

基于氯离子含量与组分分析的海砂特征研究

潘哲浩 张建平 沈煌杰

(浙江数智交院科技股份有限公司 杭州 310030)

章永超

(浙江省交通投资集团有限公司 杭州 310014)

[摘要] 出于建设品质工程,规范砂石料市场的需求,对砂的质量要求逐渐严格。为有效分辨海砂与河砂,本文根据规范、文献与相关试验,探讨了海砂与河砂在氯离子含量、化学组成两方面的不同。通过绘制氯离子含量特征曲线、进行组分分析试验,探究了分辨海砂与河砂的方法。试验表明,在延长浸泡时间的条件下,海砂与河砂的氯离子含量存在较大差异。另一方面,组分分析的结果表明,海砂中存在特征性矿物,是与河砂进行分辨的关键性证据。

[关键词] 海砂;氯离子;氯离子含量特征曲线;组分分析

1 引言

砂石料作为中国基础建设行业所需的主要材料之一,一直以来有着非常大的市场需求量。随着砂石料的开采,越来越多的问题开始暴露。第一,逐渐枯竭的河砂资源无法满足日益增加的市场需求;第二,河砂开采时会对开采地的环境造成破坏,影响生态平衡;第三,出于对环境的保护,国家及地方政府开始限制河砂开采,使得优质河砂资源进一步受限。供不应求的市场现象也导致了河砂价格的进一步抬升,提高了工程建设成本。

出于河砂资源的限制,海砂开始逐步进入砂石料市场。作为沿海国家,中国拥有着极其丰富的海砂资源。因此,海砂的使用在一定程度上能缓解河砂的市场需求压力。史美鹏^[1]曾撰文提及位于浙江嵊泗县的上海宝钢马迹山港25万吨级矿石中转码头工程。该工程便是淡化海砂的应用实例之一。即便如此,海砂混凝土的耐久性问题依旧存疑,缺乏足够的理论与试验依据,无法被广泛认可,多数地区仍禁止海砂用于混凝土与砂浆的生产。另一方面,存在一部分不法商贩,将不合格海砂作为河砂,低价倒卖,扰乱河砂市场秩序,致使相关部门出台相关措施,例如2018年8月23日,上海石材

行业协会砂石分会发布《关于加强建筑用砂质量检测的通知》^[2],要求加强氯离子检测力度。为了保证工程质量,对海砂的严格控制与分辨工作变得尤为重要。

目前而言,对海砂与河砂的主要分辨手段来自于氯离子含量的高低,且规范中所用的氯离子检测手段对海砂缺乏足够的敏感性,一旦海砂氯离子得到控制,将无法有效分辨海砂与河砂。另一方面,郭元强^[3]运用不同领域的氯离子检测方法对海砂氯离子含量进行了对比试验,各方法结果相差较大。郭元强认为,国家应针对海砂氯离子含量检测做出统一化的检测方法标准,以方便海砂氯离子指标的评判。

因此,合理的用于分辨海砂、淡化海砂与河砂的检测手段需要被开发。本文中,将从氯离子含量试验与组分分析的角度出发,通过对现有的氯离子检测技术进行改善并运用XRD、EDS技术,提出合理的有效的海砂区分方法。

2 试验方法

2.1 氯离子含量特征曲线试验

本文分别对河砂与海砂进行了氯离子含量特征曲线试验。海砂为舟山海滩砂,河砂为浙江金华龙游出产的河砂。同时,将舟山海滩砂

收稿日期:2020-09-17

作者简介:潘哲浩(1994-),男,助理工程师,目前主要从事材料试验工作。

经过多次浸泡、淘洗、烘干等工序，作为淡化海砂进行试验。

氯离子含量特征曲线试验整体依照 JGJ 52-2006《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》中氯离子含量检测方法要求的步骤进行，并在此基础上进行改进。本试验中，浸泡时长从两小时延长，使其分布在 6~400 小时范围内。同时，区分常温浸泡与水浴加热浸泡。水浴加热浸泡中，将水砂混合后置于 80℃ 恒温水槽中水浴加热一小时，完成后取出，置于室温中静置至要求的浸泡时长。水浴与浸泡过程中，用保鲜膜覆盖杯口，防止水分蒸发，影响试验结果。浸泡完成后，运用自动电位滴定仪取代人工硝酸银滴定法进行氯离子含量检测，记录不同浸泡时间下的氯离子含量，并绘制成氯离子含量特征曲线。

2.2 组分分析试验

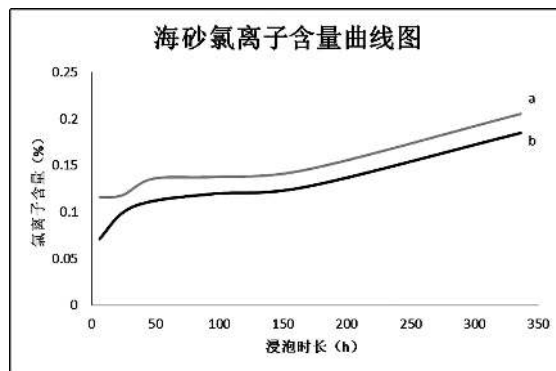
为增加数据结果的准确性，组分分析样品不仅包含了 2.1 中两种砂样，还添加有温岭海底砂与四种河砂。河砂产地分别为江西鄱阳湖、江西樟树、江西南昌新富山和广西钦州。

组分分析通常采用 X 射线衍射法 (XRD) 与能谱仪 (EDS) 进行检测，在进行试验前，应对样品进行处理。通常 XRD 试验所用样品分为粉体样品、块状样品与薄膜样品，分别有着不同的制作要求。砂样为粉体样品，需要干燥后用玛瑙研钵粉碎、磨细，磨细后将粉料均匀洒入样品板，并轻压至足够紧密，压制后表面应光滑平整且不轻易脱落，样品便制作完成。在进行 EDS 试验时，需喷镀导电膜。

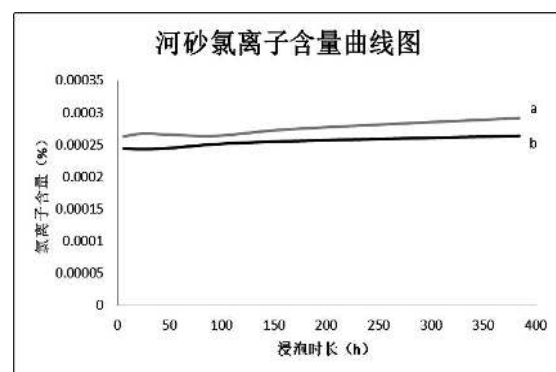
在进行 XRD 试验时，X 射线会以一定的入射角照射样品，当 X 射线照入原子内部时，使晶体中各原子的束缚电子受迫振动并散射出与入射 X 射线频率相同的电磁波，不同的散射波互相干扰形成衍射^[4]。不同角度的衍射波被仪器接收，最终形成 XRD 谱图，通过和标准谱图的对比，可以确定被分析样品的物相。另一方面，在 EDS 试验中，原子在吸收 X 射线后，会激发出特征 X 射线，通过检测该 X 射线的频率与强度，可以对原子进行定性、定量分析。

3 试验结果

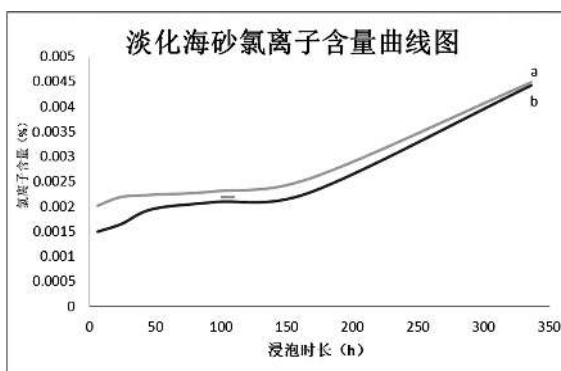
3.1 氯离子含量特征曲线试验结果



(1) 海砂氯离子含量特征曲线图



(2) 河砂氯离子含量特征曲线图



(3) 淡化海砂氯离子含量特征曲线图

a: 水浴加热 1h 后氯离子含量特征曲线

b: 常温浸泡氯离子含量特征曲线

图 1 海砂、河砂与淡化海砂氯离子含量特征曲线图

根据图 1，可以得出以下结果：

(1) 水浴加热

水浴加热对于氯离子含量的影响伴随着整个浸泡阶段，可以发现水浴加热 1 小时后的砂样所得的氯离子含量高于相同浸泡时间下常温

浸泡的砂样的氯离子含量。另一方面,对比同一砂样不同方法下的氯离子含量差值,水浴加热对高氯离子含量的砂样的影响更为明显,差值更大,对河砂与淡化海砂等低氯离子含量的砂样影响有限。

(2) 浸泡时间

由氯离子含量数据可以得出,浸泡时间的增加对该河砂的氯离子含量的影响不大,但对海砂与淡化海砂的氯离子含量结果有较为明显的影响。浸泡 300h 以上的氯离子含量数据是浸泡 6h 的两倍以上。且随着浸泡时间的延长,水浴加热的影响会逐步减小。

(3) 氯离子含量特征曲线

随着浸泡时间的增加,海砂与淡化海砂的氯离子含量呈现先增加后平稳再增加的现象,转折点位于浸泡时长约 50h 与浸泡时长约 150h 处。而河砂的氯离子含量基本没有变化,趋于

平稳。针对海砂的曲线与河砂曲线不同的原因,可以认为是海砂内部与表面的氯离子,存在扩散速率的差异。根据曲线,可将海砂氯离子扩散分为初期、中期与后期三个阶段。在海砂浸泡初期,砂粒表面与近表面的氯离子较为快速的溶解于水中,氯离子含量结果随浸泡时间增加而增加。在海砂浸泡中期,表面与近表面的氯离子已基本溶于水中,砂粒内部的氯离子因砂粒内外浓度差等原因,开始扩散,但并未到达砂粒表面,未能溶解于水中。因此,该阶段表现出氯离子含量平稳的现象。在海砂浸泡后期,砂粒中的氯离子已逐渐到达砂粒表面并被溶于水溶液中,在曲线中表现为浸泡约 150h 后,氯离子含量随浸泡时间增加进一步增大直至内外环境相对平衡。

3.2 组分分析结果

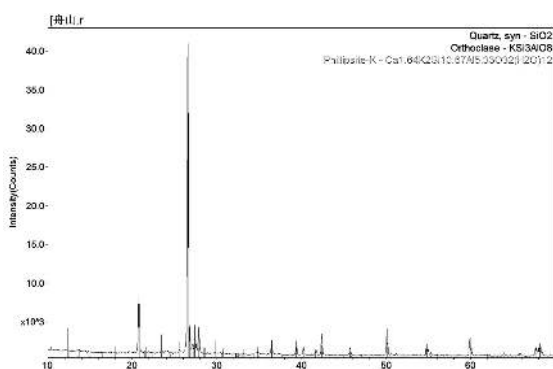


图2 舟山海滩砂组分分析结果

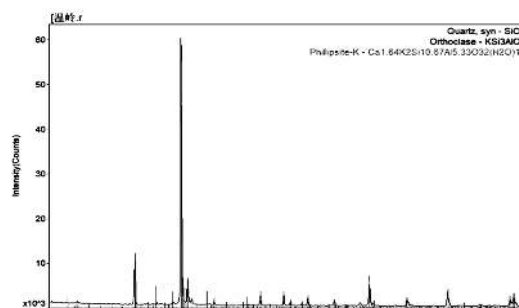


图3 温岭海底砂组分分析结果

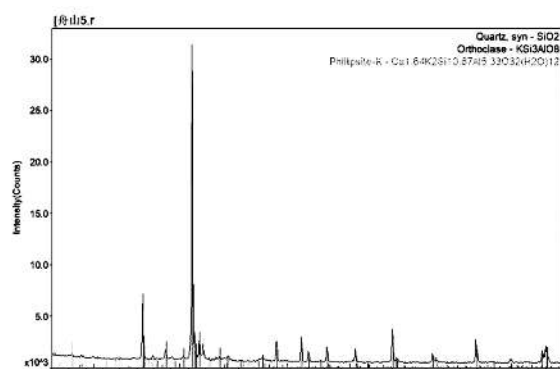


图4 淡化后舟山海滩砂组分分析结果

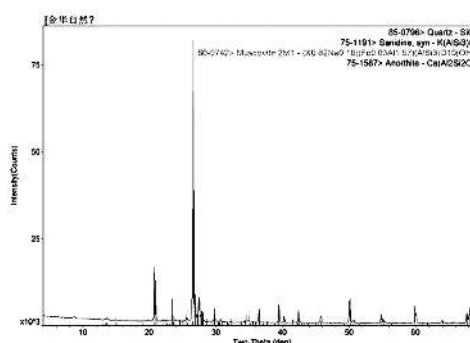


图5 金华龙游河砂组分分析结果

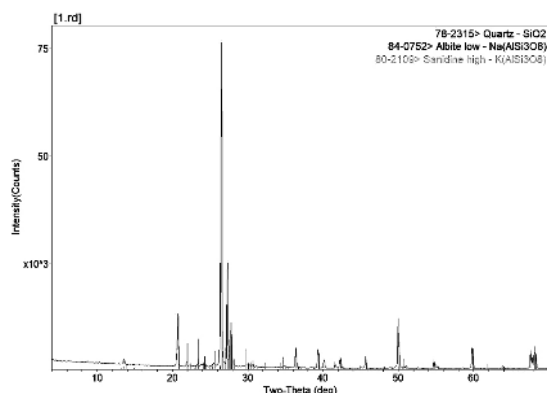


图6 广西钦州河砂组分分析结果

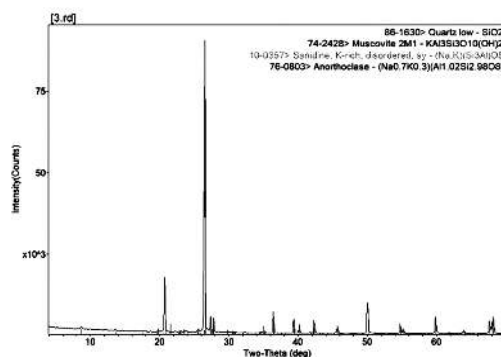


图7 江西南昌新富山河砂组分分析结果

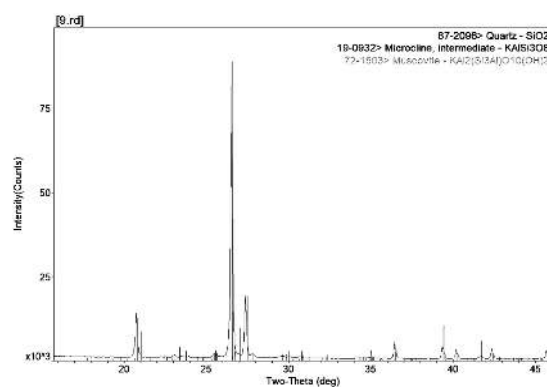


图8 江西樟树河砂组分分析结果

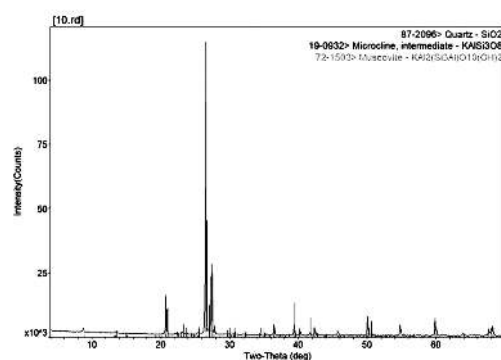


图9 江西鄱阳湖河砂组分分析结果

表1 砂样组分分析结果

编号	样品名称	组分分析结果
1	纯海砂 (舟山海滩)	石英 45.9%，正长石 19.0%，钙十字沸石 35.1%。
2	淡化砂 (舟山海滩)	石英 54.1%，正长石 17.9%，钙十字沸石 27.9%。
3	纯海砂 (温岭)	石英 60.2%，正长石 26.8%，钙十字沸石 13.0%。
4	河砂 (龙游)	石英 58.7%，透长石 24.3%，云母 3.0%，钙长石 14.0%。
5	河砂 (广西钦州)	石英为主要成分，长石为次要成分。
6	河砂 (南昌新富山)	石英占绝对主要成分，极少量长石和云母。
7	河砂 (赣江樟树砂厂)	石英为主要成分，长石少量，含极少量云母。
8	河砂 (鄱阳湖)	石英为主要成分，长石少量，含极少量云母。

由表1可知，海砂与河砂的主要成分均为石英与长石类矿物。从化学稳定性上看，石英是为最为稳定的矿物成分，长石次之。除石英与长石外，河砂中经常含有极少量的云母，而海砂中含有大量的钙十字沸石。云母属于稳定性一般的矿物，且因含量极低，对河砂宏观物理性质的影响不大，而海砂中发现的钙十字沸石，属于稳定性极差的矿物成分，且占据了较大的比重，对海砂化学物理性质有很大影响。

钙十字沸石属于海洋自生矿物^[5]，形成于海洋中，且主要富集在太平洋较为年轻的沉积物中^[6]。经调查，钙十字沸石的形成的主要条件为在合适酸碱度下的富有硅质岩的深海环境^[7]。其中，硅质岩主要指基性玄武岩质火山碎屑。由此可以推断，钙十字沸石的形成条件在淡水河流中无法满足。另一方面，中国为沿海国家，有着广泛的海岸线，与太平洋毗邻，因此，中国沿海的海砂中，或多或少都有钙十字沸石存在。以表1结果为例，舟山海滩砂钙

十字沸石质量比达到了 35%，温岭海底砂则为 13%。对舟山海滩砂进行了淡化处理后，砂样结果中显示钙十字沸石占比为 28%。对比表明，即使是足够细致的淡化，也无法去除海砂中的钙十字沸石成分。因此，钙十字沸石可以作为特征矿物，用以区分海砂与河砂。

4 结论

(1) 水浴加热可以在海砂浸泡初期加速氯离子溶解的速度，提高海砂氯离子含量数据的准确性；

(2) 浸泡时间的延长，可以给予海砂内部的氯离子足够的时间从内部向外部水溶液扩散；

(3) 海砂、淡化海砂的氯离子含量特征曲线，存在先增加、后稳定、再增加的现象，而河砂的氯离子含量特征曲线则相对平稳，可运用氯离子含量特征曲线区分海砂与河砂；

(4) 组分分析的结果表明，钙十字沸石作为海洋自生矿物，且淡化处理无法消除海砂内

的钙十字沸石，因此可以作为特征矿物用于分辨海砂与河砂。

参考文献

- [1] 史美鹏, 卢福海. 淡化海砂在高性能混凝土中的应用研究 [J]. 混凝土, 2004 (04): 63-66.
- [2] 上海石料行业协会砂石分会. 河砂紧缺、海砂流入, 上海要求企业加强氯离子含量检测 [J]. 商品混凝土, 2018 (8): 20.
- [3] 郭元强. 不同参照标准对海砂氯离子含量测试结果的影响 [J]. 新型建筑材料, 2019 (1): 50-52.
- [4] 农业大词典编辑委员会. 农业大词典 [W]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- [5] 朱而勤. 现代海洋自生矿物 [J]. 海洋科技资料, 1981 (04): 46-54.
- [6] 彭汉昌, 刘正坤. 深海沉积物中的钙十字沸石 [J]. 海洋学报, 1992, 14 (6): 68-73.
- [7] 赵其渊, 张建华. 介绍海洋自生矿物钙十字沸石 [J]. 海洋科学, 1979, 3 (1): 34-36.