

盐渍土二次相变温度变化规律

肖泽岸, 朱霖泽, 侯振荣, 董晓强

(太原理工大学土木工程学院, 太原 030024)

摘要: 孔隙溶液中水分的冻结与盐分的结晶是盐渍土产生冻胀和盐胀的前提, 确定盐渍土孔隙溶液相变机理有利于清晰认识冻胀和盐胀在盐渍土低温变形中的贡献。为了深入探究降温过程中盐渍土孔隙溶液的相变规律, 该研究通过系列盐渍土的降温试验, 研究了不同含水率和含盐量条件下盐渍土二次相变温度的变化规律, 并基于多孔介质相变理论建立了可以预测盐渍土二次相变温度的理论模型。结果表明: NaCl 盐渍土和 Na₂SO₄ 盐渍土的二次相变温度分别低于 -24 °C 和 -1.25 °C; 初始含水率和含盐量不同, 盐渍土的二次相变温度也不同, 盐渍土二次相变温度与二次相变发生前的液态水含量有关; 第一次相变过程中冰晶或者盐晶体析出降低了土体二次相变发生前的液态水含量, 使得盐渍土二次相变温度随含水率和含盐量不同而发生变化; 盐渍土二次相变温度预测模型充分考虑了盐渍土的相变过程, 较好地揭示了盐渍土二次相变温度的变化机理。该研究不仅对深入认识盐渍土孔隙溶液的相变机理具有重要的理论意义, 而且可对确定盐渍土在降温过程中的盐胀和冻胀贡献提供有效依据。

关键词: 温度; 相变; 含水率; 含盐量; 盐渍土

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.08.008

中图分类号: S15

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-08-0064-08

肖泽岸, 朱霖泽, 侯振荣, 等. 盐渍土二次相变温度变化规律[J]. 农业工程学报, 2022, 38(8): 64-71. doi:

10.11975/j.issn.1002-6819.2022.08.008 <http://www.tcsae.org>

Xiao Ze'an, Zhu Linze, Hou Zhenrong, et al. Temporal variation in eutectic temperature of pore solution in saline soil[J].

Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(8): 64-71. (in Chinese with

English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.08.008 <http://www.tcsae.org>

0 引言

盐渍土在中国的西北寒旱区广泛分布^[1-3]。在恶劣的气候条件下, 土体中的水分和盐分都会发生相变, 不仅会造成土体产生盐胀和冻胀等工程病害^[4-7], 还会引起土体中水盐发生重分布, 造成植物生长环境退化^[3]。盐渍土的相变温度(水分冻结温度、盐分结晶温度)作为判断盐渍土冰水相变和盐分结晶存在的判据, 不仅对盐渍土在不同温度条件下的盐胀和冻胀变形具有重要指示作用, 也可为盐渍土水热盐力多场耦合准确模拟提供重要依据^[8-11]。

当土体不含盐时, 降温过程中仅存在冰水相变, 此时土体的冻结温度仅受含水率的影响, 随着含水率的降低, 土体的冻结温度呈现减小的趋势^[12]。当土体含有盐分时, 盐分使得土体中的孔隙水更加难以冻结, 起到降低冻结温度的作用^[13-14]。土体的冻结温度受含水率和含盐量的双重制约, 且在土颗粒的影响下, 土体孔隙溶液的冻结温度往往比自由溶液的冻结温度偏低。研究者们针对盐渍土的冻结温度进行了大量的理论和试验研究工作, 比较了不同离子对冻结温度影响的差异^[12], 并分析了盐渍土在降温过程中的过冷温度和冻结温度^[15]; 结合

溶液相图分析盐渍土孔隙溶液与自由溶液之间的区别和联系^[16], 也基于多孔介质相关理论导出含盐土冻结温度的计算关系式^[17-18], 考虑离子间的相互影响, 进一步探索了双组分盐渍土的相变规律^[19]。由于盐渍土在降温过程中可能会同时出现盐结晶相变, 故盐渍土在降温过程中的盐结晶规律也引起了学者们的重视。高江平^[20]对含 NaCl 硫酸盐渍土的盐胀过程进行了分析并讨论了盐渍土的起胀温度及剧烈盐胀温度区间。万旭升等^[21]针对 Na₂SO₄ 溶液和盐渍土进行降温试验, 探究了 Na₂SO₄ 溶液和盐渍土中盐分的析出规律。Scherer^[22]研究了盐分在多孔介质中结晶的热力学过程, 并分析了盐分在孔隙中结晶所产生的应力。Espinosa 等^[23]也针对多孔介质中盐分的结晶、水化、溶解过程进行了研究。虽然学者们在盐渍土冻结温度和盐分结晶温度的变化规律方面已经进行了深入的探索, 但是对单组分盐渍土的二次相变温度的变化规律和影响因素的研究却比较匮乏。

根据水溶液相图^[24], 自由溶液的冰盐共晶点的温度与浓度是一个确定的常数, 其仅与盐分种类有关。但张立新等^[25]在研究 NaCl 盐渍土二次相变温度时发现, 土体的二次相变温度与总含水率和初始含盐量有关, Xiao 等^[26]也通过试验得出 NaCl 盐渍土二次相变温度随初始浓度的增加而增加、Na₂SO₄ 盐渍土二次相变温度随浓度的增加呈现先增加后降低的趋势。盐渍土二次相变点的温度与二次相变前的冰和盐结晶量的多少有关。由于溶液在低于二次相变之后, 冰盐同时结晶, 故二次相变的浓度(溶液发生二次相变时的浓度)也就直接决定了溶液在低于

收稿日期: 2022-02-23 修订日期: 2022-04-10

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)

作者简介: 肖泽岸, 博士, 副教授, 研究方向为寒区盐渍土理论与试验。

Email: xiaozean@tyut.edu.cn

二次相变点之后的冰、盐析出比例，从而有利于确定盐渍土在二次相变之后的盐胀和冻胀比例。

为了深入探究盐渍土二次相变温度的变化机理及影响因素，本文通过一系列降温试验，研究不同含水率和不同含盐量条件下的二次相变温度的变化规律。结合多孔介质相变理论分析土体二次相变温度变化机理，分析冰的结晶量和盐结晶量对二次相变温度的影响，并探究过饱和比对二次相变温度的影响。该研究有利于深入理解盐渍土孔隙溶液中的冰水相变及盐结晶机理，对认识盐渍土的盐胀和冻胀具有重要的参考意义。

1 材料与方法

试验以山西大同盆地 (112°50'E, 39°21'N) 的盐渍黄土为研究对象。先将采集的土样进行洗盐处理，再将不含盐素土进行烘干、碾碎、筛分等操作，得到试验用土，此时素土粒度分布如图 1 所示。通过在不含盐素土中添加 NaCl、Na₂SO₄ 来模拟氯盐渍土和硫酸盐渍土。NaCl 溶解度较高且随温度变化很小，而 Na₂SO₄ 溶解度对温度敏感，故 NaCl 和 Na₂SO₄ 盐渍土在第一次相变过程中分别主要发生冰水相变和盐结晶相变。首先将盐分溶解在蒸馏水水，配置不同浓度的 NaCl、Na₂SO₄ 溶液，分别与试验用土进行混合，配置成不同含盐量、不同含水率的盐渍土。盐分结晶和水分冻结是盐渍土产生盐胀和冻胀的主要原因，在考虑盐分的溶解度的条件下，含盐量范围选择 2.5%~7.0%，梯度 0.5%，含水率采用 10%、15%、20%、25%、30%。将混合好的土样密封并在恒温箱静置一段时间，保证土体中盐分和水分分布均匀。再将得到的盐渍土试样分层装入到内径 3.5 cm、高 3.8 cm 的铁罐中，分层击实土样，试样干密度为 1.6 g/cm³，配置两个平行样。加盖并且用防水胶带密封。最后将温度探头从试样罐盖的小孔插入到土体一定深度处，再将试样罐放入到冷浴中进行控温。

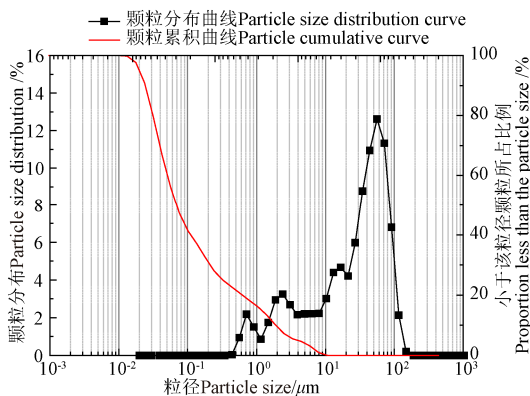


图 1 不含盐素土粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of desalinated soil

试验通过低温循环冷浴 (TMS8035-R40, 浙江托莫斯科科技有限公司) 来进行控温，其量程为-40~60 °C，精度为±0.01 °C。为保证所有试验结果有更好的对比性，本次试验先将土样在 30 °C 恒温 1.5 h，然后调节冷浴温度为-30 °C 并保持 3 h。通过 CR300 数据采集仪来采集土

样温度变化数据，采集间隔为 10 s。试验装置如图 2 所示。

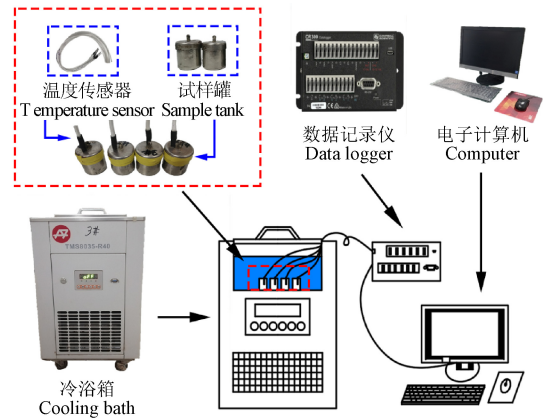


图 2 试验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of test device

2 理论分析

2.1 自由溶液中冰盐共晶点的温度

图 3 为一种典型的盐溶液二元体系相图^[24]，在降温过程中，溶液中会发生两次相变。若溶液初始浓度较低，则溶液在降温过程中首先发生冰水相变 (ABE 区域)，对应的相平衡为冰晶和未冻溶液共存。当溶液初始浓度较高，盐结晶会首先在降温过程中析出 (BDC 区域)，相平衡状态为水合盐与饱和溶液共存。不管溶液初始浓度为多大，溶液均会在降到冰盐共晶点温度 (EBD 线) 时发生第二次相变。在第二次相变过程中，冰水相变和盐结晶相变同时发生 (冰盐共晶)，溶液由液相完全转化为固相。故从溶液相图观点来看，冰盐共晶点的温度为溶液冻结温度最小值，冰盐共晶点的浓度为溶液在负温条件下的最高浓度。冰盐共晶点的温度与浓度仅与盐分种类有关，若溶液中盐分种类确定，冰盐共晶点的温度和浓度是一个确定的常数。

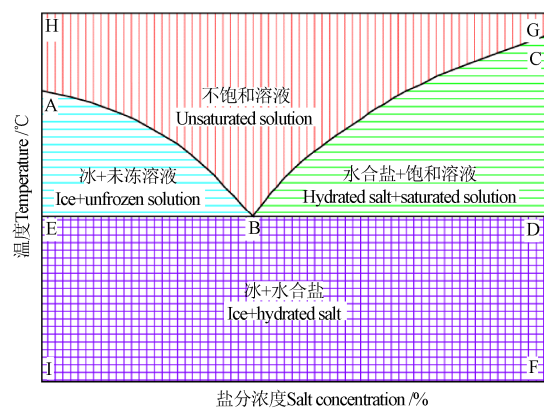


图 3 盐溶液二元体系相图

Fig.3 Phase diagram of binary system of salt solution

2.2 孔隙溶液中冰水之间的热力学平衡

从热力学平衡的观点来看，孔隙溶液中水相转变成冰需要满足

$$\mu_i(p_i, T) \leq \mu_w(p_w, T, a_w) \quad (1)$$

式中 $\mu_i(p_i, T)$ 、 $\mu_w(p_w, T, a_w)$ 分别代表冰和水在温度 T 下的化

学势, J ; p_i 和 p_w 分别为冰和水的压力, Pa; a_w 为水的活度, 反映的是溶液的浓度。选择同样的参考状态, 孔隙溶液中的水和冰的化学势可以表示为

$$\mu_w(p_w, T, a_w) = \mu^\ominus + \int_{p_0}^{p_w} V_w dp - \int_{T_0}^T S_w dT + RT \ln a_w \quad (2)$$

$$\mu_i(p_i, T) = \mu^\ominus + \int_{p_0}^{p_i} V_i dp - \int_{T_0}^T S_i dT \quad (3)$$

式中 μ^\ominus 为参考状态下的水冰的化学势, J ; p_0 为参考压力, Pa; T_0 为纯水的热力学冻结温度, 273.15 K; R 是理想气体常数, $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$; S_w 和 S_i 分别为水和冰的摩尔熵, $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。考虑到在冰水之间的热力学平衡, 可以得出

$$\int_{p_0}^{p_w} V_w dp - \int_{T_0}^T S_w dT + RT \ln a_w = \int_{p_0}^{p_i} V_i dp - \int_{T_0}^T S_i dT \quad (4)$$

即

$$\frac{S_w - S_i}{V_i} (T - T_0) - \frac{RT \ln a_w}{V_i} + (p_i - \frac{V_w}{V_i} p_w) + (\frac{V_w}{V_i} - 1) p_0 = 0 \quad (5)$$

忽略冰水相变所造成体积的改变, 即 $V_w = V_i$, 且记

$\Delta S_m = \frac{S_w - S_i}{V_i}$, 则可以得出

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{RT_0 \ln a_w}{k \Delta S_m V_i} - \frac{(p_i - p_w)}{k \Delta S_m} \quad (6)$$

记 $k = 1 - \frac{R \ln a_w}{k \Delta S_m V_i}$, ΔT 为孔隙溶液中水的冻结温度降

低值, K。式 (6) 说明土体孔隙溶液中水分的冻结温度由两项组成, 右边第一项代表浓度对冻结温度的影响, 右边第二项代表冰水压力差对冻结温度的影响。在毛细孔中, 冰和水之间的压力差可以根据 Young-Laplace 方程^[18]来描述。

$$p_i - p_w = \frac{2\gamma_{il} \cos \theta}{r} \quad (7)$$

式中 γ_{il} 为冰和溶液之间的表面能, J/m^2 ; r 为多孔介质的孔隙半径, m; θ 为接触角, ($^\circ$)。则进一步可以得到

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{RT \ln a_w}{k \Delta S_m V_i} - \frac{2\gamma_{il} \cos \theta}{kr \Delta S_m} \quad (8)$$

若溶液为稀溶液, 则 $a_w \approx 1$, $k = 1$ 。土体的冻结温度可以简化为^[18]

$$\Delta T = \frac{RT_0 \ln a_w}{\Delta S_m V_i} - \frac{2\gamma_{il} \cos \theta}{r \Delta S_m} \quad (9)$$

由于溶液中水分的活度反映的是溶液的非理想特性, 可以使用 Pitzer 模型^[27]、Lin-Lee 模型^[28-29]、Khoshkbarchi-Vera 模型^[30-31]等计算。若不考虑溶液的非理想特性, 则溶液中水分的活度可简化为溶液中水的摩尔分数。溶液中溶质的浓度 C_s (盐: 水, 质量分数) 与水的摩尔分数存在以下换算关系:

$$C_s = \frac{(1 - x_w) M_s}{x_w M_w} \quad (10)$$

式中 x_w 为溶液中水的摩尔分数, M_s 、 M_w 分别为溶液中溶质和水的相对分子质量。当土体孔隙溶液浓度一定时,

孔隙半径越小, 土体孔隙溶液冻结温度越低^[31]。在土体中不含盐时, $a_w = 1$ 。此时土体的冻结温度简化为

$$\Delta T = -\frac{2\gamma_{il} \cos \theta}{r \Delta S_m} \quad (11)$$

土体孔隙溶液中的水分优先存在于小孔隙中, 当小孔隙被溶液填满时, 大孔隙才开始充满溶液, 孔径对冻结温度的影响主要通过含水率的影响来体现。邢慧等^[12]通过试验得出, 土体的含水率越小, 土体的冻结温度越低。根据不同含水率条件下的冻结温度试验, 可以发现土体中水分冻结温度随含水率 w 的变化关系如下:

$$\Delta T = -66.431e^{-52.174w} \quad (12)$$

此外, Anderson 等^[32-33]也通过指数模型、反函数模型来建立含水率与冻结温度之间的关系, 联立式 (11) 和 (12), 可以进一步得到最大被填充孔径与含水率之间的关系, 如图 4 所示。可以看出, 含水率越高, 土体大孔隙中赋存液态水越多, 含水率越低, 液态水则主要积聚在小孔隙中。大孔隙对冻结温度的影响很小, 而小孔隙却对冻结温度有明显的影

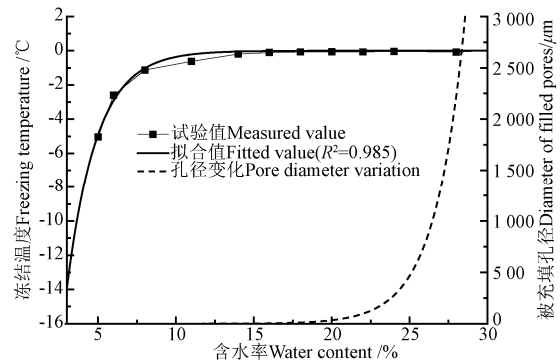


图 4 土体冻结温度随含水率的变化

Fig.4 Variation of soil freezing temperature with water content

2.3 孔隙溶液的二次相变温度变化及影响因素

由于盐渍土孔隙溶液中二次相变主要为冰和盐的共同相变, 故冰盐共晶点的温度变化规律依然可以用式 (8) 来计算得出, 不同之处在于: 孔隙溶液中的浓度为溶液冰盐共晶点的浓度, 含水率为冰盐共晶点时的液态水含量。从式 (8) 可以看出, 孔隙溶液的二次相变温度不仅受二次相变点的浓度影响, 同时也与二次相变发生时的液态水含量密切相关。初始含盐量的不同, 造成二次相变点前所产生的冰晶或盐结晶析出量不同, 二次相变点温度受初始含水率和含盐量的影响。张立新等^[25]在研究 NaCl 盐渍土孔隙溶液二次相变温度时得出, 盐渍土二次相变温度受溶液的初始浓度和总含水率影响, 并得出 NaCl 土体溶液中二次相变发生的温度可以用以下公式来表示:

$$\Delta T_{ei} = \frac{C \cdot S_a + A \cdot W_0}{2S_a \cdot W_0} + B + D \quad (13)$$

式中 S_a 为土体孔隙溶液的初始百分比浓度, %; W_0 为总含水率, %; A 、 B 、 C 、 D 为与土质有关的参数。当土体孔隙溶液中的水分开始冻结, 伴随冰晶的产生, 剩余孔

隙溶液浓度升高，即冰具有自净作用^[34]。考虑冰产生过程中盐分质量的平衡，可以得到如下关系：

$$C_{imi} \cdot \theta_{imi} = C_{eu} \cdot \theta_{eu} \quad (14)$$

式中 C_{imi} 、 C_{eu} 分别为孔隙水的初始质量浓度与冰盐共晶点的质量浓度，g/g； θ_{imi} 、 θ_{eu} 为盐渍土中初始与冰盐共晶点时的含水率，g/g。通过式 (14) 可以得出二次相变发生时的液态水含量，进一步求得冰晶生成量。利用式 (10) 或者结合现有溶液理论将质量浓度换算为水的活度，代入到式 (8) 中可求得二次相变温度，得出冰晶生成量对盐渍土二次相变温度的影响规律。

若土体在降温过程中盐分首先结晶为水合盐（如： $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），盐分在结晶过程中消耗土体孔隙溶液中的液态水，从而造成土体中液态水含量降低。则可以得到

$$C_{eu} = \frac{C_{imi} \cdot \theta_{imi} - \frac{M_s}{M_{hs}} \theta_{cr}}{\theta_{eu}} \quad (15)$$

$$\theta_{eu} = \theta_{imi} - \frac{\nu M_w}{M_{hs}} \theta_{cr} \quad (16)$$

式中 θ_{cr} 为孔隙溶液温度降低到二次相变点时所产生的水合盐结晶量，g/g； M_s 、 M_w 、 M_{hs} 分别为无水盐、水、水合盐的相对分子质量； ν 表示产生 1 mol 水合盐所需要的结晶水的摩尔数。利用式 (15) 和式 (16) 得出盐分结晶所消耗的液态水，进一步求得盐分结晶量，通过式 (8) 求得二次相变温度，得出盐分结晶量对盐渍土二次相变温度的影响规律。

根据以上分析，盐渍土二次相变温度的变化受初始含水率和含盐量影响的原因在于二次相变前的冰或者盐结晶消耗土体的液态水。土体二次相变发生时的液态水含量越低，被液态水充填孔径的尺寸越小，土体二次相变温度受土体孔径影响也就越剧烈，故尽管溶液的冰盐共晶点温度仅与盐分种类有关，且是一个特定的常数（ Na_2SO_4 为 $-1.25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 NaCl 为 $-21.1\text{ }^\circ\text{C}$ ）^[24]，但是土体二次相变温度随含水率和含盐量的不同而动态变化。此外，受土体孔径的影响^[22-23]，土体孔隙溶液中盐结晶浓度较自由溶液盐结晶浓度高，因此在过饱和度影响下，土体孔隙溶液中会溶解更多的盐分，土体的冻结温度比自由溶液的冰盐共晶点温度更低。

3 结果与分析

在降温过程中，若土体中没有相变发生，土体的降温曲线是连续光滑的曲线；而当盐渍土中由冰晶或者盐晶体析出时，在相变潜热的影响下，土体的降温曲线就会出现突变。依据温度突变点的变化可判定土体的相变温度的变化规律，结合溶液相图^[24]进一步从相变温度中区分出盐结晶温度、水分冻结温度、二次相变温度。

3.1 冰晶的生成量对二次相变温度的影响

由图 5 可知，随着含盐量的增加，土体的冻结温度呈现降低趋势，在相同含盐量条件下，含水率越低，土体的冻结温度越低。同时可以发现，土体的冻结温度越

高，对应的二次相变温度反而越低。 NaCl 盐渍土二次相变温度随含盐量的增加而增大；不同含水率条件下，二次相变温度变化规律一致。这是因为土体孔隙溶液相变受溶液浓度和孔径的双重制约，孔径对大孔隙中的溶液相变影响较小，而对小孔隙溶液中的相变影响明显。土体冻结温度越高，到第二次相变发生时所产生的冰晶越多^[23]，土体孔隙溶液发生二次相变时的液态水含量越低，此时，土体二次相变温度受土体孔径影响也就越剧烈。因此，第一次相变过程中冰晶生成量越多，相应的土体二次相变温度也就越低。此外，从图 5 可以看到，虽然 NaCl 溶液的二次相变温度为 $-21.1\text{ }^\circ\text{C}$ ^[24]，但 NaCl 盐渍土二次相变温度均小于 $-21.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是因为：受土体孔径影响，土体孔隙溶液中盐分结晶的浓度较自由溶液中盐分结晶浓度高，故土体孔隙溶液中冰盐共晶点浓度会比自由溶液冰盐共晶点浓度大，导致土体二次相变温度更低，且土体的冻结温度低于自由溶液的二次相变温度。

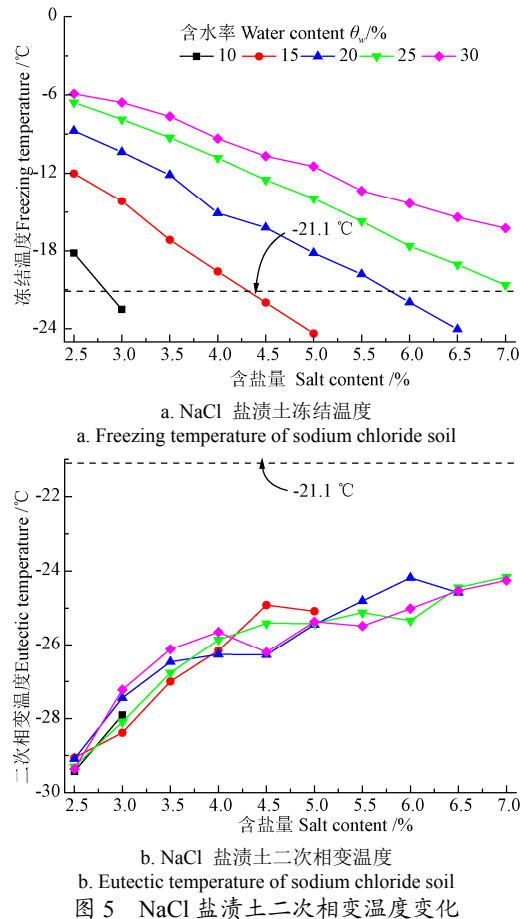
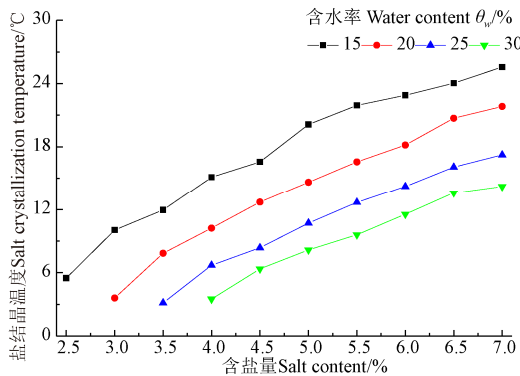


Fig.5 Variation of the eutectic temperature in sodium chloride soil

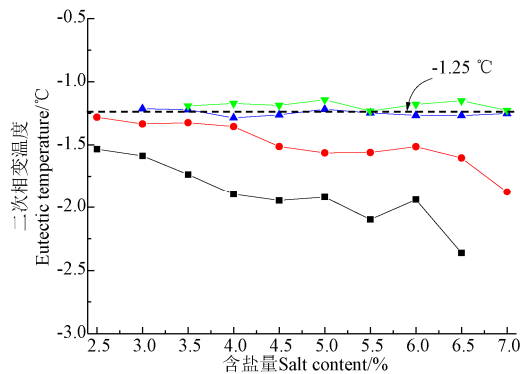
3.2 盐分结晶对土体二次相变温度的影响

Na_2SO_4 盐渍土盐结晶温度随着含盐量增加而增大（图 6）。若含盐量相同，含水率越低，孔隙溶液浓度越高，盐结晶温度也就越高。同时可以发现，盐结晶温度和二次相变温度之间也存在一定的联系，盐结晶温度越高，二次相变温度也就越低，在低含水率条件下，规律更加明显。这是因为在含水率相同的条件下，含盐量越高，二次相变之前所产生的盐结晶量越多。由于 Na_2SO_4 结晶成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 会消耗液态水，导致不同含盐量的

Na_2SO_4 盐渍土在二次相变发生时的含水率不同。在土体孔径的影响下, Na_2SO_4 盐渍土的二次相变温度随含盐量的增加而逐步降低。相同含盐量条件下, 随含水率的增加, 孔隙溶液的浓度逐渐降低。因此, 尽管土体含盐量相同, 但是在含水率更高的条件下盐结晶量更小, 盐结晶所消耗的液态水也更少, 从而使得孔径对二次相变温度的影响也减小。从 25% 和 30% 含水率试样的结果来看, 试验值均在 $-1.25\text{ }^\circ\text{C}$ 左右波动, 并没有随含盐量的变化而变化。



a. Na_2SO_4 盐渍土盐结晶温度
a. Crystallization temperature of sodium sulfate soil



b. Na_2SO_4 盐渍土二次相变温度
b. Eutectic temperature of sodium sulfate soil

注: 10% 含水率的 Na_2SO_4 盐渍土试样很难制备均匀, 数据离散性较大, 故不予考虑。

Note: The sodium sulfate soil sample with 10% water content is difficult to prepare, and its experimental data discrete highly, so it is not considered.

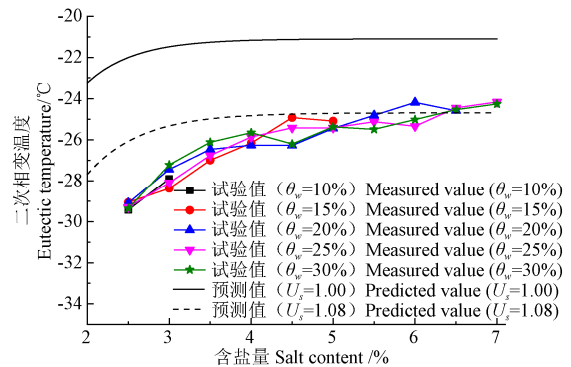
图 6 Na_2SO_4 盐渍土二次相变温度变化

Fig.6 Variation of the eutectic temperature in sodium sulfate soil

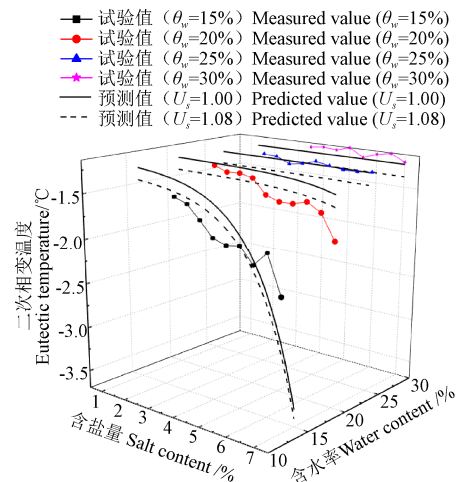
3.3 过饱和度对二次相变温度的影响

依据式 (14) 和式 (15) 与 (16) 分别计算盐渍土二次相变发生前由冰晶和盐结晶析出所造成的液态水含量的改变量, 进一步利用式 (8) 计算盐渍土的二次相变温度, 分别得到 NaCl 盐渍土和 Na_2SO_4 盐渍土的二次相变温度 (图 7), 可见该模型能够较好地反映不同含水率和含盐量条件下盐渍土二次相变温度的变化趋势。当不考虑过饱和度 U_s (孔隙溶液浓度与自由溶液浓度的比值) 影响时, 预测值与试验值之间存在一定偏差。在考虑一定的过饱和度 ($U_s=1.08$, 最接近值) 的条件下, 模型能够更加准确地预测盐渍土在二次相变点的变化规律, 说明孔隙溶液的二次相变点温度确实受过饱和度的影响。由于此次计算仅考虑了冰晶和盐结晶对液态水含量的影

响, 没有考虑冰晶和盐结晶过程中土体孔径分布的改变, 故造成计算值和实测值之间存在一定偏差。



a. NaCl 盐渍土
a. Sodium chloride soil



b. Na_2SO_4 盐渍土
b. Sodium sulfate soil

注: U_s 指孔隙溶液浓度与自由溶液浓度的比值。

Note: U_s is the ratio of salt concentration between pore solution and bulk solution.

图 7 盐渍土二次相变温度实测值与预测值对比

Fig.7 Comparison of the eutectic temperature between the measured value and the predicted value

3.4 不同含水率、含盐量条件下的盐渍土二次相变温度预测

根据溶液相图 (图 3), 当孔隙溶液初始浓度低于溶液的冰盐共晶点 (B 点) 浓度时, 降温过程中冰晶首先产生, 二次相变温度主要受冰晶影响; 而当初始孔隙溶液的浓度高于冰盐共晶点 (B 点) 浓度时, 降温过程中盐分首先结晶, 二次相变温度主要受盐结晶影响。一旦二次相变点浓度确定, 则可根据式 (14) 和式 (15)、(16) 分别计算出冰晶和盐结晶的析出量。为探究盐渍土二次相变温度随含水率和含盐量的变化规律, 图 8 给出在过饱和度为 1.08 时的 NaCl 和 Na_2SO_4 不同含水率、含盐量条件下二次相变温度的变化规律。可见不同含水率和含盐量条件下, 随着冰晶和盐结晶析出量的不同, 盐渍土二次相变温度动态变化。由于 NaCl 在降温过程中主要生成水石盐 ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 且 NaCl 在降温过程中溶解度变化很小, NaCl 二次相变温度受盐结晶影响较小, 冰晶的生成对其二次相变温度影响较大。而对于 Na_2SO_4 而言,

其溶解度随温度变化剧烈，当孔隙溶液发生二次相变时，孔隙溶液中的盐的浓度较低，则其二次相变温度主要受含盐量的影响较为显著。

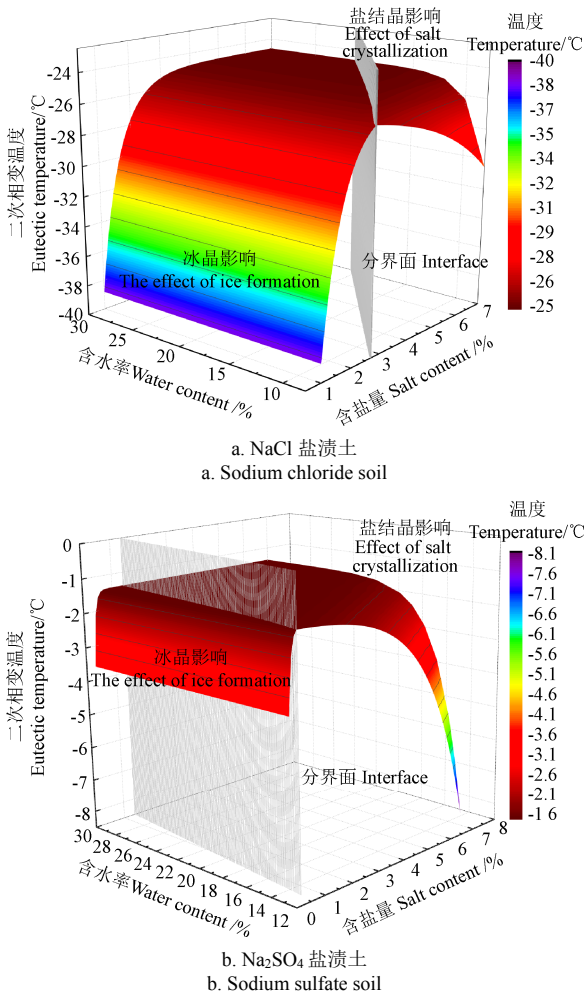


图 8 不同含水率和含盐量条件下的盐渍土二次相变温度变化
Fig.8 Variation of the eutectic temperature in saline soil under different water and salt contents

4 讨论

盐渍土二次相变温度随初始含水率和含盐量不同而动态变化的主要原因在于：第一次相变过程中析出的冰晶体或者盐晶体减小了土体的液态水含量，使得土体二次相变只能在较低含水量条件下进行。二次相变前液态水含量越低，被液态水充填的孔径尺寸越小，土体的二次相变温度也就越低。另外，冰晶和和盐晶体在土体孔隙中析出，会使得土体较大的孔隙转变为较小的孔隙，从而进一步降低盐渍土的二次相变温度。故盐渍土二次相变温度的影响因素比较复杂。

已有研究^[25-26]主要利用统计分析的手段来探究各因素对二次相变温度的影响，所得到的统计模型没有明确的物理意义。在考虑盐渍土相变过程的基础上，本文基于多孔介质相变理论，建立了盐渍土二次相变温度变化的数学模型，模型参数物理意义明确，能够较好地反映不同盐渍土在不同初始含盐量和含水率条件下二次相变温度的变化规律。

由于模型只考虑了冰晶和盐结晶析出所造成的液态水含量的改变，模型预测结果与实测结果存在一些偏差（图 7）。若考虑冰晶和盐晶体析出引起的土体孔径分布变化，计算结果有可能会更贴合实际。另外，模型计算中，认为二次相变点发生时的浓度是一个恒定的值，对于自由溶液来说这当然是对的，但由于二次相变点的浓度也受孔径的影响，孔径越小，盐结晶所需要的浓度就越高，故冰晶和盐结晶含量越多，二次相变发生的浓度就越高，二次相变点浓度实际上是一个变量。因此，考虑一个恒定的二次相变浓度可能会低估冰晶和盐结晶析出的影响。

虽然该模型存在一定的不足，但是依然可以较好地预测盐渍土二次相变温度变化规律，为进一步认识盐渍土相变机理提供了一种新的思路。由于二次相变点的浓度反映的是低于二次相变点之后的冰盐结晶比例，故研究盐渍土二次相变温度有助于准确评价温度低于二次相变温度时的冰和盐结晶量，从而正确估计盐渍土在冻结过程中的盐胀和冻胀变形。

5 结论

本文通过不同含水率和含盐量条件下的盐渍土降温试验，研究了盐渍土在降温过程中二次相变点温度的变化规律。得到的结论如下：

- 1) 尽管 NaCl 溶液的二次相变温度为-21.1 °C，但 NaCl 盐渍土二次相变温度均在-24 °C 以下且随着含盐量的减小呈现降低趋势。受土体孔径的影响，盐渍土孔隙溶液的溶解度更大，从而导致盐渍土的二次相变温度更低。NaCl 盐渍土在第一次相变过程中主要发生的是冰水相变，冰晶的产生减小了 NaCl 盐渍土的液态水含量，使得其二次相变只能在较低含水量条件下进行，故冰晶生成量越多，NaCl 盐渍土的二次相变温度越低。
- 2) Na₂SO₄ 盐渍土的二次相变温度低于-1.25 °C 且随含盐量的增加呈现降低趋势。Na₂SO₄ 盐渍土在第一次相变过程中主要发生的是盐结晶相变。在水合盐结晶过程中，液态水含量降低，使得其二次相变温度受土体孔径的影响加剧。水合盐晶体析出量越多，Na₂SO₄ 盐渍土的二次相变温度越低。
- 3) 在考虑冰晶和盐晶体析出对盐渍土液态水含量影响的基础上，建立了盐渍土二次相变温度预测模型，较好地揭示了盐渍土二次相变温度随含水率和含盐量的变化机理。

[参 考 文 献]

[1] 王遵亲, 祝寿泉, 俞仁培, 等. 中国盐渍土[M]. 北京: 科学出版社, 1993.

[2] 王瑞萍, 万核洋, 陈帅, 等. 河套灌区乌拉特灌域春季土壤盐碱化空间分布特征[J]. 农业工程学报, 2021, 37(15): 105-113.

Wang Ruiping, Wan Heyang, Chen Shuai, et al. Spatial distribution pattern of soil salinization in farmland of wulate sub-irrigation areas in Hetao Irrigation District in Inner Mongolia in spring[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021,

- 37(15): 105-113. (in Chinese with English abstract)
- [3] 张源沛, 胡克林, 李保国, 等. 银川平原土壤盐分及盐渍土的空间分布格局[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 19-24. Zhang Yuanpei, Hu Kelin, Li Baoguo, et al. Spatial distribution pattern of soil salinity and saline soil in Yinchuan plain of China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(7): 19-24. (in Chinese with English abstract)
- [4] 杨晓华, 刘伟, 张莎莎, 等. 温度变化对粗粒硫酸盐渍土路基变形影响分析[J]. 中国公路学报, 2020, 33(3): 64-72. Yang Xiaohua, Liu Wei, Zhang Shasha, et al. Influence of temperature change on deformation of coarse-grained sulfate saline soil subgrade[J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(3): 64-72. (in Chinese with English abstract)
- [5] 张恒. 硫酸钠盐渍土盐胀冻胀机理及电化学防治技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. Zhang Heng. Study on the Mechanism of Frost Heave and Salt Expansion of Sulphate Saline Soil and Electrochemical Prevention Technology[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020. (in Chinese with English abstract)
- [6] 张晓斌. 兰新高铁路基含硫酸盐粗颗粒填料盐冻胀试验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2019. Zhang Xiaobin. Experimental Study on Salt Expansion and Frost Heave Characteristics of Sulfate-containing Coarse-grained Fillings from Lanzhou-xinjiang High-speed Railway Subgrade[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [7] 付江涛, 栗岳洲, 胡夏嵩, 等. 含盐量对亚硫酸盐渍土抗剪强度影响的试验[J]. 农业工程学报, 2016, 32(6): 155-161. Fu Jiangtao, Li Yuezhou, Hu Xiasong, et al. Effect of salt content on shear strength of sulfurous saline soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(6): 155-161. (in Chinese with English abstract)
- [8] 冯瑞玲, 蔡晓宇, 吴立坚, 等. 硫酸盐渍土水-盐-热-力四场耦合理论模型[J]. 中国公路学报, 2017, 30(2): 1-10, 40. Feng Ruiling, Cai Xiaoyu, Wu Lijian, et al. Theoretical model on coupling process of moisture-salt-heat-stress field in sulfate salty soil[J]. China Journal of Highway and Transport, 2017, 30(2): 1-10, 40. (in Chinese with English abstract)
- [9] 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. Xiao Zean, Lai Yuanming, You Zheming. Water and salt migration and deformation mechanism of sodium chloridesoil during unidirectional freezing process[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, 39(11): 1992-2001. (in Chinese with English abstract)
- [10] Zhang J, Lai Y M, Li J F, et al. Study on the Influence of hydro-thermal-salt-mechanical interaction in saturated frozen sulfate saline soil based on crystallization kinetics[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 146: 118868.
- [11] Zhang X D, Wang Q, Yu T W, et al. Numerical study on the multifield mathematical coupled model of hydraulic-thermal-salt-mechanical in saturated freezing saline soil[J]. International Journal of Geomechanics, 2018, 18(7): 04018064.
- [12] 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. Bing Hui, Ma Wei. Experimental study on freezing point of saline soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2011, 33(5): 1106-1113. (in Chinese with English abstract)
- [13] 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. 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. (in Chinese with English abstract)
- [14] 吴刚, 邴慧, 卜东升. 盐渍土与盐溶液冻结温度关系的试验研究[J]. 冰川冻土, 2019, 41(3): 615-628. Wu Gang, Bing Hui, Bu Dongsheng. Experimental study on the relationship between saline soil and salt solution freezing temperature[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2019, 41(3): 615-628. (in Chinese with English abstract)
- [15] 应赛, 周凤玺, 文桃, 等. 盐渍土冻结过程中的特征温度研究[J]. 岩土工程学报, 2021, 43(1): 53-61. Ying Sai, Zhou Fengxi, Wen Tao, et al. Characteristic temperatures of saline soil during freezing[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(1): 53-61. (in Chinese with English abstract)
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Xiao Z A, Lai Y M, Zhang M Y. Study on the freezing temperature of saline soil[J]. Acta Geotechnica, 2018, 13(1): 195-205.
- [19] 肖泽岸, 朱霖泽, 侯振荣, 等. 含 NaCl 和 Na₂SO₄ 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. Xiao Zean, 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. (in Chinese with English abstract)
- [20] 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. 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. (in Chinese with English abstract)
- [21] 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. 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. (in Chinese with English abstract)
- [22] Scherer G W. Crystallization in pores[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1347-1358.

- [23] Espinosa R M, Franke L, Deckelmann G. Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(8): 1758-1773.
- [24] 梁保民. 水盐体系相图原理及运用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.
- [25] 张立新, 徐学祖, 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.
- [26] Xiao Z A, Hou Z R, Zhu L Z, et al. Experimental investigation of the influence of salt on the phase transition temperature in saline soil[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2021, 183: 103229.
- [27] Kenneth S P. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [28] Lin C L, Lee L S. A Two-ionic-parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 205(1): 69-88.
- [29] Lin H Y, Lee L S. Estimations of activity coefficients of constituent ions in aqueous electrolyte solutions with the two-ionic-parameter approach[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 237(1): 1-8.
- [30] Khoshkbarchi M K, Vera J H. Measurement and correlation of ion activity coefficients in aqueous solutions of mixed electrolyte with a commonion[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 121(1): 253-265.
- [31] Zeng Q. Poromechanical Behavior of Cement-based Materials Subjected to Freeze-thaw Actions with Salts: Modeling and Experiments[D]. Paris: L'Université Parisest, 2011.
- [32] Anderson D M, Tice A R. The unfrozen interfacial phase in frozen soil water systems[J]. *Physical Aspects of Soil Water and Salts in Ecosystems*, 1973, 4: 107-125.
- [33] 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.
- [34] Panday S, Corapcioglu M Y. Solute rejection in freezing soils[J]. *Water Resources Research*, 1991, 27(1): 99-108.

Temporal variation in eutectic temperature of pore solution in saline soil

Xiao Ze'an, Zhu Linze, Hou Zhenrong, Dong Xiaoqiang

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

Abstract: Salt expansion and frost heave have posed a great threat on the engineering buildings and structures that constructed on the saline soil in cold and arid regions. The ice formation and salt crystallization often occur in the pore solution of saline soil, particularly in the large engineering projects. The phase transition of pore solution can greatly contribute to fully understanding the contribution of frost heave and salt expansion in cryogenic deformation. However, it is still lacking on the key eutectic temperature of pore solution for the phase transition of saline soil. Taking the saline loess in Datong basin as an experiment object, this study aims to investigate the temporal variation in the eutectic temperature of pore solution in the saline soil during cooling. Two types of salt (sodium chloride and sodium sulfate) were then chosen in the experiment. A series of cooling tests were conducted to explore the eutectic temperature of saline under different salt contents and water contents, according to the salt properties. The loess was firstly desalinated by the distilled water to remove the artifacts of initial salt. After dried and crushed, the desalinated soil was mixed with the solution to obtain the remolded saline soil with different water and salt contents. The range of salt content was 2.5% to 7%, and the initial water content was taken as 10% to 30%. A cold bath (model: TMS 8035-R40) was used to control the soil temperature. The soil temperature was measured by a thermal-susceptible resistance sensor with a precision of $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$, and then collected by CR300 at intervals of 10 s during cooling. As such, the phase transition temperature was obtained using the temperature mutation in the cooling curve. Combined with the phase diagram of solution, the physical meaning of temperature mutation was determined to analyze the eutectic temperature. The results show that the eutectic temperatures of sodium chloride soil and sodium sulfate soil were lower than -24°C and -1.25°C , respectively, which were varied with the water content and salt content. In sodium chloride soil, the eutectic temperature increased with the increase of salt content, while the same trend was found under different water content conditions. In sodium sulfate soil, the eutectic temperature decreased with the increase of salt content, where the eutectic temperature varied more outstanding under the condition of low water content. Since the eutectic temperature of saline soil was related to the liquid water content at the eutectic point, both the precipitation of ice and salt hydrate crystal were posed a great impact on the eutectic temperature. The more ice crystals or hydrated salt precipitates in the first phase transition stage were, the greater temperature deviation of the eutectic temperature between the pore solution and bulk solution was. Moreover, a theoretical model was proposed to predict the variation of the eutectic temperature using the physical chemistry and porous medium. A compelling mechanism was then established for the variation in the eutectic temperature under different salt contents and water contents, in order to clarify the effects of ice formation and hydrated salt crystallization on the eutectic temperature. An influence mechanism was also proposed for the supersaturation degree. The finding can be of great theoretical significance to further understanding the phase transition mechanism of pore solution in saline soil. Anyway, an effective way can also be offered to determine the contribution of frost heave and salt expansion of saline in the cooling process.

Keywords: temperature; phase transition; water content; salt content; saline soil