料..... 31
2.原料组分..... 2	4.5 生料的化学组成对其反应 活性和易烧性的影响..... 32
2.1 钙质组分..... 2	5.矿物特性..... 33
2.2 碳酸盐岩的命名..... 3	5.1 化学组成与矿物组成..... 33
2.3 石灰石的成因类型..... 6	5.2 各种矿物形式的活性状态..... 33
2.4 碳酸盐岩的伴生..... 9	5.3 碳酸盐矿物及其碳酸盐 分解现象..... 34
2.5 石灰石的产状..... 11	5.4 二氧化硅和硅酸盐相..... 37
2.6 碳酸钙沉积岩的胶结 和再结晶..... 14	5.5 含镁矿物..... 38
2.7 变质石灰石..... 14	5.6 含铁矿物..... 38
2.8 火成碳酸盐岩..... 15	5.7 含铝矿物..... 38
3.辅助原料和校正原料..... 15	5.8 硫酸盐、碱和其他矿物..... 38
3.1 粘土质（铝硅酸盐） 辅助原料..... 15	5.9 霏石与方解石的转变..... 39
3.2 铁质或硅质校正原料..... 17	6.原料的易碎性和易磨性..... 39
3.3 原料组分之间的协调性..... 17	7.利用工业废渣作为烧制 熟料的原料..... 39
4.原料的勘探..... 18	8.生料的粉磨细度..... 41
4.1 原料勘探在水泥生产中的 重要性..... 18	9.粘土的物理性质..... 42
4.2 勘探的目的..... 20	10.结论..... 42
4.3 勘探规范..... 20	参考文献..... 43
4.4 勘探的最新进展..... 22	三、水泥生料的易烧性和 烧制作用..... 45
参考文献..... 24	1.引言..... 45
二、原料的化学性质和 矿物特性..... 26	2.易烧性..... 45
1.引言..... 26	2.1 定义..... 45
2.熟料形成过程..... 26	2.2 表达方式..... 45
2.1 熟料的特性..... 26	2.3 影响易烧性的因素..... 46
2.2 熟料形成过程对熟料 特性的影响..... 27	3.生料的特性和评价..... 52
3.生产水泥的原料..... 28	3.1 理论方法..... 53
4.生料的化学组成和生料 组成的配合..... 29	3.2 半经验方法..... 53
4.1 生料的率值..... 29	3.3 实验方法..... 54
4.2 生料组分的组成..... 29	4.活性..... 55
4.3 碳酸盐质和粘土质组分中	4.1 定义..... 55

4.4 活性的测定	55	6.2 沥青质煤矸石(页岩) 的燃烧	96
5. 反应程序	56	6.3 橡胶轮胎的燃烧	96
5.1 回转窑的温度分布	56	6.4 劣质液体燃料的燃烧	97
5.2 基本反应和实验观察	56	7. 回转窑内挥发性物质的特性	97
5.3 次要反应——存在次要成分 和催化外加剂	58	7.1 回转窑内碱和硫的循环	97
5.4 熟料相和冷却速率的影响	60	7.2 旁路放风	98
6. 热力学研究	62	8. 熟料冷却机	100
7. 反应机理和动力学	62	8.1 单筒冷却机	101
7.1 简单的二元系统	62	8.2 多筒冷却机	102
7.2 复杂系统	63	8.3 篦式冷却机	102
7.3 固相反应的活化能	64	8.4 克劳西斯·彼得斯“g” 冷却机	104
7.4 固相反应的扩散系数	66	9. 熟料煨烧的组合法	104
7.5 熟料形成中的液相烧结	67	9.1 湿法生产	104
7.6 少量催化成分对C ₃ S形成 速率的影响	70	9.2 组合法	105
7.7 相平衡研究	70	9.3 料浆过滤	105
7.8 非等温反应动力学	71	9.4 滤饼加工的烘干方法	105
8. 结论	72	10. 回转窑中的耐火材料	106
参考文献	72	11. 窑尾废气的收尘	107
四、水泥煨烧技术	76	12. 电收尘器的新动向	109
1. 引言	76	12.1 袋式收尘器	110
2. 带外部预热器的窑	76	12.2 颗粒层收尘器	110
3. 窑外分解炉的类型	78	参考文献	111
3.1 窑外分解的理论基础	78	五、熟料形成的矿化剂和助熔剂	113
3.2 窑外分解系统的类型	79	1. 引言	113
3.3 部分窑外分解的特殊情况	82	2. 助熔剂和矿化剂的基础研究	114
3.4 完全窑外分解	82	2.1 相平衡研究	115
4. 窑外分解系统	84	2.2 熟料液相的某些研究	119
4.1 1H1快速分解炉	84	2.3 熟料液相的性质	121
4.2 MFC分解炉	85	2.4 在有矿化剂情况下熟料相 形成动力学的研究	123
4.3 RSP分解炉	86	3. 矿化剂应用的综合研究	125
4.4 川崎公司的KSV分解炉	86	3.1 矿化剂对各种相形成的作用	125
4.5 神户钢铁公司的DD分解炉	87	3.2 矿化剂和助熔剂在合成或 工业生料中的应用	125
4.6 史密斯型分解炉	88	4. 结论	129
4.7 Fives-Cail Babcock公司 的分解炉	89	参考文献	130
4.8 洪堡-维达格分解炉	91	六、挥发性组分在水泥制造和 应用中的作用	133
5. 降低热耗	91	1. 引言	133
5.1 废气余热的利用	92	2. 挥发性组分的来源以及它们 独自的挥发特性	133
5.2 降低热耗的技术可能性	94		
6. 劣质燃料及可燃废料的利用	94		
6.1 城市垃圾的燃烧	95		

2.1 来源	133
2.2 挥发特性	134
3. 包括挥发性组分的反应现象	136
4. 凝聚—挥发循环	139
4.1 一次与二次挥发率的比较及 挥发性组分的相互影响	139
4.2 一次挥发率的测定	139
4.3 总挥发率的估算	141
4.4 挥发率和窑的系统	141
5. 悬浮预热窑的旁路	145
5.1 旁路系统中的化学情况	146
5.2 立筒预热器和挥发性组分的 允许量	149
5.3 碱循环和熟料质量	149
6. 液相和挥发性组分	150
6.1 液相性质的改变	151
6.2 液相形成温度的变化	153
6.3 液相量的变化	153
6.4 包括固—液—汽相的反应	153
7. 含挥发性组分的中间化合物 的形成与预热器的堵塞	155
7.1 中间化合物	155
7.2 预热器的堵塞	155
7.3 化学补救方法	156
8. 含挥发性组分的熟料相	157
9. 耐火衬料中挥发性组分的侵入	159
10. 碱对水泥存放的影响	161
11. 挥发性组分与水泥的水化	163
11.1 碱的溶解度与单独相的水化	163
11.2 石膏的最佳需要量	163
11.3 对水泥工程性质的影响	163
11.4 碱—骨料反应	166
12. 结论	166
参考文献	168
七、用于水泥制造的耐火材料	171
1. 引言	171
1.1 硫和碱对水泥煅烧的影响	172
1.2 水泥窑	172
2. 水泥工业的耐火材料和它们的范围	173
2.1 硅酸铝砖	173
2.2 碱性砖	174
2.3 单块大块	174
3. 水泥回转窑中耐火材料的侵蚀	174

3.1 水泥熟料对砖的侵蚀	175
3.2 碱金属硫化物和硫酸盐的 侵蚀	177
3.3 窑直径和耐火窑衬的寿命	178
4. 窑皮的形成	179
4.1 硅酸铝砖的窑皮	179
4.2 镁砖的窑皮	179
5. 回转窑带的划分和耐火材料 的选择	182
5.1 耐火窑衬的厚度	182
5.2 不同窑带的耐火材料的选择	182
参考文献	184
八、波特兰水泥相：多晶现象、 固溶体、有缺陷结构和 水硬性	186
1. 引言	186
2. 晶体结构和多晶形态	186
2.1 硅酸三钙	186
2.2 硅酸二钙	187
2.3 铝酸三钙	188
2.4 铁铝酸钙	188
3. 固溶体	189
3.1 硅酸三钙	189
3.2 硅酸二钙	190
3.3 铝酸三钙	190
3.4 铁铝酸钙	190
3.5 熟料相	191
3.6 固溶体机理	191
4. 水硬活性	193
4.1 多晶型	193
4.2 外来离子	193
4.3 晶体缺陷	194
5. 结论	195
参考文献	195
九、波特兰水泥的水化	198
1. 引言	198
2. 纯矿物相的水化	198
2.1 硅酸三钙和 β -硅酸二钙 的水化	198
2.2 铝酸三钙	199
2.3 铁铝酸钙	200
2.4 游离氧化钙	202
2.5 氧化镁	202

2.6	碱	202
2.7	要点概述	202
3.	水化产物	203
3.1	结晶不良相	203
3.2	六方柱状相	203
3.3	六方板状相	203
3.4	立方相	203
3.5	要点概述	204
4.	水化反应机理	204
4.1	C_3S	204
4.2	C_2S	208
4.3	C_3A	208
4.4	C_4AF	209
4.5	波特兰水泥	209
5.	调凝和石膏	210
5.1	加热对石膏的作用及热分解 产物在水中的特性	211
5.2	假凝	211
5.3	石膏质量	212
5.4	其它调凝剂	213
6.	风化作用	214
6.1	波特兰水泥的风化	214
6.2	碳化作用	214
7.	低温水化	215
8.	高温水化	216
9.	不同类型波特兰水泥 的水化特性	217
9.1	普通和快硬波特兰水泥	217
9.2	超快硬波特兰水泥	217
9.3	抗硫酸盐波特兰水泥	218
9.4	低热波特兰水泥	218
9.5	油井水泥	218
9.6	白色波特兰水泥	219
9.7	彩色波特兰水泥(蓝、黄、 绿、红、黑等)	219
9.8	防水和憎水波特兰水泥	220
9.9	砌筑水泥	220
9.10	膨胀水泥	220
9.11	火山灰质波特兰水泥	221
9.12	矿渣水泥	221
9.13	高早强水泥	222
9.14	阿利尼特水泥	222
9.15	贝利特波特兰水泥	222

9.16	早强水泥	222
9.17	加速水泥硬化过程的可能性	222
10.	总结论	223
	参考文献	223
	十、波特兰水泥浆体显微 结构的发展	227
1.	引言	227
2.	化学和热力学	227
2.1	反应热力学	227
2.2	水化产物的结构	231
2.3	反应速率和可变因素 的影响	235
3.	机理	238
3.1	C_3S ——第I阶段	239
3.2	C_3S ——第II阶段	240
3.3	C_3S ——第III、IV和V阶段	247
3.4	$\beta-C_2S$	251
3.5	C_3S 和 C_2S 混合物	251
3.6	铝酸盐	251
3.7	C_4AF 加石膏	254
3.8	波特兰水泥	254
4.	数学模拟	255
5.	结论	255
	参考文献	256
	十一、水泥诸相的水化动力学	261
1.	前言	261
2.	速率方程	262
3.	多粒径试样动力学参数的计算	266
4.	研究方法	270
4.1	示差量热法	270
4.2	热致发光法	270
4.3	液相的研究	270
4.4	x射线衍射法	271
5.	简单系统中水泥单相的 水化动力学	271
5.1	硅酸三钙	271
5.2	硅酸二钙	274
5.3	铝酸三钙	280
5.4	铁酸盐相	282
6.	波特兰水泥净浆和悬浮液中 水泥诸相的水化动力学	283
7.	今后的发展	288
	参考文献	290

十二、水泥净浆的显微结构
与强度发展.....293

1.引言.....293
2.概述.....293
2.1 定义.....293
2.2 水泥的强度标准.....294
2.3 水化水泥浆体的显微结构.....295
3.影响强度诸因素.....296
3.1 熟料的化学与矿物组成.....296
3.2 水泥细度.....298
3.3 孔隙率.....299
3.4 温度.....302
3.5 湿度与CO₂.....302
3.6 石膏与碱.....303
3.7 次要组分.....303
3.8 特种水泥.....305
3.9 微裂缝.....306
参考文献.....307

十三、波特兰水泥中的
氧化镁.....310

1.引言.....310
2.波特兰水泥熟料中MgO
的存在状态.....311
3.防止由于MgO引起的不安定性.....312
3.1 调整生料组成.....312
3.2 在低温下煅烧生料.....313
3.3 在熔融温度下煅烧生料.....313
3.4 熟料快速冷却.....314
3.5 在高氧化镁水泥中使用活性
硅质材料.....315
4.稳定机理.....316
4.1 粉煤灰置换高氧化镁水泥
的稀释作用.....317
4.2 剩余MgO在水化硅酸盐中的
化合.....317
4.3 水泥熟料中游离MgO含量和
压蒸膨胀的关系.....317
4.4 经压蒸的用粉煤灰稳定的高氧化
镁水泥中未结合的Mg(OH)₂
含量.....317
4.5 有粉煤灰和无粉煤灰的压蒸
高氧化镁水泥试样的显微
结构.....318

4.6 压蒸的粉煤灰-高镁水泥的
机械强度.....318

参考文献.....319

十四、水泥中的石膏.....322

1.引言.....322
2.易磨性和颗粒分布.....322
3.对水化的影响.....323
3.1 C₃S和C₂S的水化.....323
3.2 C₃A的水化.....324
3.3 C₄AF的水化.....325
3.4 波特兰水泥的水化.....326
4.对流变性能的影响.....327
4.1 凝结的化学.....327
4.2 凝结和反常的凝结.....330
4.3 调凝用的硫酸盐.....335
4.4 标准稠度及和易性.....336
4.5 结块.....337
5.最佳石膏掺量.....338
5.1 抗压强度.....339
5.2 高炉矿渣波特兰水泥.....341
5.3 火山灰质水泥.....342
5.4 体积变化.....342
5.5 水化热.....344
6.其他性质.....345
6.1 抗侵蚀剂的能力.....346
6.2 弹性和塑性变形.....346
7.化学工业副产品的石膏.....347
参考文献.....349

十五、混合材的化学特性.....352

1.引言.....352
2.活性混合材及分类.....352
2.1 硅铝质品种.....352
2.2 人造品种.....356
3.高二氧化硅的天然品种.....361
4.与氧化钙的反应活性.....362
4.1 火山灰的活性.....363
4.2 影响火山灰活性的因素.....363
4.3 火山灰活性的评价.....363
4.4 “火山灰”混合材与氧化钙
反应的水化产物.....366
5.高炉矿渣的水化.....367
5.1 高炉矿渣水硬性的评价.....367
5.2 碱性粒状高炉矿渣与氧化钙

反应的水化产物.....	369	2.波特兰水泥熟料.....	422
6.氧化转炉钢渣或吹氧炉钢渣.....	369	2.1 生产.....	422
7.结论.....	369	2.2 来自废料中的能量.....	423
参考文献.....	371	3.波特兰水泥生产.....	423
十六、混凝土外加剂.....	373	3.1 代用品.....	423
1.引言.....	373	3.2 粉煤灰水泥.....	423
2.助磨剂.....	374	3.3 高炉矿渣波特兰水泥.....	425
2.1 概述.....	374	3.4 稻壳灰水泥.....	426
2.2 助磨剂的作用.....	375	4.废石膏.....	426
2.3 助磨剂的作用机理.....	377	4.1 种类.....	426
3.促进剂.....	379	4.2 凝结的调节.....	427
3.1 概述.....	379	4.3 强度.....	427
3.2 促凝剂.....	379	4.4 局限性.....	427
3.3 促硬剂.....	381	5.集料.....	427
3.4 伴随效应.....	382	5.1 引言.....	427
3.5 水化诸相的组成和结构.....	383	5.2 矿渣.....	428
3.6 作用机理.....	384	5.3 电厂副产品.....	429
4.延缓剂.....	385	5.4 混凝土的回收使用.....	429
4.1 概述.....	385	5.5 矿井和石场废料.....	430
4.2 无机和有机延缓剂.....	385	5.6 其他废料.....	430
4.3 影响延缓剂作用的因素.....	385	6.外加剂.....	430
4.4 其他效应.....	386	6.1 专利引述.....	432
4.5 作用机理.....	388	6.2 化学外加剂.....	432
5.塑化剂.....	390	6.3 多孔颗粒材料.....	435
5.1 概述.....	390	7.水泥浆的回收使用.....	435
5.2 对砂浆和新拌混凝土的影响.....	391	8.渗硫混凝土.....	435
5.3 对硬化混凝土的影响.....	395	参考文献.....	436
5.4 塑化剂的作用机理.....	397	十八、热分析方法.....	437
6.超塑化剂.....	397	1.引言.....	437
6.1 概述.....	397	2.结构材料的性能.....	438
6.2 对新拌混凝土性能的影响.....	398	2.1 烧结和熟料组成.....	438
6.3 对硬化混凝土性能的影响.....	401	2.2 硅酸钙.....	438
6.4 对水化相的形貌和组成的影响.....	403	2.3 铝酸钙.....	442
6.5 作用机理.....	403	2.4 水泥、砂浆、混凝土和碳化反应.....	447
7.引气剂.....	408	2.5 矿渣、PIC、FRC、粉煤灰和火山灰.....	450
7.1 概述.....	408	2.6 熟石膏.....	454
7.2 引入的空气.....	409	参考文献.....	456
7.3 对混凝土的影响.....	409	十九、水泥分析中的EDXA.....	463
参考文献.....	412	1.引言.....	463
十七、废料和回收物料在混凝土工艺中的应用.....	422	2.能量色散x射线分析器.....	463
1.引言.....	422	2.1 EDS的优缺点.....	464

2.2 Si(Li)探测器	465
3. 理论依据	466
3.1 探测器的分辨率	466
3.2 探测器效率和灵敏度	466
3.3 电子束的横向扩展	467
4. 实践条件	467
4.1 脉冲堆积	467
4.2 峰位移	468
4.3 加速电压	468
4.4 倾角	469
5. 与试样有关的因素	469
5.1 样品制备	469
5.2 标样选择	469
5.3 试样镀膜	470
5.4 统计误差	470
5.5 ZAF校正	470
5.6 谱的处理	470
6. 某些应用	471
6.1 x 射线图(点象)	471
6.2 EDXA分析用于水泥的 综述	471
7. 结论	472

参考文献	473
二十、电子显微术和光学 显微术	475
第一部分 电子显微术	475
1. 引言	475
2. 未水化熟料和熟料矿物	475
3. 硅酸盐水化物	477
4. 铝酸钙水化物	485
5. 水泥、砂浆和混凝土的水化	490
6. 矿渣水泥、高炉矿渣水泥、聚合物 浸渍混凝土和纤维增强水泥	497
7. 粉煤灰、火山灰和无机水泥	501
8. 碱-二氧化硅水泥和碱-集料水泥	502
9. 熟石膏	503
参考文献	504
第二部分 光学显微术	515
1. 引言	515
2. 熟料	515
3. 熟料中的诸物相	515
4. 水泥浆体和水泥矿物的水化	516
5. 混凝土的腐蚀	516
参考文献	516

本书缩写符号

A = Al_2O_3	M = MgO	K = K_2O	P = P_2O_5
C = CaO	N = Na_2O	H = H_2O	
\bar{C} = CO_2	S = SiO_2	ISCC或ICCC = 国际水泥化学会议	
F = Fe_2O_3	\bar{S} = SO_3		

一、原料的地质特性

作者: S.P.Ghosh^①

译者: 罗殿元 胡一鸣

校者: 闵盘荣

1. 引言

据统计,近二十五年来,世界水泥产量增长了五倍多,即由1950年的13300万吨增加到1979年的86000万吨。同时,由于采用了提高生产能力的新技术以及各种节能和废热利用的装置,使水泥生产工艺不断革新,致使水泥生产技术取得了迅速的发展。近几十年来,所有这些进展不可避免地迫使从事水泥原料勘探和开采的地质及矿业工程技术人员担负起更大的责任。

波特兰水泥熟料的化学组成表明,原料的组成主要是含钙质组分,其次依次为硅、铝和富铁质组分(见第二章)。不掺入任何外掺物料就能煅烧成水泥熟料的矿藏是极少见的。这种少见的矿藏,在美国俄亥俄州利哈伊和苏联诺沃罗西斯克(新俄罗斯城)称之为“波特兰石”。因此,原料的选择就要着眼于各种天然矿石或工业废渣上。对于主要的钙质组分,最好选用天然的易于勘探的石灰岩矿石,因为在多数情况下,这种矿石易于获得,并且可获量有保证。一般来讲,生产1吨水泥约需要1.6吨原料,视品位的不同,其中含有70~99.5%碳酸钙组分。除了石灰石,还可以采用工业废渣作为原料,它除易于获得外,还应能更好地满足设计水泥厂时所考虑的其它技术经济参数。

在选用原料时,除了主要考虑影响其技术经济和生态的因素外,原料组分的适宜种数亦应予以注意。从理论上讲,首先是主要组分的组成应非常接近于所拟生料的组成。这显著的优点就是可少用辅助原料和校正原料。但困难的是:(a)这样的原料不易在希望的地区获取;(b)即使获得了这种原料,而在矿床开采的后期,只要矿石成分稍有变化,就需要采用辅助原料或校正原料,以调节它的品位的变化。另外,即使首先选用非常纯的主要组分即石灰石,也要通过掺加相当量的辅助原料和校正原料,来达到所希望的质量水平。在相同的技术经济参数的情况下任意选择时,从长期考虑最好选用较纯的石灰石。这里最重要的是要考虑临界品位原料的有关危险因素和必需的预防措施。经验证明,即使用最现代化和最完善的地质勘探技术,对地下天然矿石的质量特性和它们的变化情况的了解,最好的情况也只是可以信赖,而不能完全保证无误。

^① Cement Research Institute of India, New Delhi, India.

2. 原料组分

生产水泥的生料主要含有四种类型的成分：碳酸盐、铝硅酸盐、铁和铝的化合物（氧化物）以及次要成分。其中，前三种在水泥熟料形成中起着非常重要的作用，而第四种组分影响生产过程（主要是煅烧以及窑和预热器的操作稳定性），其影响程度与次要组分的种类和数量有关。这三种主要组分对生产过程（破碎、粉磨、均化、煅烧和熟料形成）应满足成分的适应性、烧结性和物理的可控性。

2.1 钙质组分

水泥生料的钙质组分通常是某种含有 CaCO_3 的矿石。石灰石是最常用的碳酸钙矿石。此外也可采用碳酸钙的其它天然矿石，如白垩、泥灰石、生硝（美国西部）、纳里（Nari）（中东）、坎卡（Kankar）（印度）、礁砂（澳大利亚、巴哈马群岛）、海贝壳、钙质海砂、大理石和大理石状石灰石。另外，方解石或霞石等矿石除了含有 CaCO_3 外，还含有不同数量的杂质如石英、玉髓、蛋白石（ SiO_2 ）、海绿石（粘土）、磷酸盐、黄铁矿（ FeS_2 ）、菱铁矿（ FeCO_3 ）、针铁矿（ $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ）、白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 、菱镁矿、石膏（ $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、萤石（ CaF_2 ）、沥青等等。因此，碳酸盐岩（以下通称为“石灰石”）可以是硅质的、粘土质的、磷酸盐质的、二硫化铁质的、铁质的、白云石质的、镁质的、碳酸盐质的或沥青质的等等。石灰石的种类表征它的成因类型，它对水泥制造过程以及各种不同的生产工艺。都有一定的关系。成因类型还对矿物形态、结晶度、颗粒尺寸、胶结介质、密实程度、石灰石中杂质存在的类型和矿物形态都有重大的影响，而且决定着它的物理性能和工艺性能、分解与结合的性能。这些性能中的每种性能对水泥生产过程的控制及其最优化都起着重要的作用。成因类型还决定着层间或夹层的不同矿石的伴生体和石灰石中品位的高低或杂质的多少。研究这些因素对于矿石种类的区域勘探和勘测是非常重要的。矿床的环境决定着矿石的化学成分（主要的和次要的组分），它们的变化直接影响矿石的适用性。物理-化学环境的详细情况和它们的变化决定着矿物组成、结晶度、颗粒尺寸、矿石中胶结料的性质和含量。前三种因素主要决定着细生料的反应活性和烧结性，后三种因素决定着将矿石细磨成生料的难易程度。同时，生料的反应活性和易烧性取决于它的细度。现代大型工厂的水泥生产，是基于使生产最优化的技术进步，其中节能是主要的构成因素。生料煅烧所用的燃料、破碎、粉磨和均化所用的电能（也是主要依赖于燃料能源），通过正确地认识原料颗粒尺寸的减小和煅烧过程的特性，可以得到有效的节约。显而易见，对石灰石形成的不同类型的了解，关于地质和构造上的特点以及它与其它不同类型矿石的岩性伴生体的认识，是选择合适的矿床而进行的区域勘探和爆破必不可少的前提，而详尽地研究矿床的矿物伴生体、构造、结构和粒度特性，对于了解和控制它在水泥生产中的特性也是非常必要的。

对碳酸盐矿石比其他许多沉积岩研究得更详尽些，因为它作为石油的蓄藏矿床而具有重要的经济意义。碳酸盐岩被确认为构成世界储油基矿的50%以上^[1]。主要由沉积岩学者和石油地质学者撰写的有关碳酸盐岩的大量文献，既论及到地层断面中的古代矿床，又论及到近代近海和大陆环境下形成的碳酸盐沉积。这些研究涉及到广泛的课题，如海洋和浅水有机物产生环境和种类对历代碳酸盐岩沉积的作用，断裂、沉积、压实和胶结的成岩

过程，碳酸盐岩组织及结构的形成和生长的不同阶段的碳酸盐岩特性，碳酸盐岩剥蚀或混杂等等。同时，主要在近20年来所积累的大量资料可有效地应用于生产水泥用的石灰石的勘探和评价；而且很多研究成果和预测，对于了解碳酸盐岩在水泥生产中的特性有着直接的关系。

2.2 碳酸盐岩的命名

鉴别富碳酸盐岩比较容易的方法是采用稀酸使其发泡，这对勘探地质工作者是很方便的。然而，在区域地质勘探时，外观鉴别矿石品位的方法，在很多情况下会产生错误的结果：在地图上有“石灰岩”标志的大块面积，在勘探后期所得的结果却是不同的，这种情况屡见不鲜。同时，在勘探期间发现碳酸盐岩与伴生矿石的命名不符时，也并不意味着是异常的情况。因此，确定碳酸盐岩的公认的命名时，务必深思熟虑。

按Fairbridge等1976年的意见^[2]，石灰石是含有50%以上的碳酸盐矿物的岩石。碳酸盐矿物由50%或50%以上的方解石和霞石（或霞石）组成。CaCO₃含量在50%以下的矿石称为钙质砂岩和页岩等。这个定义是一般定义，因为它既不涉及在自然界中各种不同的碳酸盐岩，也不涉及伴生岩石。Folk^[3]早就提过沉积岩的命名方法，在此方法中，石灰岩及其它伴生矿石比较，它占有一定位置（见图1-1A），这种分类方法间接地与矿源形态有关。

从应用观点出发，石灰岩的任何实际命名既要考虑其构造（粒度）的特性，又要考虑其组成，即与其它伴生矿石，如白云石、粘土和页岩的关系。实际上，在已发表的文献中，许多分类方法只涉及到上述两点中的一点，很少将两点结合起来考虑。

2.2.1 按粒度命名 碳酸盐岩的颗粒组成和结晶度是决定矿石的易碎性、易磨性、分解难易和反应活性的重要因素。石灰石的易碎性与它的抗压强度和致密度成正比。由于其它各种因素的影响，在我们目前的知识水平上，还不可能建立颗粒组成与易碎性和易磨性值之间的数学关系；但是某些经验关系还是十分明显的（见表1-1）。碳酸盐岩的结晶度和颗粒尺寸与其分解速率和反应温度有较好的直接关系（见表1-2）。石灰石的颗粒组成特性可以预测对生产过程有用的重要信息。

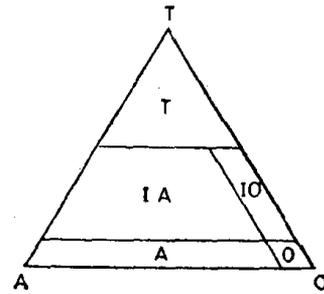


图 1-1(A) 碳酸盐岩的命名和分类及其与其它沉积岩的关系
(按Folk命名法)

T—陆源矿石(砂岩, 泥岩, 砾岩);
A—纯化学沉积岩(鲕状岩, 生物质或片状石灰石); O—原生化学沉积岩(微晶石灰石, 原生白云石, 岩盐, 硬石膏); IO—不纯的原生化学沉积岩(粘土质微晶石灰石, 粉质原生白云石); IA—不纯的化学沉积岩(砂质鲕状石灰石, 粉质片状石灰石, 粘土质含化石石灰石)。

各种石灰岩的抗压强度

表 1-1

石灰岩种类	构造和颗粒特性	单向抗压强度 (kg/cm ²)
细粒的	细碎屑或带有松散胶质物的化学沉积	~1000
有机质的	生物质、藻类、化石、垫藻岩、珊瑚状、小煤炱科或贝壳石灰石	~1300
玉髓质的	带有燧石的沉积石灰石或作胶结料的玉髓	~2000
泥质的	沉积碎屑、结核状、节状带粘土胶结料	1000以下
粗晶的	变质结晶石灰岩带有方解石混杂及其它矿物	一般1000以上

方解石的活性与结晶度的关系

表 1-2

结 晶 度	颗粒尺寸(mm)	分 解 速 率	反 应 温 度
特粗粒	>1	最低(高活化能)	最高(~900°C)
粗 粒	1~0.5		
中 粒	0.5~0.25		
细 粒	0.25~0.1		
特细粒	0.1~0.01		
微晶或非晶质	<0.01	最高(低活化能)	最低(~780°C)

按颗粒尺寸命名有各种方案：特粗粒、粗粒、中粒、细粒、特细粒、微晶和隐晶矿石，以区别不同的颗粒尺寸。Bissell^[41]详细地阐述了不同作者对碳酸盐岩颗粒尺寸的分类尺度。Folk^[3]和Pettijohn^[5]分别用钙质砾岩、炭屑岩、灰泥岩来区别砾状、砂状和粉状碳酸盐颗粒。Pettijohn规定钙质砾岩和炭屑岩之间的尺寸界限为2 mm，炭屑岩和灰泥岩之间的尺寸界限为0.062mm，Folk规定前两者之间的界限为1mm。Bissell和Chilinger^[4]提出的分类方法与Folk的命名法（表1-3）相似。

Folk(1959, 62)及Bissell和Chilinger(1967)提出的按石灰石颗粒尺寸命名表

表 1-3

R. L. Folk ^[3]	Bissell和Chilinger ^[4]	尺 寸 (mm)
超特粗晶 特粗晶	粗 晶 (粗 粒)	特粗4.0 粗2.0 1.0
粗 晶 中 等 晶	中粗晶 (中 粒)	粗 0.5 中 0.25 细 0.1 特细0.062 0.5
细 晶	细 晶 (细 粒)	0.025 0.016 0.01
特细晶	微 晶 (微 粒)	0.004 0.0025 0.001
隐 晶	隐 晶 (粒 状)	

2.2.2 按化学组成命名 化学组成是确定某种石灰石是否适用于水泥生产的主要依据。按化学命名是较少的，一般不能表示出所有组分的相对含义。另外，现有的化学命名方法不能全面地提出一种分辨石灰岩与其它岩石和矿物共生或混杂的简便方法。Pettijohn^[6]指出，石灰石是一种共生矿体，并提出一种能表示碳酸盐岩中伴生体的化学分类方法。Chilinger^[7]提出石灰岩按Ca/Mg比值分类的方法。比值在4.74~16者为

高白云石质石灰石, 16~60者为白云石质石灰石, 60~105者为镁质石灰石, 比值在105以上者为钙质石灰石。象氧化镁一样, 氧化硅由粘土或其它矿物形态的氧化硅以不同程度与石灰石伴生。含有粘土胶结料的石灰石的破碎强度和易磨性比含有细粒硅质胶结料的石灰石低。一般来讲, 前者较易分解, 并且活性亦较高。按水泥生产角度来分类, 石灰石可以分成低硅、中硅、临界硅、高硅和特高硅质的。作者对印度产石灰石提出的上述分类方法(见表1-4), 在许多其它情况下亦是适用的。

粘土和伴生矿物的化学组成以及它们对水泥生产的影响

表 1-4

种 类	矿 物 组 分	一 般 化 学 组 成	对 生 料 的 适 应 性
高 岭 土 (高岭石)	水铝英石	$Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot nH_2O$	若无碱和氯化物时适用
	高岭石	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	
	地开石		
	纳沃石		
埃洛石	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$		
蒙 脱 石 (蒙脱土)	蒙脱石	$(0.5Ca, Na)_{0.7}(Al, Mg, Fe)_4$ $(Si \textcircled{1}, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	因有Na与Mg和膨胀特性, 一般不适用
	贝得石		
	绿脱石		
	皂石		
水 云 母 (伊利石)	海绿石	Al, Fe, K, Mg的含水硅酸盐 $KAl_2(OH)_2[AlSi_3(O, OH)_{10}]$	钾含量低时适用
	伊利石		
坡 缕 石	坡缕石 (绿坡缕石)	$5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 10(OH) \cdot 4H_2O$	因MgO含量高, 不适用
	海泡石	$2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$	
绿 泥 石	绿泥石 (富铁)	$(Mg, Fe, Al)_{12}(Si, Al)_8O_{20}$ $\cdot (OH)_{16}$	无碱时适用
	绿泥石 (低铁)		
云 母	白云母	$H_2KAl_3(SiO_4)_3$ $H_2K(Mg, Fe)_3(Al, Fe)(SiO_4)_3$	因碱含量高, 不适用
	黑云母		
角 闪 石	兰闪石 闪石等等	$(Mg, Fe, Ca, Al, Na)_7$ $(OH)_2(Si_4O_{11})_2$	无碱时适用

① 原文为Sl, 恐系Si之误——译者注

2.2.3 按矿物组成和岩性组成命名 碳酸盐岩的矿物组成是一种辨别石灰岩、粘土和白云石互相紧密伴生的良好标尺。按矿物组成和岩性特性命名法在地质勘探的所有阶段和地质评价中得到了广泛应用。在不同的分类命名法中, Cayeux^[8]和随后由Carozzi简化的分类方法是一种根据方解石和白云石含量对其组分介于纯石灰石和白云石之间的碳酸盐岩进行分类的简单的命名法(见表1-5)。Teodorovich^[10]提出了一种考虑了岩石中粘土、方解石和白云石含量的较完善的分类法(见表1-6), 它对了解石灰石类的矿物特性是很有用的。Frolova^[11]提出了碳酸盐岩按其白云石、方解石、氧化镁含量和CaO/MgO比值的分类法。Molliazal^[12]研究出一种借助三角形的碳酸盐岩分类法, 三角形的三个顶角分别表示方解石、二氧化硅与粘土以及白云石(见图1-1B)。Leighton

Cayeux^[8]和Carozzi^[9]提出的石灰石和白云石的分类法

表 1-5

岩 石	方 解 石 (%)	白 云 石 (%)
石 灰 石	>95	<5
镁质石灰石	90~95	5~10
白云石质石灰石	50~90	10~50
钙质白云石	10~50	50~90
白 云 石	<10	>90

Teodorovich^[10]的方解石-白云石-粘土定量分类法

表 1-6

岩 石	粘 土 (%)	方解石(%)	白云石(%)
粘土质石灰石	30~10	35~90	0~45
微量粘土质白云石质石灰石	5~10	90~45	5~47.5
微量粘土质石灰石	5~10	95~85	0~5
石 灰 石	0~5	100~90	0~5
微量白云石质石灰石	0~5	95~80	5~20
白云石质石灰石	0~5	80~65	15~35
多量白云石质石灰石	0~5	65~47.5	30~50

与Pendexter^[12]、Plumley等^[13]提出了根据组成、构造、粗粒与细微晶粒的比值和沉积介质的能量准数(动或静)的石灰石的详细分类法。以各种构造形式(碎屑的、骨骼的、团球的、鲕粒的、豆状的等等)的成因推断作为分类中的准则,也许对于了解各种石灰石的活性是很有用的。这种分类方法是很完善的,它包含着许多详细的研究,它已超出勘探地质工作者或矿物分析工作者的范围。在总结各种碳酸盐和石灰石的命名方法和它们对石灰石勘测和评价的实用性时,似乎可以看出,Cayeux^[8]、Carozzi和Teodorovich^[10]所提出的方法对于命名是有益的,而Folk^[3]、Bissell与chilinger^[4]所提出的方法对于确定构造特性是很有用的。

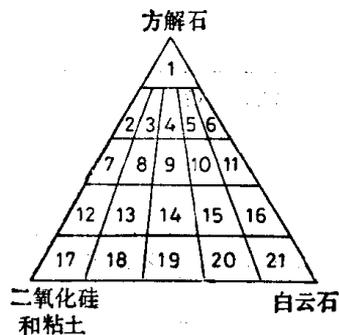


图 1-1(B) 关于不同沉积岩的碳酸盐岩的命名和分类

(根据Mollazali1961年提出的碳酸盐岩和伴生矿的分类法)

2.3 石灰石的成因类型

各种石灰石的组成、构造和粒度的变化和它们经常与粘土、白云石和其它矿石紧密地伴生在一起,反映出它们的成因类型模式也有变化。对于控制碳酸盐岩形成的不同环境和物理化学因素作出简要的评论,对石灰石的勘探和它的质量的评定是有帮助的。碳酸盐岩主要是一种浅海环境中的沉积物。碳酸钙能在深水中堆积(如环状珊瑚结构),但却不能以相同的程度在浅海区域(地台和暗礁)形成。这一点从分析不同深度的各个海洋的碳酸盐含量可以明显看出(见图1-2A),另外,从分析不同深度海洋的碳酸钙或碳酸镁的总含量也可以看出(图1-2B)。这两种情况表明,碳酸盐和碳酸钙一样,在浅水中的沉积速率较高。对过去地质年代的研究也证实,在前白垩纪沉积岩中(1亿4千万年以上)深海碳酸盐岩的形成是非常少见的。这一事实对期望碳酸盐岩质量的均匀性有着非常重要的意义,因为浅海碳酸