

DOI: 10.11779/CJGE20240407

盐渍土降温过程中盐分结晶的相变行为研究

赵文沧^{1,2}, 周凤玺^{*1}, 杨玉红², 冉 跃¹, 万旭升³

(1. 兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省有色金属地质勘查局张掖矿产勘查院, 甘肃 张掖 734000;

3. 西南石油大学土木工程与建筑学院, 四川 成都 610500)

摘 要: 伴随降温过程, 盐渍土孔隙内溶液会发生相变现象。针对盐渍土在降温过程中盐分结晶行为, 开展了理论分析和试验研究。首先, 从热力学理论出发, 考虑相变间化学势平衡和 Young-Laplace 方程给出了孔隙中盐溶液的初始结晶半径理论表达式, 并分析了初始结晶半径与温度以及初始含盐量的关系。其次, 建立了预测孔隙溶液含量和盐晶体含量的理论模型, 并通过迭代计算分析了降温过程中温度和含盐量对盐结晶行为的影响规律。最后, 开展盐渍土室内降温试验对理论模型的有效性进行了验证。结果表明, 盐渍土受温度和含盐量的影响, 随着温度的下降和初始含盐量的增加, 盐渍土液相饱和度降低, 盐晶体含量增加。初始含盐量对盐渍土的盐析温度有着重要的影响, 盐析温度随着初始含盐量的增加而增加。盐渍土盐胀变形主要发生在降温初期, 降温初期盐胀变形量大于降温末期。

关键词: 盐分结晶; 降温过程; 盐晶体; 盐析温度; 盐胀变形

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)09-1884-09

作者简介: 赵文沧(1988—), 男, 博士研究生, 主要从事岩土工程方面的研究工作。E-mail: lxqzwc@163.com。

Study on phase transformation of salt crystallization during cooling of saline soil

ZHAO Wencang^{1,2}, ZHOU Fengxi¹, YANG Yuhong², RAN Yue¹, WAN Xusheng³

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Zhangye Mineral Exploration Institute of

Gansu Nonferrous Metals Geological Exploration Bureau, Zhangye 734000, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture,

Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: With the cooling process, the solution in the pores of saline soil will undergo phase transformation. Theoretical analysis and experimental research are conducted on the salt crystallization behavior of saline soil during the cooling process. Firstly, starting from the thermodynamic theory, a theoretical expression for the initial crystallization radius of salt solutions in pores is given by considering the chemical potential equilibrium between phase transitions and the Young-Laplace equation. The relationship between the initial crystallization radius, temperature and initial salt content is analyzed. Secondly, a theoretical model is established to predict the content of pore solution and salt crystals, and the influence of temperature and salt content on salt crystallization behavior during the cooling process is analyzed through iterative calculations. Finally, the validity of the theoretical model is verified by conducting indoor cooling experiments on saline soil. The results show that saline soil is affected by temperature and salt content. As the temperature decreases and the initial salt content increases, the liquid saturation of saline soil decreases and the salt crystal content increases. The initial salt content has an important impact on the salt precipitation temperature of saline soil, and the salt precipitation temperature increases with the increase of the initial salt content. The salt swelling deformation of saline soil mainly occurs in the early cooling stage, and the amount of salt swelling deformation in the early cooling stage is greater than that in the late cooling stage.

Key words: salt crystallization; cooling process; salt crystal; salt precipitation temperature; salt swelling deformation

0 引 言

土体通常由固相、液相和气相组成, 在适当的条

件下, 土体中的某些成分会发生相变, 相变通过改变孔隙结构对土体的物理力学性质产生重大影响。盐渍土

基金项目: 国家自然科学基金项目(12362032); 青海省重点研发与转化计划项目(2025-QY-217); 甘肃省高校产业支撑计划项目(2025CYZC-033) This work was supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 12362032), Key Research and Development and Transformation Project of Qinghai Province (Grant No. 2025-QY-217), the Industrial Support Program for Universities in Gansu Province (Grant No. 2025CYZC-033).

收稿日期(Received): 2024-04-27 修回日期(Revised): 2024-08-07 接受日期(Accepted): 2024-09-29 网络出版日期(Online): 2024-09-30

*通信作者 (E-mail: geolul@163.com)

© Editorial Office of Chinese Journal of Geotechnical Engineering. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

孔隙溶液的相变行为受到温度、湿度以及孔隙的吸附和毛细作用、溶质种类和含量等诸多因素的影响^[1-5]。在降温过程中, 盐分结晶析出, 导致盐渍土内孔隙溶液发生水盐相变现象, 引起盐渍土地基的盐胀、冻胀和融沉等现象, 从而对公路、铁路等建筑物的稳定性和地面设施产生危害^[6]。因此, 深入研究盐渍土在降温过程中盐分结晶的相变行为显得尤为重要, 研究成果有利于盐渍土地区基础工程的安全设计。

在有关盐渍土结晶方面, Espinosa 等^[7]基于盐分结晶时释放的潜热, 用差式扫描量热法测量了盐晶体的析出量。盐分在孔隙介质中的结晶会改变孔隙特性、诱发变形破坏^[8], 受盐结晶影响的孔隙范围从 10 nm 到 20 μm ^[9]。Rocha 等^[10]在扩散-反应模型的基础上进行了修正, 描述了盐分结晶的动态过程。Shahidzadeh-Bonn 等^[11]利用核磁共振的方法研究了硫酸钠砂岩盐晶体的析出情况。Hamilton 等^[12]利用 X 射线衍射法研究了饱和硫酸钠的硅酸钙材料中盐晶体的形成。Espinosa 等^[13]采用动态力学分析法测量了硫酸钠盐晶体的析出量。You 等^[14]利用扫描电镜法观察了硫酸钠结晶后的形态。周凤玺等^[15]以晶体-溶液的化学势平衡为条件, 推导了盐结晶压力数学模型。Steiger^[16-17]根据晶体自由生长面和抑制面对化学能影响, 提出了完整的盐结晶压力的计算公式。周凤玺等^[18]对蒸发过程中的盐结晶行为进行了理论和试验研究, 揭示蒸发过程中的水盐相变特性。但是, 上述研究很少涉及盐分结晶过程中孔隙溶液含量和盐晶体含量的理论模型以及缺乏对盐渍土降温过程中盐分结晶相变行为的系统研究。

因此, 本文首先从热力学理论出发, 根据 Young-Laplace 方程, 考虑在降温过程中, 盐渍土孔隙内溶液化学势与盐结晶相变达到平衡时, 建立了孔隙结晶半径与温度以及初始含盐量之间的关系和孔隙溶液含量和盐晶体含量的理论表达式。然后, 根据迭代计算分析了温度与含盐量对盐渍土孔隙溶液和盐晶体含量的影响规律。最后, 利用盐渍土降温试验对理论模型的有效性进行验证。值得说明的是, 本文所考虑的温度范围高于土体孔隙中溶液的冻结温度, 只考虑正温条件下盐分结晶相变行为。因此, 不考虑冰水相变。

1 理论模型

1.1 气-液相变平衡

孔隙中 $\pi = (\text{S})$ 表示固体, $\pi = (\text{w})$ 表示孔隙水, $\pi = (\text{G})$ 表示孔隙气, $\pi = (\text{C})$ 表示盐晶体, 其中 \mathcal{V}_π 、 \mathcal{N}_π 表示土体中 π 相的总体积、总摩尔数, V_π 、 S_π 表示土体中 π 相的摩尔体积、摩尔熵。即

$$\mathcal{V}_\pi = \phi_0 S_\pi, \quad (1)$$

$$V_\pi = \frac{\mathcal{V}_\pi}{\mathcal{N}_\pi} = \frac{\phi_0 S_\pi}{\mathcal{N}_\pi}。 \quad (2)$$

式中: ϕ_0 为初始土体孔隙率。

因此, 液相中溶质的摩尔分数:

$$x_c = \frac{\mathcal{N}_c}{\mathcal{N}_w + \mathcal{N}_c}。 \quad (3)$$

则溶液中纯水的摩尔分数为

$$x_w = 1 - x_c。 \quad (4)$$

为了研究降温过程中气体和溶液之间热力学平衡, 将气体和溶液之间的温度、含盐量和压力差联系起来。根据标准大气压下以纯水的凝固点 T_0 作为参考温度, 考虑孔隙溶液中盐分的结晶不存在能量耗散, 根据 Gibbs-Duhem 方程^[19-20], 有

$$\left. \begin{aligned} d\mu_v(p_v, T) &= \frac{RT}{p_v} dp_v - S_v dT, \\ d\mu_w(p_L, T, x_c) &= V_w dp_L - S_w dT + RT d \ln(1 - x_c), \\ \mu_v(p_v, T, x_c) &= \mu_w(p_L, T, x_c)。 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中: μ_w 和 μ_v 分别为液态水相与气态水蒸汽的摩尔化学势; p_v 为蒸汽压力; p_L 为液态水的压力; T 为绝对温度; x_c 为溶质的摩尔分数; R 为普适气体常数; V_w 为水的摩尔体积; S_v , S_w 为相应的摩尔熵。忽略温度对水和水蒸汽的等压热容 c_w 和 c_v 的影响, 则有

$$\left. \begin{aligned} S_v &= S_{v0} + c_v \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p_v}{p_{0v}}, \\ S_w &= S_{w0} + c_w \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p_w}{p_{0w}}。 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

对方程 (6) 积分并联立方程 (5) 整理得

$$\begin{aligned} & RT_0 \ln \frac{p_v}{p_{0v}} - S_{v0}(T - T_0) - c_v \cdot \\ & \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) + R(T - T_0) \ln \frac{p_v}{p_{0v}} \\ & = V_w(p_L - p_0) - S_{w0}(T - T_0) - \\ & c_w \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) + RT \ln x_w。 \end{aligned} \quad (7)$$

对方程 (7) 化简可得

$$\begin{aligned} p_L - p_0 &= \frac{RT}{V_w} \ln \frac{p_v(T)}{p_{0,\text{sat}}(T_0)x_w} - \left(\frac{S_{v0} - S_{w0}}{V_w} \right) \cdot \\ & (T - T_0) - \left(\frac{c_v - c_w}{V_w} \right) \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right)。 \end{aligned} \quad (8)$$

式中: $p_v(T)$ 为周围环境蒸汽压力; p_0 为大气压力; $p_{0,\text{sat}}(T_0)$ 为初始饱和蒸汽压, $p_v(T)$ 和 $p_{0,\text{sat}}(T_0)$ 比值表示环境的相对湿度 $h_R = \frac{p_v(T)}{p_{0,\text{sat}}(T_0)}$ 。

从参考状态（溶液为常压下的纯水）取 $x_w = 1$ ， $p_L = p_V = p_0$ 得到气-液平衡方程如下：

$$\begin{aligned} p_L - p_0 &= \frac{RT}{V_w} \ln \frac{p_V(T)}{p_{0,\text{sat}}(T)(1-x_c)} \\ &= \frac{RT}{V_w} \ln \frac{h_R}{1-x_c} \end{aligned} \quad (9)$$

在参考状态（溶液为常压下的纯水）取 $p_0 = p_G$ ，则有

$$\begin{aligned} p_L - p_G &= \frac{RT}{V_w} \ln \frac{p_V(T)}{p_{G,\text{sat}}(T)(1-x_c)} \\ &= \frac{RT}{V_w} \ln \frac{h_R}{1-x_c} \end{aligned} \quad (10)$$

方程式（10）给出了相变过程中气液间结晶压力关系式，可以为后续初始结晶半径推导提供基础。

1.2 溶液-结晶盐相变

为了研究降温过程中盐晶体与溶液之间热力学平衡，将溶液和盐晶体之间的温度、含盐量和压力差联系起来。假设盐分结晶过程不存在能量耗散，考虑热力学平衡，根据 Gibbs-Duhem 方程^[21]，有

$$\left. \begin{aligned} d\mu_c(p_c, T) &= v_w d\mu_w(p_L, T, x_c) + \sum_{\beta(c)} v_{\beta(c)} d\mu_{\beta(c)}(p_L, T, x_c), \\ d\mu_L(p_L, T, x_c) &= (1-x_c) d\mu_w(p_L, T, x_c) + x_c \sum_{\beta(c)} v_{\beta(c)} d\mu_{\beta(c)}(p_L, T, x_c), \\ \mathcal{N}_L d\mu_L(p_L, T) &= V_L dp_L - S_L dT, \\ \mathcal{N}_c d\mu_c(p_c, T) &= V_c dp_c - S_c dT. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

式中： μ_c 和 μ_L 分别为盐晶体和盐溶液的摩尔化学势； p_c 为盐晶体压力； p_L 为盐溶液的压力， $\mu_{\beta(c)}$ 为溶质各离子的摩尔化学势； V_c 为盐晶体的摩尔体积； V_L 为溶液的摩尔体积； S_c 和 S_L 为相应的摩尔熵； v_w 和 $v_{\beta(c)}$ 为水和各离子的化学计量数。

消去方程式（11）中 $\sum_{\beta(c)} v_{\beta(c)} d\mu_{\beta(c)}(p_L, T, x_c)$ 后可得

$$\begin{aligned} dp_c &= \frac{V_L - [1 - (1+v_w)x_c]V_w}{V_c x_c} dp_L - \\ &\frac{S_L - x_c S_c - [1 - (1+v_w)x_c]S_w}{V_c x_c} dT - \\ &\frac{[1 - (1+v_w)x_c]}{V_c x_c} RT d \ln(1-x_c) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\text{令 } \Delta V_{\text{fv}}^c = \frac{V_L - x_c V_c - [1 - (1+v_w)x_c]V_w}{x_c V_c}, \quad \Delta S_{\text{fv}}^c =$$

$\frac{S_L - x_c S_c - [1 - (1+v_w)x_c]S_w}{x_c V_c}$ ，可得

$$dp_c = (1 + \Delta V_{\text{fv}}^c) dp_L - \Delta S_{\text{fv}}^c dT +$$

$$\frac{RT}{V_c} \left(\frac{1}{x_c} - \frac{v_w}{1-x_c} \right) dx_c \quad (13)$$

对方程式（13）积分化简可得

$$\begin{aligned} p_c - p_L &= \Delta V_{\text{fv}}^c (p_L - p_0) - \Delta S_{\text{fv}}^c (T - T_0) + \\ &\frac{RT}{V_c} \ln \left[\left(\frac{x_c}{x_{c,\text{sat}}(T_0)} \right) \left(\frac{1-x_c}{1-x_{c,\text{sat}}(T_0)} \right)^{v_w} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

上式取 $p_c = p_L$ ，则在平衡状态下有

$$\Delta S_{\text{fv}}^c (T - T_0) - \frac{RT}{V_c} \ln \left[\left(\frac{x_{c,\text{sat}}(T)}{x_{c,\text{sat}}(T_0)} \right) \left(\frac{1-x_{c,\text{sat}}(T)}{1-x_{c,\text{sat}}(T_0)} \right)^{v_w} \right] = 0 \quad (15)$$

将方程式（15）代入方程式（14），且取 $p_0 = p_G$ 可得

$$\begin{aligned} p_c - p_L &= -\Delta V_{\text{fv}}^c (p_G - p_L) + \\ &\frac{RT}{V_c} \ln \left[\left(\frac{x_c}{x_{c,\text{sat}}(T)} \right) \left(\frac{1-x_c}{1-x_{c,\text{sat}}(T)} \right)^{v_w} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

联立方程（10），（16），得到溶质-固体平衡方程如下：

$$\begin{aligned} p_c - p_L &= \frac{RT \Delta V_{\text{fv}}^c}{V_w} \ln \frac{h_R}{1-x_c} + \\ &\frac{RT}{V_c} \ln \left[\left(\frac{x_c}{x_{c,\text{sat}}(T)} \right) \left(\frac{1-x_c}{1-x_{c,\text{sat}}(T)} \right)^{v_w} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

式中： $x_{c,\text{sat}}(T)$ 为饱和摩尔分数。

方程式（17）给出了相变过程中盐晶体与溶液之间结晶压力关系式，可以为后续初始结晶半径推导提供基础。

1.3 盐晶体生长

为研究降温过程中盐晶体析出，根据 Young-Laplace^[22] 方程得到溶液气液界面曲率半径 r_m ：

$$p_G - p_L = \frac{2\gamma_{\text{GL}}}{r_m} \quad (18)$$

式中： p_G 为气体的压力； γ_{GL} 为气体和溶液界面的自由能； r_m 为气液界面曲率半径。

当 $p_0 = p_G$ ，联立方程（9）和方程（18），得到初始溶剂下最大孔隙半径 r_m 与相对湿度 h_R 的函数关系方程如下：

$$\frac{1}{r_m} = -\frac{RT}{2\gamma_{\text{GL}} V_w} \ln \frac{h_R}{1-x_c} \quad (19)$$

假设 r_0 为盐结晶开始后固液界面的曲率半径，曲率半径 r_0 根据 Young-Laplace 方程得

$$p_c - p_L = \frac{2\gamma_{\text{CL}}}{r_0} \quad (20)$$

式中： γ_{CL} 为固液界面的自由能。联立方程（17），（20）得

$$\frac{1}{r_0} = \frac{RT\Delta V_{\text{fv}}^{\text{C}}}{2\gamma_{\text{CL}}V_{\text{W}}} \ln \frac{h_{\text{R}}}{1-x_{\text{c}}} + \frac{RT}{2\gamma_{\text{CL}}V_{\text{C}}} \cdot \ln \left[\left(\frac{x_{\text{c}}}{x_{\text{c,sat}}(T)} \right) \left(\frac{1-x_{\text{c}}}{1-x_{\text{c,sat}}(T)} \right)^{v_{\text{w}}} \right] \quad (21)$$

因此, 在降温过程中, 只要溶质摩尔分数 x_{c} 和初始半径 r_0 满足方程 (21), 就会发生结晶, 摩尔分数 x_{c} 越低, 结晶半径 r_0 越大。降温过程中土体在给定的相对湿度下, 土体中最大孔隙半径 r_{m} 和最小孔隙半径 r_0 达到平衡状态, 得到土体相对湿度和溶质摩尔分数 x_{c} 的函数关系式。即

$$\left[\left(\frac{x_{\text{c}}}{x_{\text{c,sat}}(T)} \right) \left(\frac{1-x_{\text{c}}}{1-x_{\text{c,sat}}(T)} \right)^{v_{\text{w}}} \right]^{\frac{1}{\gamma_{\text{CL}}V_{\text{C}}}} \left(\frac{h_{\text{R}}}{1-x_{\text{c}}} \right)^{\left(\frac{\Delta V_{\text{fv}}^{\text{C}}}{\gamma_{\text{CL}}V_{\text{W}}} + \frac{1}{\gamma_{\text{GL}}V_{\text{W}}} \right)} = 1 \quad (22)$$

联立方程 (21), (22), 得到盐结晶的初始孔隙半径和溶质摩尔分数 x_{c} 的函数关系式。即

$$\frac{1}{r_{\text{c}}} = \frac{RT}{2(\gamma_{\text{CL}} + \gamma_{\text{GL}}\Delta V_{\text{fv}}^{\text{C}})V_{\text{C}}} \ln \left[\left(\frac{x_{\text{c}}}{x_{\text{c,sat}}(T)} \right) \left(\frac{1-x_{\text{c}}}{1-x_{\text{c,sat}}(T)} \right)^{v_{\text{w}}} \right] \quad (23)$$

由式 (23) 可以看出, 孔隙半径 r_{c} 不仅与温度有关, 而且还伴随含盐量的变化而变化。因此, 为了揭示温度和含盐量对孔隙半径 r_{c} 变化规律的影响, 考虑到本文试验部分所用土样为粉质黏土, 根据文献[18~20]中给出的参数, 图 1~4 数值计算中所采用的物理参数的取值如下: $R=8.314 \text{ J/K/mol}$, $V_{\text{w}}=0.018 \text{ L/mol}$, $v_{\text{w}}=10$, $V_{\text{c}}=0.22 \text{ L/mol}$, $V_{\text{c}}=0.053 \text{ L/mol}$, $V_{\text{L}}=x_{\text{c}}V_{\text{c}}+(1-x_{\text{c}})V_{\text{w}}$, $\gamma_{\text{GL}}=0.072 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\text{CL}}=0.1 \text{ J/m}^2$ 。

图 1 绘制了不同初始摩尔分数下孔隙结晶半径 r_{c} 与温度的关系曲线。从图 1 中看出, 孔隙结晶半径 r_{c} 随着温度的降低逐渐减小, 多孔介质中溶液首先从大孔隙填充, 逐渐填充小孔隙, 孔隙结晶半径随温度下降, 伴随降温过程, 孔隙溶液含量下降, 这是因为当温度降低时, 盐晶体逐渐析出, 导致孔隙溶液含量减小。图中不同初始摩尔分数盐渍土孔隙半径数值相差不大, 孔隙结晶半径随温度的变化曲线轨迹也相似, 说明初始摩尔分数对孔隙半径的影响不大。但随着初始摩尔分数的下降, $r_{\text{c}}-T$ 曲线整体向右移动, 说明了随着盐渍土初始摩尔分数的下降, 土体孔隙内盐结晶的温度也相应下降。

随着温度降低将会导致溶液溶解度降低, 考虑在温度 T 时, 有 $x_{\text{c}}=x_{\text{c,sat}}(T)$, 则进一步降温会引起溶液中产生的盐晶体增加 dS_{c} , 则相应的溶液中溶剂的摩尔分析减少 dx_{c} , 盐结晶的最大孔隙半径将随着减小 dr 。

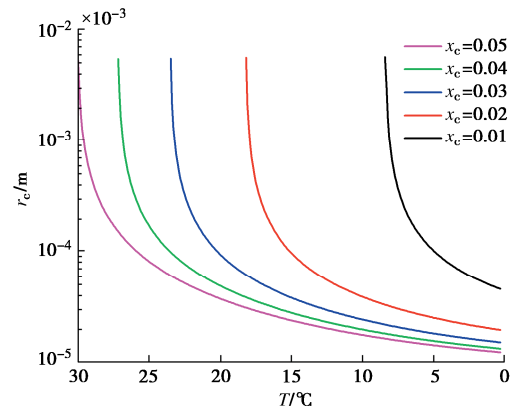


图 1 不同初始摩尔分数下孔隙结晶半径随温度的变化曲线

Fig. 1 Variation curve of pore crystallization radius with temperature under different initial mole fractions

因此, 达到平衡时的关系如下:

$$\mathcal{N}_{\text{c}} = \frac{V_{\text{c}}}{V_{\text{C}}} = \frac{S_{\text{c}}\phi_0\Omega_0}{V_{\text{C}}} \quad (24)$$

$$\mathcal{N}_{\text{L}} = \frac{V_{\text{L}}}{V_{\text{L}}} = \frac{S_{\text{L}}\phi_0\Omega_0}{V_{\text{L}}} \quad (25)$$

$$\mathcal{N}_{\text{c}} = \frac{V_{\text{c}}}{V_{\text{c}}} = \frac{S_{\text{c}}\phi_0\Omega_0}{V_{\text{c}}} \quad (26)$$

$$\mathcal{N}_{\text{w}} = \frac{V_{\text{w}}}{V_{\text{w}}} = \frac{S_{\text{w}}\phi_0\Omega_0}{V_{\text{w}}} \quad (27)$$

$$\mathcal{N}_{\text{c}} = v_{\text{w}}\mathcal{N}_{\text{w}} + \mathcal{N}_{\text{c}} \quad (28)$$

式中: 下标 c 为溶质; C 为盐晶体; W 为液态水; L 为溶液。 V_{π} 为各相相应的总体积; V_{π} 为各相相应的摩尔体积; ϕ_0 为初始土体孔隙率; Ω_0 为初始土体体积。联立方程 (24)~(28) 可得

$$\frac{v_{\text{w}}dS_{\text{w}}}{V_{\text{w}}} + \frac{dS_{\text{c}}}{V_{\text{c}}} = \frac{dS_{\text{c}}}{V_{\text{c}}} \quad (29)$$

$$\frac{dS_{\text{w}}}{V_{\text{w}}} + \frac{dS_{\text{c}}}{V_{\text{c}}} = \frac{dS_{\text{L}}}{V_{\text{L}}} \quad (30)$$

对于溶液, 溶质摩尔分数为溶质总物质的量与溶剂和溶质总物质的量之和的比值, 则

$$x_{\text{c}} = \frac{V_{\text{w}}S_{\text{c}}}{V_{\text{c}}S_{\text{w}} + V_{\text{w}}S_{\text{c}}} \quad (31)$$

对方程 (31) 两边同时求微分可得

$$dx_{\text{c}} = \frac{V_{\text{w}}V_{\text{c}}}{(V_{\text{c}}S_{\text{w}} + V_{\text{w}}S_{\text{c}})^2} (S_{\text{w}}dS_{\text{c}} - S_{\text{c}}dS_{\text{w}}) \quad (32)$$

根据化学反应中有析出的结晶盐时, 满足方程式 $v_{\text{w}}\mathcal{N}_{\text{c}} = \mathcal{N}_{\text{w}}$, 并联立方程 (26), (27) 得

$$\frac{dS_{\text{w}}}{V_{\text{w}}} = \frac{v_{\text{w}}dS_{\text{c}}}{V_{\text{c}}} \quad (33)$$

联立方程 (32), (33) 可得

$$dS_{\text{c}} = \frac{(V_{\text{c}}S_{\text{w}} + V_{\text{w}}S_{\text{c}})^2}{V_{\text{w}}(V_{\text{c}}S_{\text{w}} - v_{\text{w}}V_{\text{w}}S_{\text{c}})} dx_{\text{c}} \quad (34)$$

考虑温度连续降低, 且满足局部平衡条件, 则当

第 n 次温度下降 dT_n , 相应的溶液中溶质的摩尔分数变化 $dx_{c,n}$, 因为当温度下降时, 溶液的饱和溶解度下降, 而此时溶液浓度过高从而导致盐晶体的析出, 此时溶液的溶质摩尔分数与对应温度的饱和溶解度所对应的溶质摩尔分数相等, 根据迭代计算法, 当第 n 次降温 dT_n 时, 则存在 $dx_{c,n} = dx_{c,sat}(dT_n)$ 。

当第 n 次降温 dT_n 时, 溶质饱和度变化为

$$dS_{c,n} = \frac{(V_c S_{w,n-1} + V_w S_{c,n-1})^2}{V_w (V_c S_{w,n-1} - v_w V_w S_{c,n-1})} dx_{c,n} \quad (35)$$

当第 n 次降温 dT_n 时, 盐晶体含量变化为

$$dS_{c,n} = \frac{v_w V_c}{V_w} dS_{w,n} + \frac{V_c}{V_c} dS_{c,n} \quad (36)$$

当第 n 次降温 dT_n 时, 盐渍土液相饱和度变化为

$$dS_{L,n} = \frac{V_L dS_{w,n}}{V_w} + x_{c,n-1} dS_{L,n} + S_{L,n-1} dx_{c,n} \quad (37)$$

图 2 绘制了不同初始溶质摩尔分数盐渍土液相饱和度与温度的关系曲线。从图 2 可以看出, 盐渍土液相饱和度随温度的降低而降低, 在降温初期 S_L-T 曲线下降斜率大于降温后期, 说明盐渍土液相饱和度在降温初期下降量大于降温末期, 这是因为在降温初期温度较高, 溶液饱和溶解度变化较大, 盐晶体析出过程中结合水分子较多, 液相饱和度下降较快。图中 S_L-T 曲线出现拐点, 拐点表示此时盐晶体开始析出, 拐点所对应的温度为盐析温度 T_c , 随着温度的降低, 盐渍土液相饱和度降低。在没有盐晶体析出时, 盐渍土液相饱和度保持水平。不同初始溶质摩尔分数对应的 S_L-T 曲线变化轨迹相似, 但拐点不一样, 说明不同含量初始溶质摩尔分数影响着盐析温度 T_c 。溶质摩尔分数越高, 液相饱和度越低, 反之越高。这是因为初始溶质摩尔分数越高, 盐渍土孔隙溶液盐分浓度越大, 随着温度下降, 析出盐晶体含量越多, 孔隙中土体的液相饱和度越低。图中 T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} 和 T_{c4} 分别表示不同初始摩尔分数盐渍土所对应的盐析温度。

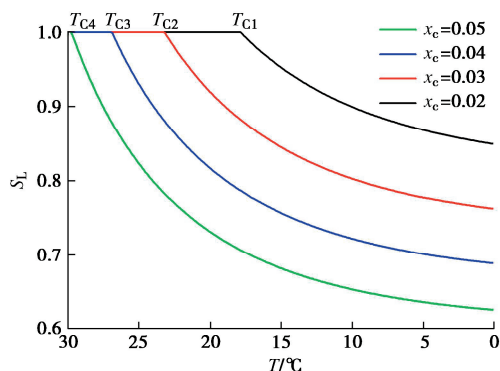


图 2 不同初始摩尔分数下土体液相饱和度随温度变化曲线

Fig. 2 Variation curves of soil liquid saturation with temperature under different initial mole fractions

图 3 绘制了不同初始溶质摩尔分数下盐渍土盐晶

体含量与温度的关系曲线。从图 3 中可以看出, 盐晶体体积分数随温度的下降逐渐升高, 在降温初期 S_c-T 曲线上升斜率大于降温后期, 说明降温初期盐晶体析出较多, 随着温度降低, 盐晶体析出逐渐减缓。这是因为降温初期相同温度变化引起溶液饱和溶解度变化较大, 析出的盐晶体含量较多。 S_c-T 曲线与横坐标的交点为盐析温度 T_c , 与图 2 中曲线拐点相对应。随着初始溶质摩尔分数的增加, 盐析温度慢慢右移, 初始摩尔分数越高, 只需要降低温度, 溶液就达到超饱和, 导致盐晶体析出。盐分结晶过程, 初始溶质摩尔分数越高, 土体中盐分浓度越大, 随着盐分浓度增大导致析出盐晶体含量增大。

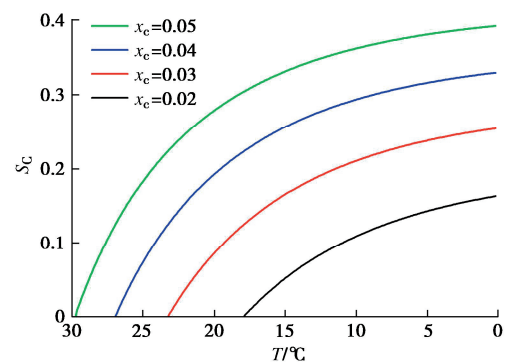


图 3 不同初始摩尔分数盐晶体含量随温度的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of salt crystal content with temperature with different initial mole fractions

从图 4 中可以看出, 随着温度的降低, 土体孔隙体积比增大, 这是由于温度越低, 土体孔隙中溶液的饱和度越低, 析出的盐晶体越少, 土体盐胀变形越大。随着初始摩尔分数的增加, $\eta-T$ 曲线往上移, 土体孔隙体积比上升。这是因为初始摩尔分数越高, 土体盐分浓度越大, 析出盐晶体越多, 导致土体孔隙体积比越大。 $\eta-T$ 曲线与横坐标的交点为盐析温度 T_c , 与图 2 和图 3 中曲线拐点相对应。

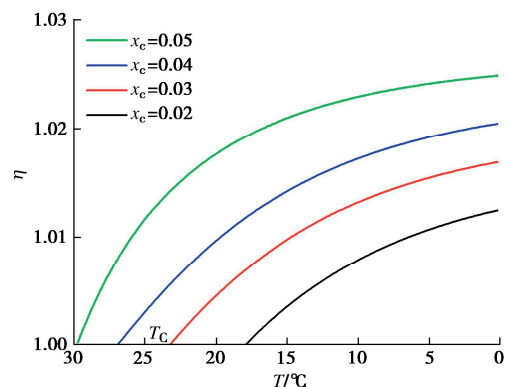


图 4 不同初始摩尔分数下土体孔隙体积比随温度变化曲线

Fig. 4 Variation curves of soil pore volume ratio with temperature under different initial mole fractions

2 试验验证

2.1 试验步骤与方案

本文研究试验土样取自甘肃省张掖市某地的粉质黏土。它由于气候因素、地形地貌因素以及高含盐量地表径流等作用下形成了典型的盐渍土, 依据《土工试验方法标准: GB/T50123—2019》, 测得原状土基本物理特性参数, 天然含水率 $w=12.8\%$, 塑限 $w_p=18.7\%$, 液限 $w_L=28.5\%$, 塑性指数 $I_p=9.8\%$ 。为研究盐分对结晶行为的影响, 先对试验样品的离子含量进行了测定, 主要离子种类为 K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 含量分别为 1.472, 3.111, 0.912, 3.222, 0.235 g/kg。首先对土样洗盐, 用蒸馏水充分浸泡土样并搅拌均匀, 待水清澈后换蒸馏水再次浸泡并搅拌均匀, 重复上述过程 3~5 次, 将土样风干, 碾碎过筛 (2 mm)。然后将土样配置成初始摩尔分数硫酸盐渍土试样, 试样拌和均匀后采用塑料保鲜袋密封保存 24 h, 使土体内的离子分布更为均匀, 称取硫酸盐渍土试样装入直径 100 mm, 高 200 mm 圆柱形玻璃柱内, 制成干密度为 1.75 g/cm^3 试样。最后将连接水盐热传感器的圆柱形玻璃柱一同放入控温试验箱 (控温范围 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$, 精度 $\pm 0.02^\circ\text{C}$) 中进行降温试验, 试验中传感器与外界计算机相连, 以便每一时刻自动采集数据。试验中通过水盐热传感器数据计算试样中孔隙溶液含量和盐晶体含量随温度变化关系。

降温试验过程中控制每一组试样的初始含盐量不变, 分级降低环境的温度 (ΔT)。当 ΔT 过小时, 试样盐晶体析出量较少, 试样变形量较小; 而当 ΔT 过大时, 试样盐晶体析出量较多, 试样变形量较大, 误差比较明显, 因此取 $\Delta T = -2^\circ\text{C}$, 开始降温试验, 这样获得的试验结果更精确, 更接近实际。本文在环境箱中进行了 5 组试验 (试验初始含盐摩尔分数为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05), 试验中要精准控制环境箱温度, 通过降温试验研究不同含盐量条件下试样液相饱和度和盐晶体含量与温度的关系。

2.2 试验结果验证

由试验得出不同初始含盐量试样液相饱和度和盐晶体含量随温度的变化如图 5, 6 所示。由图 5 看出, 初始含盐量越高, 在相同温度下土体溶液含量越低, 说明含盐量越高, 土体中盐分结合水分析出的盐晶体含量越高, 导致孔隙中溶液含量越低。不同含盐量土体的盐析温度不同, 含盐量越高, 盐分浓度越大, 土体的盐析温度越高。随着温度持续降低, 图中曲线斜率逐渐趋于平缓, 说明不同含盐量土体中盐分结合水分子形成的盐晶体基本全部析出, 孔隙中剩余溶液含量趋于稳定。从图 6 可以看出, 不同含盐量土体达到

盐析温度时, 盐晶体开始析出, 随着温度降低, 析出的盐晶体含量越来越多。

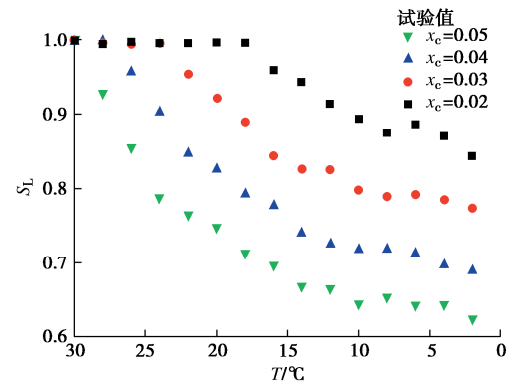


图 5 不同初始摩尔分数下土体液相饱和度随温度变化曲线

Fig. 5 Variation curves of soil liquid saturation with temperature under different initial mole fractions

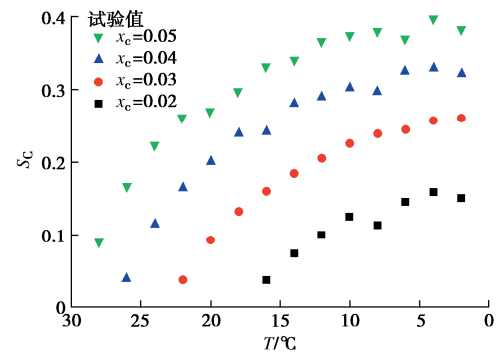


图 6 不同初始摩尔分数下土体盐晶体含量随温度变化曲线

Fig. 6 Variation curves of soil salt crystal content with temperature under different initial mole fractions

由试验得出在不同初始摩尔分数下试样孔隙体积比随温度的变化如图 7 所示。从图 7 中看出, 试样前后孔隙体积比随着温度降低而增大, 这是因为温度下降, 溶液饱和和溶解度下降, 当温度下降到盐析温度时, 孔隙溶液达到超饱和状态, 盐晶体析出以维持孔隙溶液饱和状态, 导致土体孔隙体积的增加。随着初始摩尔分数的增大, 试样前后孔隙体积比越早的变化。说明初始摩尔分数越高, 盐分浓度越大, 土体越早达到超饱和状态, 盐晶体析出更早。

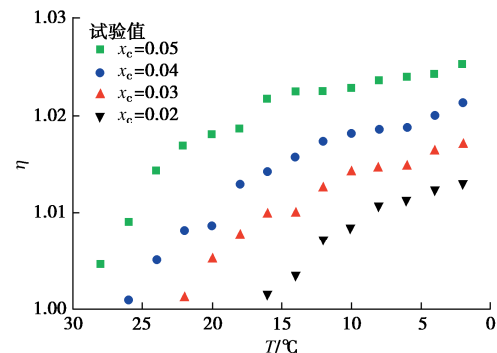


图 7 不同初始摩尔分数下土体孔隙体积比随温度变化曲线

Fig. 7 Variation curves of soil pore volume ratio with temperature for different initial mole fractions

表 1 不同初始摩尔分数下土体液相饱和度计算值和试验值的对比情况

Table 1 Comparison of calculated and experimental values of soil liquid phase saturation with initial mole fractions							
摩尔分数	温度/℃	22	18	14	10	6	2
0.05	计算值	0.76051	0.70814	0.67517	0.65364	0.63922	0.62942
	试验值	0.76442	0.71232	0.66821	0.64389	0.64289	0.62393
	误差/%	0.51	0.59	1.03	1.49	0.57	0.87
0.04	计算值	0.85218	0.78795	0.74801	0.72213	0.70489	0.69321
	试验值	0.84683	0.79235	0.73962	0.71793	0.71235	0.68972
	误差/%	0.63	0.56	1.12	0.58	1.06	0.50
0.03	计算值	0.96403	0.88344	0.83407	0.80237	0.78140	0.76724
	试验值	0.95427	0.88973	0.82689	0.79854	0.79124	0.77362
	误差/%	1.01	0.71	0.86	0.48	1.26	0.83
0.02	计算值	0.99895	0.99895	0.93833	0.89862	0.87256	0.85504
	试验值	0.99548	0.99578	0.94372	0.89342	0.88573	0.84357
	误差/%	0.35	0.32	0.57	0.58	1.51	1.34

表 2 不同初始摩尔分数下盐晶体含量计算值和试验值的对比情况

Table 2 Comparison between calculated and experimental values of salt crystal content with initial mole fractions							
摩尔分数	温度/℃	22	18	14	10	6	2
0.05	计算值	0.24714	0.30278	0.33821	0.36154	0.37724	0.38798
	试验值	0.25098	0.29743	0.34024	0.37089	0.36871	0.38225
	误差/%	1.55	1.77	0.60	2.59	2.26	0.57
0.04	计算值	0.15411	0.22234	0.26526	0.29331	0.31209	0.32488
	试验值	0.15689	0.22896	0.26896	0.30194	0.31693	0.32014
	误差/%	1.80	2.98	1.39	2.94	1.55	1.46
0.03	计算值	0.03786	0.12347	0.17653	0.21087	0.23373	0.24922
	试验值	0.03813	0.12214	0.18063	0.21553	0.23984	0.25567
	误差/%	0.71	1.08	2.32	2.21	2.61	2.59
0.02	计算值			0.06627	0.10929	0.13770	0.15687
	试验值			0.06689	0.11223	0.14135	0.15302
	误差/%			0.93	2.69	2.65	2.45

表 3 不同初始摩尔分数下土体孔隙体积比变化计算值和试验值的对比情况

Table 3 Comparison of calculated and experimental values of change in pore volume ratio of soil with different mole fractions							
摩尔分数	温度/℃	22	18	14	10	6	2
0.05	计算值	1.01572	1.01922	1.02146	1.02294	1.02395	1.02463
	试验值	1.01684	1.01858	1.02235	1.02282	1.02383	1.02517
	误差/%	0.11	0.06	0.08	0.01	0.01	0.05
0.04	计算值	1.00730	1.01174	1.01496	1.01727	1.01891	1.02007
	试验值	1.00812	1.01293	1.01567	1.01813	1.01869	1.02132
	误差/%	0.08	0.12	0.07	0.08	0.02	0.12
0.03	计算值	1.00190	1.00692	1.01060	1.01324	1.01513	1.01646
	试验值	1.00118	1.00777	1.00998	1.01412	1.01483	1.01697
	误差/%	0.07	0.08	0.06	0.09	0.03	0.05
0.02	计算值			1.00460	1.00791	1.01026	1.01191
	试验值			1.00355	1.00842	1.01126	1.01300
	误差/%			0.10	0.05	0.10	0.11

为了验证本文提出预测盐渍土液相饱和度和盐晶体含量计算模型的有效性，进行了盐渍土降温试验对理论计算结果加以验证。图 8，9 中液相饱和度和盐晶体含量理论值分别采用式 (37)，(36) 计算得到，图 10 中土体孔隙体积比变化根据液相饱和度和盐晶体含量确定。由图 10 可以看出，试验值均匀分布在计算曲线上，且试验结果在计算曲线上下浮动，由表 1~3 可知试验值与计算值之间的相对误差较小，因此本文

提出的理论模型是有效的。

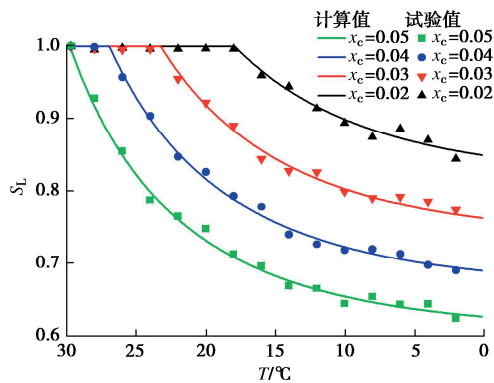


图8 不同初始摩尔分数下土体液相饱和度计算值和试验值的对比情况

Fig. 8 Comparison between calculated and experimental values of soil liquid saturation under different initial mole fractions

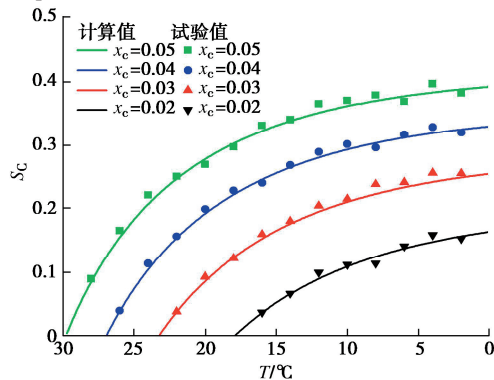


图9 不同初始摩尔分数下盐晶体含量计算值和试验值的对比情况

Fig. 9 Comparison between calculated and experimental values of salt crystal content under different initial mole fractions

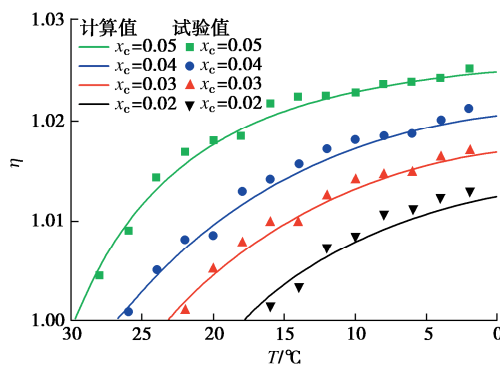


图10 不同初始摩尔分数下土体孔隙体积比变化计算值和试验值的对比情况

Fig. 10 Comparison of calculated and experimental values of change in pore volume ratio of soil with different initial mole fractions

3 结 论

本文在热力学理论的基础上, 考虑相变间化学势平衡和 Young-Laplace 方程, 建立了盐渍土在降温过

程中盐分结晶的数学模型。根据计算结果和试验结果比较与分析, 主要得到以下4点结论。

(1) 正温条件下, 盐渍土孔隙结晶半径随着温度的降低而减小, 且随着初始摩尔分数下降, r_c-T 曲线整体向右移动, 孔隙结晶半径发生变化时对应的初始温度越低, 孔隙内盐分结晶的温度也越低。

(2) 正温条件下, 温度和含盐量对盐分结晶行为具有明显的影响。随着温度下降和含盐量的增加, 盐渍土的液相饱和度降低, 盐晶体含量增加。且盐析温度随着含盐量增加而增加。

(3) 正温条件下, 随着温度降低和含盐量的增加, 盐渍土发生盐胀变形更为明显, 且在降温初期盐胀变形大于降温末期。

(4) 根据理论计算结果与盐渍土室内降温试验结果的对比情况, 该理论模型能够较好预测盐渍土降温过程中盐分结晶的相变行为。

利益冲突声明/Conflict of Interests: 所有作者声明不存在利益冲突。All authors disclose no relevant conflict of interest.

作者贡献/Authors' Contributions: 赵文沧、周凤玺参与理论模型的建立; 赵文沧、周凤玺、杨玉红完成数值计算分析; 赵文沧、周凤玺、杨玉红、冉跃、万旭升参与论文的写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。The theoretical model was designed by ZHAO Wencang and ZHOU Fengxi. The numerical calculation and analyses were conducted by ZHAO Wencang, ZHOU Fengxi and YANG Yuhong. The manuscript was drafted and revised by ZHAO Wencang, ZHOU Fengxi, YANG Yuhong, RAN Yue and WAN Xusheng. All the authors have read the last version of manuscript and consented for submission.

参考文献:

- [1] 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))
- [2] GAO G Y, ZHOU F X, WANG X. Steady-state analysis of heat-moisture-salt coupling in unsaturated layered soil[J]. Environmental Geotechnics, 2022, 9(5): 286-297.
- [3] WANG C, LAI Y M, YU F, et al. Estimating the freezing-thawing hysteresis of chloride saline soils based on the phase transition theory[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 135: 22-33.
- [4] KHVOROSTYANOV V I, CURRY J A. Thermodynamic

- theory of freezing and melting of water and aqueous solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(50): 11073-11085.
- [5] WU D Y, LAI Y M, ZHANG M Y. Heat and mass transfer effects of ice growth mechanisms in a fully saturated soil[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, **86**: 699-709.
- [6] JIANG Q, WARD M D. Crystallization under nanoscale confinement[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(7): 2066-2079.
- [7] 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.
- [8] TSUI N, FLATT R J, SCHERER G W. Crystallization damage by sodium sulfate[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, **4**(2): 109-115.
- [9] ANGELI M, BENAVENTE D, BIGAS J P, et al. Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones[J]. *Materials and Structures*, 2008, **41**(6): 1091-1108.
- [10] ROCHA F, MARTINS P M. Experimental investigation and kinetic modelling of crystal growth[C]// *Fifteenth International Symposium on Industrial Crystallization*, Sorrento, Italy, 2002.
- [11] SHAHIDZADEH-BONN N, DESARNAUD J, BERTRAND F, et al. Damage in porous media due to salt crystallization[J]. *Physical Review E*, 2010, **81**(6): 066110.
- [12] HAMILTON A, HALL C, PEL L. Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**(21): 212002.
- [13] ESPINOSA M R M, SCHERER G W. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone[J]. *Environmental Geology*, 2008, **56**(3): 605-621.
- [14] YOU Z M, LAI Y M, ZHANG M Y, et al. Quantitative analysis for the effect of microstructure on the mechanical strength of frozen silty clay with different contents of sodium sulfate[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, **76**(4): 143-157.
- [15] 周凤玺, 应 赛, 蔡袁强. 多孔介质中晶体的结晶压力分析[J]. *岩土工程学报*, 2019, **41**(6): 1158-1163. (ZHOU Fengxi, YING Sai, CAI Yuanqiang. Crystallization pressure of crystals in porous media[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2019, **41**(6): 1158-1163. (in Chinese))
- [16] STEIGER M. Crystal growth in porous materials: II: influence of crystal size on the crystallization pressure[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **282**(3/4): 470-481.
- [17] STEIGER M. Crystal growth in porous materials: I: the crystallization pressure of large crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **282**(3/4): 455-469.
- [18] 周凤玺, 冉 跃, 万旭升, 等. 盐渍土在蒸发过程中的水盐相变行为研究[J]. *岩土工程学报*, 2024, **46**(5): 1030-1038. (ZHOU Fengxi, RAN Yue, WAN Xusheng, et al. Water-salt phase transition of saline soils during evaporation[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2024, **46**(5): 1030-1038. (in Chinese))
- [19] 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.
- [20] FLATT R J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **242**(3/4): 435-454.
- [21] FEN-CHONG T, FABBRI A, THIERY M, et al. Poroelastic analysis of partial freezing in cohesive porous materials[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2013, **80**(2): 020910.
- [22] BRUN M, LALLEMAND A, QUINSON J F, et al. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry[J]. *Thermochimica Acta*, 1977, **21**(1): 59-88.