

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2021.0064

XIAO Ze'an, ZHU Linze, HOU Zhenrong, et al. Study on water/salt phase transition temperature of saline soil containing sodium chloride and sodium sulfate[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2021, 43(4):1121-1129. [肖泽岸, 朱霖泽, 侯振荣, 等. 含 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  双组分盐渍土的水盐相变温度研究[J]. 冰川冻土, 2021, 43(4):1121-1129.]

# 含 NaCl 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 双组分盐渍土的水盐相变温度研究

肖泽岸, 朱霖泽, 侯振荣, 董晓强

(太原理工大学 土木工程学院, 山西 太原 030024)

**摘 要:** 盐渍土相变温度是判断土体中水分冻结与融化、盐分结晶与溶解的重要参数。不同盐分含量相变温度的差异, 给盐渍土在降温过程中的水盐迁移过程及变形规律的模拟带来极大的不确定性。通过降温试验, 研究了降温过程中氯盐和硫酸盐综合作用盐渍土中水盐相变温度的变化情况。结果表明: 全盐量相同时, 盐结晶温度随 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  比例的不同而不同。随 NaCl 的加入, 在  $\text{Na}^+$  同离子效应的影响下,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  更容易结晶, 但土体的冰和芒硝共晶点温度下降, 使得冰含量显著减少, 从而降低了孔隙溶液中固相的产生比例, 起到抑制  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐渍土盐冻胀变形的作用。当土中只含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐时, 随  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增加, 冰和芒硝共晶点的温度先上升而后缓慢下降, 二次相变前冰盐的累积量是导致冰和芒硝共晶点产生这种变化的主要原因。盐渍土三相共晶点温度随 NaCl 含量的增加呈现上升趋势, 这是因为随着 NaCl 的加入, 在发生三相共晶前, 孔隙溶液发生相变的固相含量减少, 从而使孔隙结构对三相共晶点的影响减小。此外, 含有 NaCl 与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  双组分的盐渍土, 水分和盐分可能以单固相、双固相以及三固相状态析出。研究结果可为深入认识盐渍土的相变规律及物理性质提供理论支撑。

**关键词:** 盐渍土; 相变温度; 三元溶液; 盐胀; 冻胀

**中图分类号:** TU448 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2021)04-1121-09

## 0 引言

盐渍土是指易溶盐含量大于 0.3%, 并具有溶陷或盐胀等工程特性的土<sup>[1]</sup>。我国西北寒旱区的盐渍土多为内陆硫酸盐渍土<sup>[2]</sup>, 在剧烈的温差作用下, 土中硫酸盐结晶生成水合盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), 导致土体发生盐胀<sup>[3-4]</sup>, 水分冻结并导致土体发生冻胀<sup>[5-6]</sup>。盐冻胀病害对交通工程造成了极大的危害, 如路基翻浆冒泥, 边坡失稳, 路面开裂等<sup>[7]</sup>。在工程中为了减轻路基中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐胀病害, 往往通过添加 NaCl 来抑制硫酸盐渍土的盐胀, 从而使盐渍土转变为非盐胀性的土。研究表明, 当  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的比值增大到 6 倍以上时, 氯盐对硫酸盐渍土的盐胀抑制作用最为明显<sup>[8-10]</sup>。虽然在实践中采用 NaCl 来抑制硫酸盐渍土的盐胀, 但是在不同配比条件下, 土体孔隙溶液的相变机理尚不清晰。冰水相变温度

(冻结温度)和盐结晶温度分别是判定土体在降温过程中是否存在冻胀和盐胀的重要参数。因此, 研究土体相变温度有利于量化盐渍土在降温过程中的起胀温度, 对准确模拟盐渍土的盐胀冻胀变形具有重要的意义。

与普通冻土在降温过程中只存在冻结温度来判定土体是否发生冰水相变不同, 盐渍土中的相变不仅仅包含冰水相变, 还存在盐分的结晶和溶解, 故水分冻结温度和盐结晶温度是研究盐渍土盐冻胀变形的两个重要参数。此外, 根据水溶液相图<sup>[11]</sup>, 当外界环境温度足够低时, 盐渍土孔隙溶液同时存在着二次相变<sup>[12-13]</sup>, 二次相变同样会引起土体的水盐迁移, 因此研究二次相变温度随含水量和含盐量的变化规律至关重要。国内外学者<sup>[14-19]</sup>对多孔介质的相变温度进行过一系列的研究。高江平

收稿日期: 2020-10-13; 修订日期: 2020-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41801044; 51978438); 山西省应用基础研究计划项目(201901D211003); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0304)资助

作者简介: 肖泽岸, 副教授, 主要从事寒区盐渍土理论与试验研究. E-mail: xzalfx@163.com

等<sup>[20]</sup>通过分析含NaCl硫酸盐渍土的盐胀过程,讨论了盐渍土的起胀温度及剧烈盐胀温度区间。邴慧等<sup>[21]</sup>通过对不同含水量和含盐量土体进行盐渍土冻结温度试验,得到土体的冻结温度随含盐量的增加而下降,且随含水量的增大而上升。万旭升等<sup>[22]</sup>研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和硫酸盐渍土的冻结温度,发现相同浓度的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 盐渍土的冻结温度均低于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的冻结温度,在相同外界温度条件下,盐晶体在土体中更容易析出。张立新等<sup>[12]</sup>研究了含NaCl盐渍土的二次相变过程,确立了二次相变温度与含水量和初始浓度之间的对应关系。李星星等<sup>[23]</sup>构建了 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 二元体系在降温过程中的体积变化率计算方法,较好地预测了 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系在平衡态转化过程中的盐胀和冻胀量。肖泽岸等<sup>[24]</sup>研究了不同类型盐渍土孔隙溶液在降温过程中的相变规律,发现在较高含盐量的情况下,硫酸盐渍土和碳酸盐渍土冻结温度点实际上是土体二次相变点的温度。尽管在孔隙溶液相变方面已存在较多的研究。但是在多元离子综合作用下,孔隙溶液的相变温度如何发生变化还不甚明晰。而实际情况中盐渍土通常含有多种离子,为研究方便,往往仅研究盐渍土中的优势离子的相变规律,但优势离子组成的孔隙溶液依然是多元溶液<sup>[25]</sup>。因此,研究多元溶液在降温过程中的相变温度对深入认识盐渍土的相变规律及物理性质具有重要意义。

为了明确多元孔隙溶液降温过程中的相变规律,同时得出氯离子对硫酸盐渍土在降温过程中盐胀的抑制机理,选用两种盐分( $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )作为研究对象。通过在不同全盐量条件下,不断变换 $\text{NaCl}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的质量比来进一步分析三元孔隙溶液在降温过程中的相变温度变化。研究结果不仅可以为准确模拟土体在降温过程中的变形发展规

律提供参考,同时还可以为改造和利用盐渍化冻土提供理论支撑。

## 1 试验方法

### 1.1 试样制备

试验所用土样选自大同盆地的重塑黄土。试验前先将黄土脱盐,具体过程为用去离子水浸泡、搅拌、排干,在脱盐过程中用电导率笔测试土壤浸提液的电导率,直到电导率不再变化,认为土中盐分已经清洗干净。将脱盐后的土晒干、碾压并过0.5 mm筛进行筛分,得到不含盐的素土,土样的颗粒级配曲线如图1所示。为比较起见,配置全盐量不同的8组试样,试样的全盐量分别为0、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%。试样是通过素土掺加不同比例的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}$ 溶液配置而成(表1)。方法为先将所添加的盐分溶解在去离子水中,然后再将溶液与素土混合,来配成具有不同含盐量(盐质量/干土质量),同一含水量20%(水质量/干土质量)的盐渍土。将配置好的盐渍土用密封袋密封并在恒温箱放置12 h,以便盐分和水在土样中均匀分布。

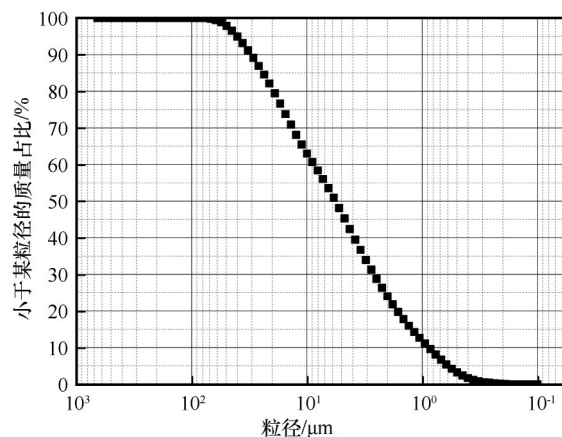


图1 土样的颗粒级配曲线

Fig. 1 Particle size distribution curve of the soil specimen

表1 试验条件

Table 1 The experimental conditions

全盐量	0	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 与NaCl				0:3,1:2,	0:4,1:3,2:2,	0:5,1:4,2:3,	0:6,1:5,2:4,3:3,	0:7,1:6,2:5,3:4,4:3,
质量比		0:1,1:0	0:2,1:1,2:0	2:1,3:0	3:1,4:0	3:2,4:1,5:0	4:2,5:1,6:0	5:2,6:1,7:0

### 1.2 试验仪器与方法

将掺合盐分的盐渍土装入内径为3.5 cm,高为3.8 cm的铁罐内,分层击实土样,土样的干密度为 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。然后盖上带孔铁盖并用防水胶带密

封。每个试样中插入一个高精度温度探头(精度 $\pm 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$ )来实时测量土样温度变化,然后用CR300数据采集仪自动采集降温过程中的温度数据。试验用精密高低温恒温槽(型号:TMS8035-

R40, 精度 $\pm 0.01$  °C) 进行控温, 使土与冷媒间进行充分热交换。为保证在初始状态下, 盐渍土中的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 不会析出, 先将试样在 30 °C 恒温一段时间, 然后将高低温恒温槽温度设置为 -30 °C 进行降温, 直到土样温度不再变化时, 试验结束。通过绘制土体温度随时间变化曲线, 来确定同一含水量和不同含盐量条件下盐渍土在降温过程中的相变点变化规律。

## 2 结果与分析

在温度下降过程中, 土体的降温速率  $dT/dt$  可以用下式来表达。

$$\frac{dT}{dt} = -a(T - T_s) \quad (1)$$

式中:  $t$  为时间;  $T$  为待测体系的温度;  $T_s$  为环境温度;  $a$  为与物体的质量、比热、比表面积的大小等相关的常数。如果土体在降温过程中没有相变发生, 则得出来的温度-时间曲线是连续的。而如果土体在降温过程中孔隙溶液发生了相变, 如水分冻结或者盐分结晶, 则相变潜热的释放会显著改变土体的降温速率  $dT/dt$ , 因而会在  $T-t$  曲线上出现温度突变。温度突变部分说明了孔隙溶液从液态到固态的转变, 相变潜热补偿了体系向环境所散失的热量, 故根据这种温度突变就可确定出土体发生的相变温度。

### 2.1 不同温度条件下的相变

三元溶液是一种溶剂(水)和两种盐(NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的体系, 其固相析出的温度可能是单固相析出, 也可能是双固相和三固相状态析出。从降温曲线中虽然可得出温度的突变是由相转变而引起, 但不能分析固相的组成。确定固相的组成需依据三元 NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的相图来分析每一次的温度突变所代表的物理意义。图 2 为 NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的多温投影图<sup>[11]</sup>。可以看出, 当饱和溶液只为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液时, 芒硝的最大析出温度为 32.4 °C (B 点), 且芒硝与冰的共晶温度为 -1.25 °C (A 点); 当饱和溶液仅为 NaCl 溶液时, 水石盐与冰的共晶温度为 -21.2 °C (E 点)。随着 NaCl 含量的增加(A→E), 芒硝的析出温度下降, 说明 NaCl 会降低 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的溶解度。同时注意到, 芒硝和冰的析出温度也随 NaCl 含量的增加而逐渐降低, 这是由于 NaCl 的加入降低了冰晶生成的温度, 故可判定此温度变化为芒硝和冰双固相析出的温度。而当溶液温度低于水石盐和冰的双固相温度之后, 溶液完全冻结, 以三固相状态析出。

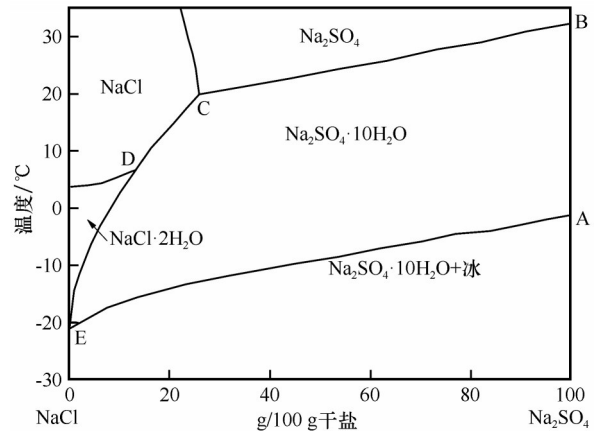


图2 NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的多温投影图<sup>[11]</sup>

Fig. 2 Multi temperature projection of NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system<sup>[11]</sup>

选用全盐量为 7% 的三个不同的 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比的降温曲线作比较。当 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量比为 1:6 时[图 3(a)], 在正温过程 A<sub>1</sub> 点就观测到温度突变, 由于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 占比很高, 故说明 A<sub>1</sub> 点发生了盐晶体(芒硝)析出。伴随着盐分的析出, 剩余孔隙溶液和芒硝保持着相平衡, 也就是说剩余孔隙溶液为饱和的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。随着温度继续下降(A<sub>1</sub>→B<sub>1</sub>), 在 B<sub>1</sub> 点发生温度突变, 这是因为温度的下降使得水相变成冰, 而冰的产生会使处于饱和状态的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液达到过饱和, 从而使芒硝在 B<sub>1</sub> 点也同时大量结晶, 故 B<sub>1</sub> 点的温度突变是冰和芒硝共同结晶的过程。当温度低于 B<sub>1</sub> 点时, 平衡固相为冰和芒硝。因为在土体中 NaCl 含量较小, 故伴随着冰和芒硝的析出, 剩余孔隙溶液的 NaCl 浓度增加, 但在降温曲线上并未观测到由水石盐(NaCl·2H<sub>2</sub>O)结晶所带来的温度突变。这是由于此时剩余孔隙溶液中液态水含量很小, 所溶解的 NaCl 也比较少, 虽然可能有水石盐生成, 但水石盐结晶所产生的潜热很小, 温度探头很难检测出在此温度范围所发生的相变。

当 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量比为 3:4 时[图 3(b)], 可以看到降温曲线在正温时依然有突变, 这说明 A<sub>2</sub> 代表的依然是芒硝的析出。在整个(A<sub>2</sub>→B<sub>2</sub>)这段区间, 溶液中的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 一直处于饱和状态; 伴随着 B<sub>2</sub> 点冰晶的产生, 剩余溶液中 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 此时达到过饱和, 并析出盐晶体, 故 B<sub>2</sub> 代表的是芒硝和冰晶共同产生的过程。而此时, 随着冰晶的产生和芒硝的结晶, 剩余孔隙溶液中 NaCl 的浓度逐渐增大, 在 C<sub>2</sub> 点以水石盐的形式析出, 此时水石盐的析出, 减少了剩余溶液的液态水含量, 从而使饱和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液达



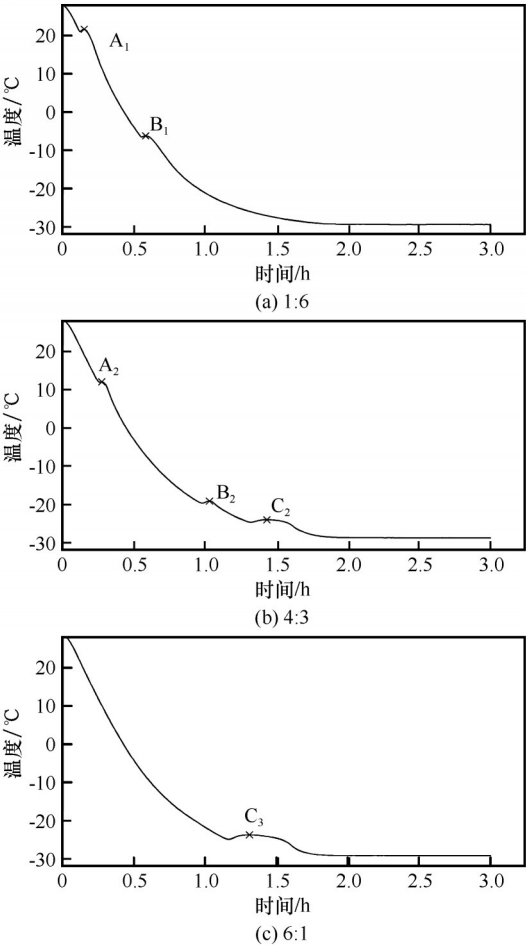


图3 不同NaCl与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>质量比例下的温度突变  
Fig. 3 Temperature mutation under different sodium chloride and sodium sulfate mass ratios

到过饱和并同时析出。而且由于孔隙溶液溶解的NaCl含量的减少,会使冰在这一温度产生,故C<sub>2</sub>点代表的是水、芒硝和水石盐三相共同析出的物理过程。

当NaCl与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>质量比为6:1时[图3(c)],降温过程中所产生的突变就只有C<sub>3</sub>点,结合NaCl的性质,可以判定C<sub>3</sub>点存在着水石盐和冰晶共同相变,由于冰晶的产生,还会引起剩余孔隙溶液中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的提高,所以可以判定C<sub>3</sub>点代表着水、芒硝和水石盐三相结晶的过程。鉴于此点代表的是三相结晶点,而水、芒硝和水石盐在结晶时都会有潜热的释放,故C<sub>3</sub>温度突变的持续时间较C<sub>2</sub>更长。

2.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶温度变化

基于2.1节的分析,可以得出在不同比例条件下的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶温度如图4所示:AB线代表着在全盐量为7%条件下,NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在不同质量比条

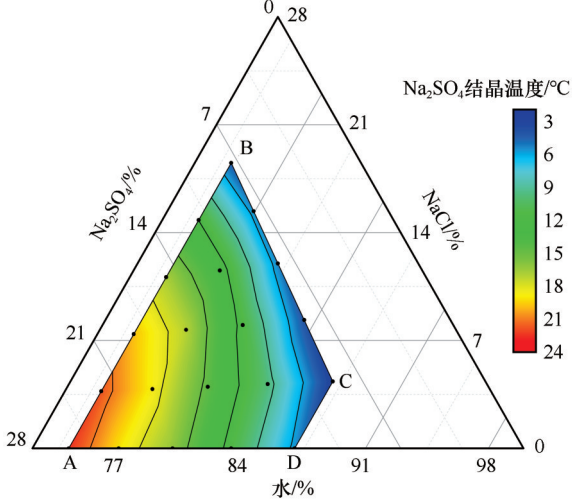


图4 盐渍土中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶温度  
Fig. 4 Crystallization temperature of mirabilite in saline soil

件下的盐结晶温度,其中A点代表不含NaCl时Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>盐渍土的盐结晶温度。B点代表着NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>质量比为5:2条件下的盐结晶温度。从A到D,溶液中水的百分含量逐渐增大,即溶液的全盐量在逐渐降低。BC线代表着Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量相同,而NaCl含量不同的情形,其中C点代表着全盐量为3%、NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>质量比为1:2情形下的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶温度。可以看出,在相同含盐量的条件下,盐结晶温度随NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的比例的不同而不同。在相同Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量条件下,NaCl的加入使得Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶温度下降,这是因为在Na<sup>+</sup>的同离子效应的作用下,NaCl的加入使得Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的溶解度降低。

2.3 冻结温度的变化规律

这里所分析的冻结温度是只以冰为平衡固相时的冻结温度(图5)。这种情况下,在水冻结成冰前,并未观察到芒硝的析出。其中C点代表既不含NaCl又不含Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的素土的冻结温度。而CD线代表着不含NaCl,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度逐渐增加的情形,可见随着Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量的增加,土体的冻结温度下降,但降低幅度不大。CB线代表着不含Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,且NaCl浓度逐渐增加的情形,随着NaCl含量的增加,土体的冻结温度逐渐下降且降幅十分明显,可达-19℃,可见NaCl对土体冻结温度的影响十分显著。由于Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaCl性质的差异性,在相同含盐量条件下,NaCl盐渍土比Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>盐渍土的冻结温度更低。

2.4 冰和芒硝共晶点的温度变化规律

当土体孔隙溶液含Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度较高时,在冰析出之前,就会有芒硝析出,当芒硝析出之后,芒硝和

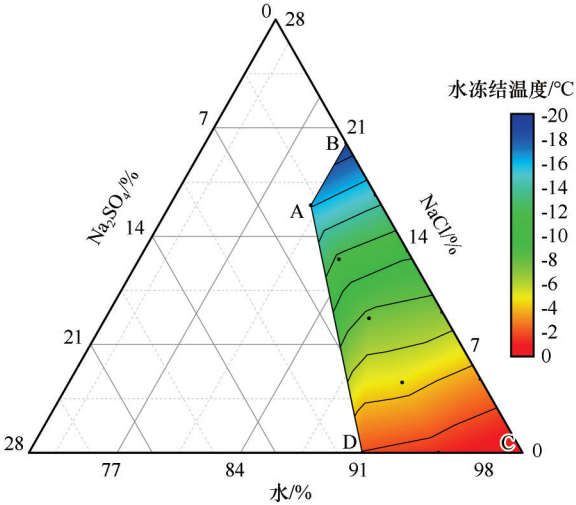


图5 盐渍土中水冻结温度  
Fig. 5 Freezing temperature of water in saline soil

孔隙溶液在某一温度下处于相平衡,故此时孔隙溶液中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度达到了饱和浓度。在某一负温条件下发生冻结时,冰的产生使得剩余溶液浓度升高,在冰晶体析出的同时芒硝也析出,故此时的平衡固相为冰和芒硝。基于以上分析,得出冰和芒硝共晶点温度的变化规律如图6所示。当盐渍土中不含NaCl、只有Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时,随Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的增加(D→A),冰和芒硝共晶点的温度先上升而后缓慢下降。这是因为在此相变之前,冰晶和盐晶的累积,使得剩余孔隙溶液的相变只能发生在较小孔隙中,即该相变温度受孔隙直径的影响非常显著。在全盐量相同的条件下(AB),NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>比例的不同使得冰和芒硝共晶点的温度产生差异。随NaCl浓度

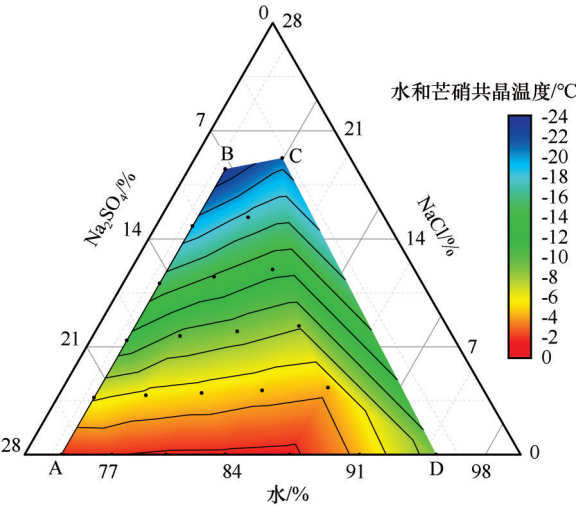


图6 盐渍土中水和芒硝共晶温度  
Fig. 6 Eutectic temperature of water and mirabilite in saline soil

的增加(A→B),冰和芒硝共晶点的温度下降,在其他全盐量条件下,也可以得到类似的结论。

2.5 冰、芒硝和水石盐共晶点的温度变化规律

在全盐量较高的条件下,随着NaCl含量的升高(A→B),土体在-23℃之下出现了温度突变。由于在此温度突变之前,发生了芒硝在正温结晶析出以及在负温条件下芒硝和冰共同结晶两个过程,故结合相图可以判定此时的温度突变是冰、芒硝和水石盐共同结晶的过程。这是因为当芒硝和冰共同结晶后,液态水含量减少,从而导致NaCl的含量逐渐升高,并在-23℃以下,NaCl的浓度达到饱和并析出水石盐晶体。水石盐的析出,降低了剩余孔隙溶液的浓度,导致冰晶和芒硝在此温度下继续析出。根据试验结果,统计冰、芒硝和水石盐共晶点的温度变化规律如图7所示。可见,在同一含盐量条件下,NaCl含量越高,冰、芒硝和水石盐共晶点的温度越高。虽然NaCl的加入使得Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>更容易结晶,但土体的冰和芒硝共晶点温度下降,使得冰含量显著减少,从而降低了孔隙溶液中固相的产生比例,冰和芒硝在三相共晶发生之前,所累积的量减少,导致了此时三相共晶点随NaCl含量的增加呈现增大的趋势。同时也可看到,在相同Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量的条件下(C→B),随NaCl含量的增多,三相共晶点的温度呈上升趋势。

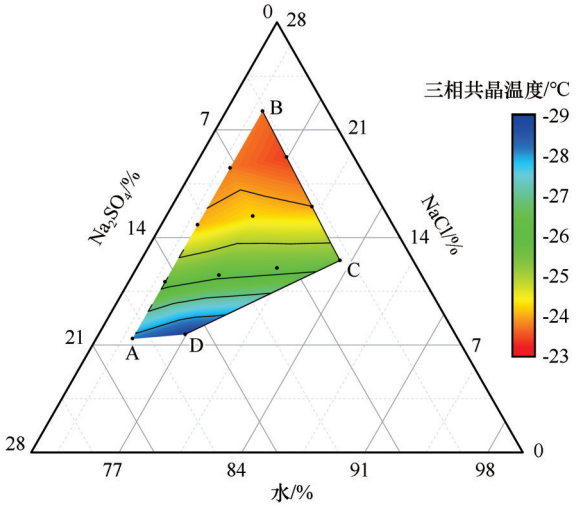


图7 盐渍土中水、芒硝和水石盐三相共晶温度  
Fig. 7 Eutectic temperature of water, mirabilite, and hydrohalite in saline soil

3 讨论

区别于二元溶液,三元溶液的相变更加复杂,其通过三角形坐标来反映组分的组成关系,添加一

条与三角形坐标平面垂直的温度轴反映相变温度<sup>[26]</sup>。在三元水盐体系中,平衡固相为冰、水石盐、芒硝。各组分在不同的浓度和温度条件下,可能以单固相、双固相以及三固相状态析出。冰晶的产生对应着土体的冻胀,盐晶体的析出对应着土体发生盐胀变形,盐胀和冻胀相互耦合,对模拟盐渍土在降温过程中的产生机理带来极大的不确定性。此外,普通不含盐冻土在降温过程中仅需确定一个冻结温度,而含有单组份的盐渍土则需要确定三个指标(冻结温度、盐结晶温度以及二次相变点温度)。对于含有双组份的盐渍土则需要确定七个指标(冻结温度、A盐结晶温度、B盐结晶温度、冰与A盐双固相析出温度、冰与B盐双固相析出温度、A盐与B盐双固相析出温度以及三固相析出温度),这七个相变温度的变化均会影响盐渍土的液态水含量的变化,影响盐渍土在降温过程中的水盐迁移过程及变形规律。现有的数值模拟因未定义所有相变温度<sup>[27-28]</sup>,故仅在较小温度或者浓度范围内适用,模型存在一定的局限性。同时,对盐渍土的相变温度认识不足,在模拟过程中很难厘清各个温度阶段的盐胀和冻胀变形。因此,多组分孔隙溶液的相变温度对寒区盐渍土水盐迁移模拟的准确性有具有重要的作用。

土体孔隙溶液中的相变不仅仅受各组分的组成关系的影响,同时还与土体的孔隙结构密切相关<sup>[29-30]</sup>。郇慧等<sup>[21]</sup>曾通过试验得出随含水量的减少,土体的冻结温度呈现下降趋势。从热力学平衡角度来看,土体中水分更容易存在于小孔隙中,受孔隙尺寸的影响,土体孔隙溶液的冻结温度和自由溶液的冻结温度有所偏差<sup>[31]</sup>。而盐分相变也是同样的道理,小孔隙中的盐分结晶需要更高的浓度<sup>[32]</sup>。因此随着冰盐结晶量的累积,大孔隙被逐渐填满,小孔隙中相变更加困难。这也是土体中存在未冻水的原因。孔隙尺寸影响着土体孔隙溶液的相变温度,故孔径分布决定了土体在不同降温过程中冰晶和盐晶体的析出量,冰盐的累积不仅仅影响着土体的物理力学参数(渗透系数、导热系数、强度),而且影响着水盐迁移的驱动力。

根据氯离子和硫酸根离子比值的不同,盐渍土可分为氯盐渍土(>2)、亚氯盐渍土(>1~2)、亚硫酸盐渍土(>0.3~1)以及硫酸盐渍土( $\leq 0.3$ )。图8为不同孔隙溶液浓度条件下四种类型的盐渍土的划分情况。结合试验结果进行分析,硫酸盐渍土和亚硫

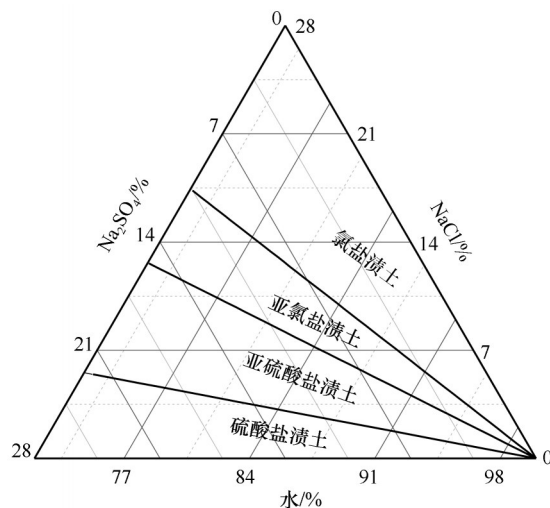


图8 盐渍土分类

Fig. 8 Classification of saline soil

酸盐渍土在较高含盐量的条件下都会有盐晶体析出,而氯盐渍土和亚氯盐渍土则在正温条件下很少有盐结晶析出。当在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入 $\text{NaCl}$ 时, $\text{Na}^+$ 的同离子效应,使得 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的溶解度降低,即 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 在同一温度条件下更容易析出,也就是说掺入 $\text{NaCl}$ 是有利于盐渍土发生盐胀的。不加 $\text{NaCl}$ 时,冰和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 共同结晶的温度相对较高;而随着 $\text{NaCl}$ 的加入,冰和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 共同结晶的温度却显著下降。这是因为氯离子降低了土体的冰结晶温度,从而使得在同一负温条件下,土体更加难以冻结,冰含量的减少,使得土体的冻胀变形显著减小,起到了抑制冻胀的作用。另外,以固体颗粒存在的 $\text{NaCl}$ 对土颗粒具有一定的粘固性,从而使得土体抵抗膨胀压力的能力增强,故能够很好的抑制盐胀<sup>[33]</sup>。但同时需要注意到, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的加入,对水+芒硝+水石盐三相结晶点的影响不大。如果外界环境温度低于三相点时,伴随着冰+芒硝+水石盐的共同析出,在同样含水量条件下,盐渍土所产生的盐冻胀变形会更大。因此,为了减弱盐渍土的冻胀变形,需要保证盐渍土中存在一个合理的 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的比例,此外,为了避免外界环境温度低于土体的三相点温度,同时还需要考虑所掺加的盐分的种类。

#### 4 结论

本文结合溶液相图理论分析了氯盐和硫酸盐综合作用下盐渍土的水盐相变温度,阐明了盐渍土在降温过程中温度突变所代表的物理意义,并得到以下结论:

(1)随 $\text{NaCl}$ 的加入,在 $\text{Na}^+$ 的同离子效应的影响



下, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的盐结晶温度下降, 同时水分的冻结温度也呈现下降趋势。这表明 NaCl 虽然会促进 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的析出, 但是也使得水分更加难以冻结。冰晶和盐晶体的析出量减少, 是 NaCl 抑制 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐渍土发生盐冻胀变形的的主要原因。

(2) 含有 NaCl 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 双组分的盐渍土, 平衡固相为冰、水石盐、芒硝。各组分在不同的浓度和温度条件下, 可能以单固相、双固相以及三固相状态析出。不论以何种固相析出, 均会影响盐渍土的液态水含量的变化, 故模拟多元离子综合作用下盐渍土在降温过程中的水盐迁移过程及变形规律更为复杂。

(3) 区别于一般溶液在降温过程中的相变, 土体孔隙溶液的相变受孔隙结构的影响而呈现出不同的性质, 冰晶和盐晶的累积都会使土体后续相变温度有一定程度的下降。

## 参考文献(References):

- [1] Code for investigation of geotechnical engineering: GB 50021—2001 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009. [岩土工程勘察规范: GB 50021—2001[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.]
- [2] Wang Zunqin, Zhu Shouquan, Yu Renpei, et al. Saline soil in China[M]. Beijing: Science Press, 1993. [王遵亲, 祝寿泉, 俞仁培, 等. 中国盐渍土[M]. 北京: 科学出版社, 1993.]
- [3] Yang Baocun. Study on salt frost heave deformation characteristics of saline soils subgrade in southern Xinjiang[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008. [杨保存. 南疆盐渍土路基盐-冻胀变形特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.]
- [4] Yang Xiaohua, Zhang Shasha, Xie Yongli, et al. Freezing-thawing cycles and salt expansion test of crude coarse grain clay salty soil[J]. China Journal of Highway and Transport, 2009, 22(4): 28-32. [杨晓华, 张莎莎, 谢永利, 等. 天然粗颗粒盐渍土多次冻融循环盐胀试验[J]. 中国公路学报, 2009, 22(4): 28-32.]
- [5] Qiu Guoqing, Chamberlain E, Iskandar I. Ion and moisture migration and frost heave in freezing Morin clay[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1986, 8(1): 1-14. [邱国庆, 张伯伦 E, 伊斯坎达 I. 莫利粘土冻结过程中的离子迁移、水分迁移和冻胀[J]. 冰川冻土, 1986, 8(1): 1-14.]
- [6] Zhang Yunhai, Zhang Yuanfang, Liu Kai, et al. Natural saline soil salt-frost heave cold end step continuous cooling and experimental study on water and salt migration[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(31): 265-269. [张运海, 张远芳, 刘凯, 等. 天然盐渍土冷端阶梯式持续降温盐-冻胀及水盐迁移试验研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(31): 265-269.]
- [7] Chen Xiaobai, Liu Jiankun, Liu Hongxu, et al. Frost action of soil and foundation engineering[M]. Beijing: Science Press, 2006. [陈肖柏, 刘建坤, 刘鸿绪, 等. 土的冻结作用与地基[M]. 北京: 科学出版社, 2006.]
- [8] Ding Yongqin, Chen Xiaobai. An application limit for reducing heave of sulphate saline soil by mixing sodium chloride[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1992, 14(2): 107-114. [丁永勤, 陈肖柏. 掺和氯化钠治理硫酸盐渍土膨胀的应用范围[J]. 冰川冻土, 1992, 14(2): 107-114.]
- [9] Gao Minhuan, Li Bin, Jin Yingchun. Experimental researches on expansion behaviors of saline soil with NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1997, 19(4): 346-353. [高民欢, 李斌, 金应春. 含氯盐和硫酸盐类盐渍土膨胀特性的研究[J]. 冰川冻土, 1997, 19(4): 346-353.]
- [10] Yang Liying, Li Bin. Study on the influence of Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the engineering behaviours of sulphate salty soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1997, 19(1): 84-89. [杨丽英, 李斌. 氯与硫酸根比值对硫酸盐渍土工程性质影响的研究[J]. 冰川冻土, 1997, 19(1): 84-89.]
- [11] Liang Baomin. Phase diagram and its application of water salt system[M]. Beijing: Light Industry Press, 1986. [梁保民. 水盐体系相图原理及运用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.]
- [12] Zhang Lixin, Xu Xuezu, Tao Zhaoxiang, et al. The quadratic phase change analysis in frozen soil which containing sodium chloride salt[J]. Progress in Natural Sciences, 1993, 3(1): 48-52. [张立新, 徐学组, 陶兆祥, 等. 含氯化钠盐冻土中溶液的二次相变分析[J]. 自然科学进展, 1993, 3(1): 48-52.]
- [13] Xiao Z A, Lai Y M, You Z M, et al. The phase change process and properties of saline soil during cooling[J]. Arabian Journal for Science & Engineering, 2017, 42(9): 3923-3932.
- [14] Kozłowski T. A simple method of obtaining the soil freezing point depression, the unfrozen water content and the pore size distribution curves from the DSC peak maximum temperature[J]. Cold Regions Science and Technology, 2016, 122: 18-25.
- [15] Steiger M, Asmussen S. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and the generation of stress[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(17): 4291-4306.
- [16] Meng Xiangchuan, Zhou Jiazuo, Wei Changfu, et al. Effects of salinity on soil freezing temperature and unfrozen water content[J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, 41(3): 952-960. [孟祥传, 周家作, 韦昌富, 等. 盐分对土的冻结温度及未冻水含量的影响研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(3): 952-960.]
- [17] Scherer G W. Crystallization in pores[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1347-1358.
- [18] Loch J P G. Thermodynamic equilibrium between ice and water in porous media[J]. Soil Science Society of America Journal, 1978, 126(2): 77-80.
- [19] Koniorczyk M. Modelling the phase change of salt dissolved in pore water: equilibrium and non-equilibrium approach[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1119-1128.
- [20] Gao Jiangping, Li Fang. Analysing the salty heaving process of the sulphate salty soil which containing the NaCl salt[J]. Journal of Xi'an Highway University, 1997, 17(4): 19-24. [高江平, 李芳. 含氯化钠硫酸盐渍土盐胀过程分析[J]. 西安公路交通大学学报, 1997, 17(4): 19-24.]
- [21] Bing Hui, Ma Wei. Experimental study on freezing point saline soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2011, 33(5): 1106-1113. [邴慧, 马巍. 盐渍土冻结温度的试验研究[J]. 冰川冻土, 2011, 33(5): 1106-1113.]
- [22] Wan Xusheng, Lai Yuanming. Experimental study on freezing temperature and salt crystal precipitation of sodium sulphate solution and sodium sulphate saline soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(11): 2090-2096. [万旭

- 升, 赖远明. 硫酸钠溶液和硫酸钠盐渍土的冻结温度及盐晶析出试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(11): 2090-2096. ]
- [23] Li Xingxing, Wang Sijing, Xiao Ruihua, et al. Saline expansion and frost heave of sodium sulfate solution during cooling crystallization process[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(11): 2069-2077. [李星星, 王思敬, 肖锐铨, 等. 硫酸钠溶液在降温结晶过程中的盐胀与冻胀[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(11): 2069-2077. ]
- [24] Xiao Ze'an, Hou Zhenrong, Dong Xiaoqiang. Phase transition of pore solution in saline soil during cooling process[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(6): 1174-1180. [肖泽岸, 侯振荣, 董晓强. 降温过程中含盐土孔隙溶液相变规律研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(6): 1174-1180. ]
- [25] Wan X S, Lai Y M, Wang C. Experimental study on the freezing temperatures of saline silty soils[J]. Permafrost and Periglacial Processes, 2015, 26(2): 175-187.
- [26] Su Yuguang, Lü Bingling, Wang Xiangrong. Phase diagram analysis of inorganic chemical production[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1992. [苏裕光, 吕秉玲, 王向荣. 无机化工生产相图分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. ]
- [27] Wu D Y, Lai Y M, Zhang M Y. Thermo-hydro-salt-mechanical coupled model for saturated porous media based on crystallization kinetics [J]. Cold Regions Science & Technology, 2017, 133: 94-107.
- [28] Xiao Ze'an, Lai Yuanming, You Zheming. Water and salt migration and deformation mechanism of sodium chloride soil during unidirectional freezing process[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, 39(11): 1992-2001. [肖泽岸, 赖远明, 尤哲敏. 单向冻结过程中NaCl盐渍土水盐运移及变形机理研究[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(11): 1992-2001. ]
- [29] Jin Zhiliang, Chen Gangquan, Qian Ling, et al. Research on mechanics of salt efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes (I)[J]. Dunhuang Research, 2008(6): 50-53. [靳治良, 陈港泉, 钱玲, 等. 莫高窟壁画盐害作用机理研究(I)[J]. 敦煌研究, 2008(6): 50-53. ]
- [30] Jin Zhiliang, Chen Gangquan, Qian Ling, et al. Research on mechanics of salt efflorescence of wall paintings in the Mogao Grottoes (II)[J]. Dunhuang Research, 2009(3): 100-102. [靳治良, 陈港泉, 钱玲, 等. 莫高窟壁画盐害作用机理研究(II)[J]. 敦煌研究, 2009(3): 100-102. ]
- [31] Coussy O. Poromechanics of freezing materials[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2005, 53(8): 1689-1718.
- [32] Coussy O. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2006, 54(8): 1517-1547.
- [33] Wang Haichun, Jing Hao. The salt heaving mechanism and restrain method of sulphate salty soil[J]. Journal of Qinghai Normal University (Natural Science), 2006, 1(4): 80-85. [王海春, 井浩. 硫酸盐渍土盐胀机理及抑制措施[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2006, 1(4): 80-85. ]

## Study on water/salt phase transition temperature of saline soil containing sodium chloride and sodium sulfate

XIAO Ze'an, ZHU Linze, HOU Zhenrong, DONG Xiaoqiang

(College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Saline soil is widely distributed in cold and arid regions of Northwest China. Detrimental frost heave and salt expansion occur in these areas due to harsh natural conditions, and then cause great damage to the stability of the engineering structures. Salt expansion and frost heave are caused by salt crystallization and ice formation, respectively; then the phase transition temperatures become very important to judge the water freezing-thawing and salt crystallization-dissolution in saline soil. Multiple ions exist in the pore solution of natural saline soil, but the phase transition mechanism of the multi-component pore solution in saline soil is studied less. In order to explore the water and salt phase transition mechanism of multi-component pore solution in the freezing process, remolded loess on Datong basin (in Shanxi Province) was taken as research object, and two kinds of salts (sodium chloride and sodium sulfate) were chosen; by changing the mass ratio of sodium chloride and sodium sulfate under different total salt contents, the phase transition temperatures of ternary pore solution during cooling were investigated. In the cooling tests, the temperature was controlled by cold bath (TMS8035-R40, precision:  $\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Considering the salt solubility, the cold bath was first set to  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  for a specific period of time to maintain the consistent temperature of each soil samples, and then the cold bath was adjusted to  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  for cooling the soil samples. The temperatures of soil samples were measured by high-precision temperature sensor (precision:  $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) at intervals of 10 s, and CR300 was used to collect the measured data for later analysis. If there is no phase change occurs in saline soil during the cooling process, the cooling curve is continuous. And temperature mutation appears on the cooling curve, when phase change occurs. The temperature mutation indi-



cates the phase transition of pore solution (ice formation or salt crystallization), and the latent heat of phase change compensates the heat lost from the system to the environment. By drawing the cooling curves of soil samples, the temperature mutation points are obtained, then the phase transition mechanism are determined based on the phase diagram of aqueous solution. The experimental results showed that the crystallization temperature varies with the mass ratio of sodium chloride and sodium sulfate under the same total salt content. With adding an appropriate amount of sodium chloride, sodium sulfate is easier to crystallize under the common-ion effect of sodium ion. However, the eutectic temperature of ice and mirabilite in soil decreases, reducing the proportion of solid phase in pore solution, thus restrain the salt expansion and frost heave of sulfate saline soil. When only sodium sulfate exists in saline soil, the eutectic temperature of ice and mirabilite first increases, and then decreases slowly with sodium sulfate increasing. The leading cause of this tendency is the accumulation of ice and hydrated salt before the second phase transition stage. The three-phase eutectic temperature of saline soil increases with the increase of sodium chloride content. This is because the solid phase content in pore solution decreases with the addition of sodium chloride before three-phase eutectic point, which makes a less impact of pore structure. In addition, for saline soil containing sodium chloride and sodium sulfate, water and salt may precipitate in single solid phase, double solid phase and three solid phase state. The diversity of phase transition temperature of different salt content brings great uncertainty for modeling the water and salt migration and deformation of saline soil during cooling. The result of this study will further enrich the related theory of saline soil in cold area, and it is helpful for understanding the phase transition mechanism and properties of saline soil in freezing process.

**Key words:** saline soil; phase transition temperature; ternary solution; salt expansion; frost heave

(责任编辑: 温智; 编辑: 武俊杰)