

氯离子对盐渍化寒区路基填土盐胀的影响研究

胡文柱¹, 王照威¹, 曹勇¹, 张璟^{2*}, 白瑞强²

(1. 中交一公局海威工程建设有限公司, 北京市 101119; 2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:盐渍化寒区路基填土通常为富含氯化钠和硫酸钠的复合盐渍土。为探究氯离子含量对盐渍化寒区路基盐胀的影响机制, 基于Pitzer离子模型中氯化钠-硫酸钠-水三元体系溶液计算理论, 结合FREZCHEM模型, 定量分析水分活度、成冰因子和过饱和比与温度、浓度比($\eta = m_{\text{Cl}^-}/m_{\text{SO}_4^{2-}}$)的内在关联, 研究了复合盐渍土的冻结温度和结晶过饱和比随硫酸钠含量、浓度比的变化规律, 揭示了氯化钠对硫酸盐渍土结晶的影响机制, 确定了硫酸盐渍土中添加氯化钠降低盐胀的临界浓度比。研究结果表明: FREZCHEM模型可用于分析复合盐渍土的冻结和盐分结晶特性, 成冰因子与温度和溶液浓度密切相关, 当其等于1时, 孔隙溶液处于热力学平衡状态; 氯化钠对硫酸钠结晶析出具有促进或抑制双重作用, 当盐渍土中硫酸钠的浓度大于1.0 mol/kg时, 按照临界浓度比大于2.5添加氯化钠, 会显著降低硫酸盐渍土的盐胀变形。同时, 现场施工中采用盐化法可有效抑制盐渍化寒区路基的盐胀变形。

关键词:复合盐渍土; 冻结温度; 盐分结晶; 过饱和比; 临界浓度比

中图分类号: U416.1

文献标志码: A

Effect of Chloride Ions on Salt Expansion of Salinized Subgrade Fill Soil in Cold Regions

HU Wenzhu¹, WANG Zhaowei¹, CAO Yong¹, ZHANG Jing^{2*}, BAI Ruiqiang²

(1. China Communications First Public Bureau Haiwei Engineering Construction Co., Ltd., Beijing 101119, China; 2. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: Salinized subgrade fill soil in cold regions typically comprises composite saline soil rich in sodium chloride and sodium sulfate. This study aimed to explore the mechanism of the effect of chloride ion content on salt expansion of the salinized subgrade in cold regions. Based on the calculation theory of the sodium chloride-sodium sulfate-water ternary system solution in the Pitzer ion model and combined with the FREZCHEM model, the study quantitatively analyzed the intrinsic connection between water activity, freezing factor, and supersaturation ratio with temperature and concentration ratio ($\eta = m_{\text{Cl}^-}/m_{\text{SO}_4^{2-}}$). It investigated the variation patterns of the freezing temperature and crystallization supersaturation ratio of composite saline soil with sodium sulfate content and concentration ratio, revealed the impact mechanism of sodium chloride on the crystallization of sulfate saline soil, and determined the critical concentration ratio for adding sodium chloride to sulfate saline soil to reduce salt expansion. The results show that the FREZCHEM model can be used to analyze composite saline soil's freezing and salt crystallization characteristics. The ice formation factor is closely related to temperature and solution concentration, and when it equals 1, the pore solution is in thermodynamic equilibrium. Sodium chloride has a dual role in promoting or inhibiting the crystallization of sodium sulfate. When the concentration of sodium sulfate in the saline soil exceeds 1.0 mol/kg, the salt expansion deformation of sulfate saline soil will be significantly reduced by adding

收稿日期: 2024-07-04(修改稿)

基金项目: 甘肃省科技计划项目(编号: 23JRRA667)

作者简介: 胡文柱, 男, 高级工程师. E-mail: 19805182592@163.com

*通信作者: 张璟, 男, 博士, 助理研究员. E-mail: zhangjing@lzb.ac.cn

sodium chloride according to a critical concentration ratio greater than 2.5. Meanwhile, the salinization method applied during on-site construction can effectively suppress the salt expansion and deformation of the roadbed in saline cold areas.

Keywords: composite saline soil; freezing temperature; salt crystallization; supersaturation ratio; critical concentration ratio

0 引言

中国西部六省区(陕、甘、宁、青、蒙、新)寒区盐渍土(以氯盐渍土、硫酸盐渍土为主)面积占中国的69.03%,是西部大开发和“一带一路”重大战略实施的核心区^[1-2]。盐渍土作为寒区工程道路路基填料、建筑物地基时,诱发了严重的溶陷、盐胀和腐蚀等工程病害,尤其是硫酸钠盐渍土盐胀特性诱发的寒区工程病害最显著^[3-4]。温差变化、降雨与蒸发作用和反复冻融循环诱发寒区硫酸盐渍土内水分、盐分迁移聚集,导致土体内冰水相变与盐分结晶膨胀产生明显的盐冻胀变形,使公路、铁路及建筑物基础等寒区基础工程产生开裂、路基胀松和不均匀隆起等工程病害,严重威胁盐渍化寒区工程的安全运营^[5-10]。因此,开展寒区硫酸盐渍土盐冻胀防治机理的研究对盐渍化寒区工程的建设 and 工程病害的防治具有重要的现实意义。

国内外学者基于试验研究和理论分析,研究了硫酸盐渍土的盐胀特性,并提出了相应的防治措施。硫酸盐渍土的盐胀变形与初始水分含量、盐分含量、温度梯度、盐分种类、补水条件及土体颗粒组成等因素密切相关^[8-14]。冻结过程中,水分在土水势的作用下,从未冻结区域向冻结区域迁移。盐分伴随水分,以对流-扩散的形式向冻结区迁移,导致冻结区盐分含量增大^[6-7]。盐分结晶形成的盐晶体体积膨胀导致土体产生显著的盐胀变形。Wan等^[5]通过试验研究和理论分析,确定了土体冻结温度与盐分种类、初始水分含量及盐分含量间的定量关系,并构建了冻结温度的计算理论;Xiao等^[9]基于相变理论,阐明了含氯化钠硫酸盐渍土冻结温度随氯化钠、硫酸钠含量的变化规律,并建立了相应的计算模型。硫酸盐渍土的盐分结晶与土体的冻结状态密切相关,上述研究为阐明硫酸钠盐渍土中冰水相变和盐分结晶提供了理论基础。硫酸钠盐渍土在冻结过程中涉及水-热-盐-力间的耦合作用机制,刘国田等^[6]、Zhang

等^[14]、路建国等^[15]基于理论分析,构建了盐渍土在冻结过程中的多场耦合模型,阐明了硫酸盐渍土在冻结过程中水-热-盐传递、冰水相变、盐分结晶及诱发的盐冻胀变形内在机制。同时,为了防治盐胀对已建盐渍化寒区工程的不利影响,赵德安等^[16]、程卓等^[17]采用土体改良方法进行了相关的试验研究,在实际工程中具有较好的防盐胀效果;李宏波等^[18]针对盐渍土地基U形渠道衬砌盐侵蚀和盐冻胀病害进行了冻融循环试验,为盐渍土区渠道病害防治提供了理论支撑。对于多年冻土区的硫酸盐渍土的盐胀问题,Ma等^[11]提出了“透水土工布-块碎石-防水土工布-风积沙”的防盐措施,可有效地抑制路基中水分和盐分的迁移。上述研究为研究硫酸盐渍土水盐迁移和盐胀变形机理奠定了理论基础,同时也为盐渍土区工程建设提供了理论支撑。然而,硫酸钠盐渍土中普遍含有氯盐,上述研究未能很好地揭示氯离子对硫酸盐渍土盐胀的影响机制。此外,盐渍化寒区工程建设中往往会采用盐化法以降低硫酸盐渍土的盐胀变形,即向硫酸盐渍土中添加NaCl以抑制土体的盐胀变形。研究表明:当 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的比值在一定阈值时,氯盐对硫酸盐渍土的盐胀变形具有显著的抑制作用^[19-20]。

综上所述,盐渍土中氯离子对硫酸盐渍土中盐分结晶的影响作用机制尚不明确,亟待阐明复合盐渍土中氯离子对硫酸钠盐渍土内盐分结晶的影响机制。孔隙溶液的冻结温度和过饱和比为判定土体冻结和盐分结晶析出的关键参数。基于Pitzer离子模型中氯化钠-硫酸钠-水三元体系溶液计算理论,结合FREZCHEM模型,确定了水分活度、成冰影响因子和过饱和比与温度、浓度比($\eta = m_{\text{Cl}^-}/m_{\text{SO}_4^{2-}}$)的定量关系,明晰了复合盐渍土的冻结温度和过饱和比与氯化钠、硫酸钠含量的内在机制,揭示了复合盐渍土中氯离子对硫酸盐渍土盐胀的作用机理,研究结果可为硫酸盐渍土的防治和利用提供理论支撑。

1 氯化钠-硫酸钠-水三元体系溶液理论模型

基于 Zhang 等^[14]修正的盐渍土冰-水相变动力学模型可知,成冰因子作为盐渍土中冰-水相变的驱动因素,成冰因子随温度的降低而增大,随浓度的增大而降低。盐渍土中冰-水相变动力学模型为:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \begin{cases} C_w K_{wi} (U_{ice} - 1)^{n_i}, & \text{当 } U_{ice} \geq 1 \text{ 和 } C_w > 0 \\ -C_i K_{iw} (1 - U_{ice})^{n_i}, & \text{当 } U_{ice} < 1 \text{ 和 } C_i > 0 \end{cases} \quad (1)$$

式中: $\frac{\partial m_i}{\partial t}$ 为冰水相变的速率; K_{wi} 和 K_{iw} 为冰-水相变动力学参数; n_i 为材料参数; C_w 和 C_i 为水和冰的浓

度; U_{ice} 为成冰因子。

成冰因子与任意状态下水分活度 a_w 和平衡状态下水分活度 $a_{w,ice}$ 有关,成冰因子表示为^[14]:

$$U_{ice} = \frac{a_w}{a_{w,ice}} \quad (2)$$

式(2)中水分活度受溶液浓度和温度的双重影响。当溶液处在平衡状态下,水分活度等于平衡常数。基于 FREZCHEM 模型^[21-22],平衡常数 K_{ice} 的表达式为:

$$\ln K_{ice} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + \frac{a_5}{T} + a_6 \ln T \quad (3)$$

式中: a_i 为拟合参数,具体取值如表 1 所示。

表 1 Pitzer-equation 参数和溶解度积

Table 1 Pitzer-equation parameters and solubility constants

参数	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
A_ϕ	8.7E+01	8.5E-02	-8.9E-05	4.9E-08	-1.3E+03	-1.8E+01
β_{NaCl}^0	7.8E+00	-8.4E-03	1.4E-05	-8.8E-09	-5.0E+02	-8.2E-01
β_{NaCl}^1	8.7E+02	6.1E-01	-4.8E-04	1.9E-07	-1.7E+04	-1.7E+02
C_{NaCl}^ϕ	1.7E+00	2.3E-03	-2.5E-06	1.2E-09	-1.4E+00	-3.9E-01
$\beta_{Na_2SO_4}^0$	-1.3E+00	4.4E-03	-3.5E-09	-9.3E-10	1.4E+01	-5.8E-03
$\beta_{Na_2SO_4}^1$	-1.4E+00	1.1E-02	-1.8E-07	-4.5E-09	9.3E+01	-1.7E-01
$C_{Na_2SO_4}^\phi$	2.1E-01	-7.2E-04	0.0E+00	-1.1E-10	4.4E+00	-1.9E-03
$\theta_{Cl^-, SO_4^{2-}}$	7.0E-02	0.0E+00	0.0E+00	-7.8E-10	-1.0E+00	0.0E+00
$\Psi_{Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}}$	4.0E+00	1.1E-03	0.0E+00	0.0E+00	-1.0E+02	-7.16E-01
$\ln K_{ice}$	7.9E+03	1.2E+01	-1.7E-02	1.2E-05	-9.3E+04	-1.7E+03
$\ln K_0$	-4.6E+01	1.8E-01	-9.8E-05	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00

溶液的过饱和比为孔隙溶液中盐分结晶析出的主导因素。基于成冰影响因子,修正的溶液-盐晶体结晶相变动力学模型为^[14]:

$$\frac{\partial m_c}{\partial t} = \begin{cases} C_s K_{sc} (U_a - U_{a,start})^{n_c} & \text{当 } U_a \geq U_{a,start} \text{ 和 } C_s > 0 \\ -C_c K_{cs} (1 - U_a)^{n_c} & \text{当 } U_a < 1 \text{ 和 } C_c > 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中: $\frac{\partial m_c}{\partial t}$ 为盐结晶相变的速率; K_{sc} 和 K_{cs} 为结晶动力学参数; n_c 为与材料有关的参数; C_s 和 C_c 为溶质和盐晶体的浓度; U_a 为过饱和度。

溶液的过饱和度随浓度增大和温度降低而增大,过饱和度 U_a 表示为^[6]:

$$U_a = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} \right)^{\nu} \left(\frac{m_{\pm}}{m_{\pm,0}} \right)^{\nu} \left(\frac{a_w}{a_{w,ice}} \right)^{\nu_w} =$$

$$\left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} \right)^{\nu} \left(\frac{m_{\pm}}{m_{\pm,0}} \right)^{\nu} (U_{ice})^{\nu_w} \quad (5)$$

式中: a_{\pm} 和 $a_{\pm,0}$ 为任意状态和饱和状态下的平均离子活度; γ_{\pm} 和 $\gamma_{\pm,0}$ 为任意温度和饱和状态下的平均离子活度系数; m_{\pm} 和 $m_{\pm,0}$ 为任意温度和平衡状态下溶液的平均摩尔质量; ν 为总的离子数量; ν_w 为盐晶体中水分子的化学计量数。

对于单组分和多组分电解质溶液,硫酸钠溶液的过饱和度可以表示为^[22]:

$$U_a = \frac{K_a}{K_0} = \exp(\ln K_a - \ln K_0) \quad (6)$$

式中: K_0 为溶解常数,可以通过式(3)获得,所涉及的参数 a_i ,按表 1 取值。

溶液溶解度系数取决于离子的活度系数、平均

离子活度及水的活度, K_a 可以表示为^[23]:

$$\ln K_a = \ln \left[(\gamma_{\pm} m_{\pm})^{\nu} a_w^{\nu_w} \right] \quad (7)$$

对于硫酸钠溶液, 平均离子质量摩尔浓度 m_{\pm} 和离子活度系数 γ_{\pm} 可以表示为^[23]:

$$m_{\pm} = \left[(m_{\text{Na}^+})^2 (m_{\text{SO}_4^{2-}})^1 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

$$\gamma_{\pm} = \left[(\gamma_{\text{Na}^+})^2 (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^1 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

式中: m_{Na^+} 为溶液中 Na^+ 的质量摩尔浓度; $m_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为 SO_4^{2-} 的质量摩尔浓度; γ_{Na^+} 为溶液中 Na^+ 的活度系数; $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为 SO_4^{2-} 的活度系数。

对于 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系溶液, 水分活度表示为^[23]:

$$\ln a_w = -\frac{M_w}{1000} (m_{\text{Na}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{Cl}^-}) \phi \quad (10)$$

式中: M_w 为水的相对分子质量; m_{Cl^-} 为 Cl^- 的质量摩尔浓度; ϕ 为渗透系数, 可以表示为^[23]:

$$\phi - 1 = \frac{2}{m_{\text{Na}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{Cl}^-}} \times \left\{ -\frac{A_{\phi} I^{3/2}}{1 + b(I)^{1/2}} + \frac{m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} (B_{\text{NaCl}}^{\phi} + 2ZC_{\text{NaCl}}) + m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} (B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi} + 2ZC_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}^{\phi} + m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \Psi_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}}{1} \right\} \quad (11)$$

式中: A_{ϕ} 为渗透系数的 Debye-Huckel 系数, FREZCHEM 模型中 A_{ϕ} 采用拟合公式(3)进行计算, 具体拟合参数如表1所示; b 为经验常数, 取 $1.2 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$; I 为离子的强度, 可以表示为:

$$I = \frac{1}{2} \left\{ (m_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2) + (m_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2) + (m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) \right\} \quad (12)$$

式中: Z_{Na^+} 、 Z_{Cl^-} 、 $Z_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为该离子的价数。其中, Z 表示为:

$$Z = m_{\text{Na}^+} |Z_{\text{Na}^+}| + m_{\text{Cl}^-} |Z_{\text{Cl}^-}| + m_{\text{SO}_4^{2-}} |Z_{\text{SO}_4^{2-}}| \quad (13)$$

$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系溶液中, 离子的活度系数 γ_{Na^+} 、 $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 γ_{Cl^-} 分别表示为^[23]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Na}^+} = & \left\{ Z_{\text{Na}^+}^2 \cdot F + 2m_{\text{Cl}^-} (B_{\text{NaCl}} + ZC_{\text{NaCl}}) + \right. \\ & 2m_{\text{SO}_4^{2-}} (B_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + ZC_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \Psi_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + \\ & \left. |Z_{\text{Na}^+}| \left[(m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{NaCl}}) + (m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = & \left\{ Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \cdot F + 2m_{\text{Na}^+} (B_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + ZC_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) + \right. \\ & 2m_{\text{Cl}^-} \cdot \Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \Psi_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + \\ & \left. |Z_{\text{SO}_4^{2-}}|^2 \left[(m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{NaCl}}) + (m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Cl}^-} = & \left\{ Z_{\text{Cl}^-}^2 \cdot F + 2m_{\text{Na}^+} (B_{\text{NaCl}} + ZC_{\text{NaCl}}) + \right. \\ & 2m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{Na}^+} \cdot \Psi_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + \\ & \left. |Z_{\text{Cl}^-}| \left[(m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{NaCl}}) + (m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

其中, 参数 F 可以表示为:

$$\begin{aligned} F = & \left\{ -A_{\phi} \left\{ \frac{I^{1/2}}{1 + b(I)^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln [1 + b(I)^{1/2}] \right\} + \right. \\ & m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot B'_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot B'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + \\ & \left. m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \Phi'_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

式(11)、(14)~(17)所涉及的第二维里系数 $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 、 $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 、 $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi}$ 、 $B'_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 、 B_{NaCl} 、 C_{NaCl} 、 B_{NaCl}^{ϕ} 、 B'_{NaCl} 、 $\Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}$ 、 $\Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}^{\phi}$ 、 $\Phi'_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}$ 、 $\Psi_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}$ 与 Pitzer 公式拟合参数密切相关, 第二维里系数可以分别表示为:

$$B_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 + \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1 \cdot g[\alpha(I)^{1/2}] \quad (18)$$

式中: $g(x) = 2[1 - (1+x)e^{-x}]/x^2$, 对于非 2-2 型电解质溶液, $\alpha = 2.0 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$ 。

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi}}{2(Z_{\text{Na}^+} Z_{\text{SO}_4^{2-}})^{1/2}} \quad (19)$$

$$B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi} = \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 + \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1 e^{[-\alpha(I)^{1/2}]} \quad (20)$$

$$B'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1 \frac{g'[\alpha(I)^{1/2}]}{I} \quad (21)$$

式中: $g'(x) = -2\{1 - [1 + x + (x^2/2)]e^{-x}\}/x^2$ 。

$$B_{\text{NaCl}} = \beta_{\text{NaCl}}^0 + \beta_{\text{NaCl}}^1 \cdot g[\alpha(I)^{1/2}] \quad (22)$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{NaCl}}^{\phi}}{2(Z_{\text{Na}^+} Z_{\text{Cl}^-})^{1/2}} \quad (23)$$

$$B_{\text{NaCl}}^{\phi} = \beta_{\text{NaCl}}^0 + \beta_{\text{NaCl}}^1 e^{[-\alpha(I)^{1/2}]} \quad (24)$$

$$B'_{\text{NaCl}} = \beta_{\text{NaCl}}^1 \frac{g[\alpha(I)^{1/2}]}{I} \quad (25)$$

$$\Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} = \theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + E_{\theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}} \quad (26)$$

其中, 离子间短程相互作用的位能的积分 $J(x)$ 可以表示为:

$$J(x) = x[4 + C_1 x^{-C_2} e^{(-C_3 x^{C_2})}]^{-1} \quad (27)$$

式中: $C_1 = 4.581$, $C_2 = 0.7237$, $C_3 = 0.0120$, $C_4 =$

0.528 0。

$$\Phi_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} = \theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} + E_{\theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}} + IE_{\theta'_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}} \quad (28)$$

式中: $E_{\theta'_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}}$ 为 $E_{\theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}}$ 的一阶导数。

$$\Phi'_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} = E_{\theta'_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}} \quad (29)$$

式(18)~(29)所涉及的 Pitzer 离子参数,采用拟合公式(3)进行计算,具体拟合参数如表 1 所示。其中,基于 FREZCHEM 研究结果,进行 NaCl-H₂O 二元溶液的拟合参数(β_{NaCl}^0 、 β_{NaCl}^1 、 C_{NaCl}^ϕ)、Na₂SO₄-H₂O 二元溶液的拟合参数($\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0$ 、 $\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1$ 、 $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^\phi$)、不同种类的同号离子的相互作用参数 $\theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}$ 和 3 个不同种类离子间的作用参数 $\Psi_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}}$ 的取值^[21-23]。

2 试验结果分析与讨论

2.1 水分活度随温度和浓度比变化规律

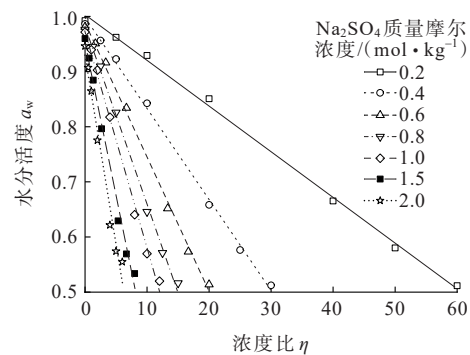
纯水中水分活度仅受温度变化的影响,对于盐溶液而言,温度和溶液的浓度作为水分活度变化的决定性因素。基于 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系理论模型研究,分析水分活度随浓度比 η ($\eta = m_{\text{Cl}^-}/m_{\text{SO}_4^{2-}}$) 和温度 T 的变化规律。NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系溶液,水的活度 a_w 可以表示为:

$$a_w = f(T, \eta, m_0) \quad (30)$$

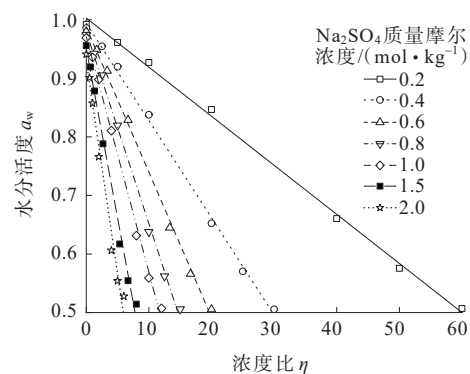
式中: m_0 为硫酸钠的浓度 (mol/kg), $m_0 = \{0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0\}$; T 为温度 (°C), $T = \{-10, 0, 10, 25\}$; 浓度比 η 为 0~60。

图 1 给出了 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系溶液中水分活度随浓度比和温度的变化规律。溶液浓度保持不变时,水分活度随温度降低而降低的变化趋势不明显,而当温度相同时,水分活度随硫酸钠浓度和浓度比增大而降低,研究表明温度和溶液浓度为水分活度降低的主控因素。

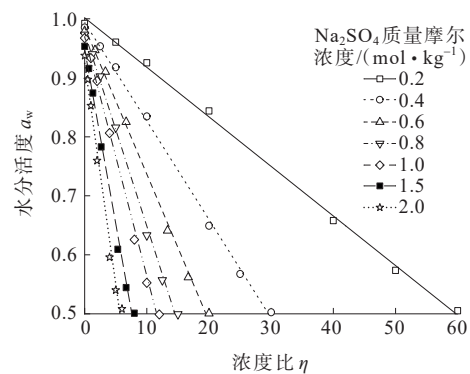
为了验证 FREZCHEM 模型分析含氯化钠硫酸盐渍土冻结和盐分结晶的可靠性,基于 Wan 等^[5]的试验数据和 Xiao 等^[9]所建立的盐渍土冻结温度的理论公式,分析在不同的硫酸钠和氯化钠含量下,复合盐渍土冻结温度随盐分含量的变化规律。图 2 给出了 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系复合盐渍土的冻结温度随硫酸钠和氯化钠含量的分布。由图 2 可知:计算结果和试验数据具有较好的吻合性,表明基于 FREZCHEM 模型,可以很好地揭示 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系复合盐渍土的冻结特性。研究表明,浓



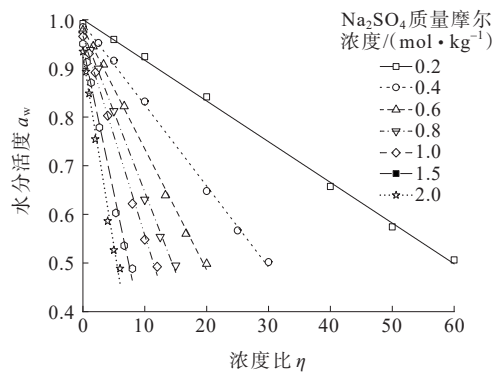
(a) $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$



(b) $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c) $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$



(d) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 1 氯化钠-硫酸钠-水三元体系中水分活度
Figure 1 Water activity of the NaCl-Na₂SO₄-H₂O ternary system

度比越大,水分的活度越低,直接导致冻结温度下降。硫酸钠含量相同时,土体的冻结温度随氯化钠含量的增大而降低。

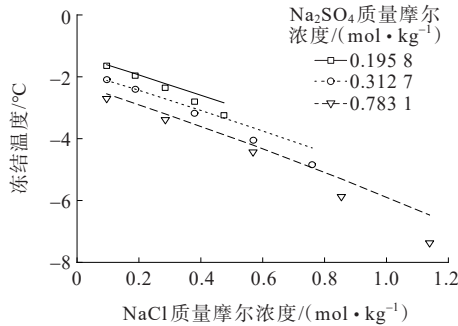


图2 复合盐渍土的冻结温度

Figure 2 Freezing temperatures of soils with multi-component solutes

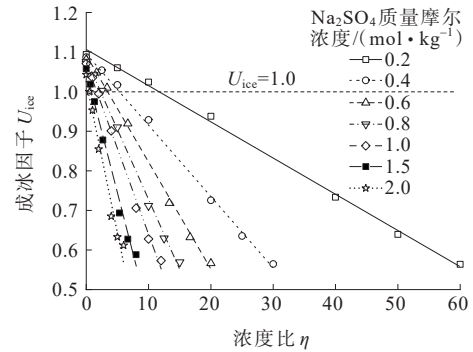
2.2 成冰因子随温度和浓度比变化规律

类似于过饱和度的概念,成冰因子作为盐溶液中冰-水相变的驱动因素,可以很好地揭示盐渍土中冰-水相变作用^[14]。溶质的浓度和温度对成冰因子具有关键的影响作用。因此,基于NaCl-Na₂SO₄-H₂O三元体系理论模型研究,分析成冰因子随浓度比 η 和温度 T 的变化规律,进而揭示含氯化钠硫酸盐渍土中的冰水相变作用。NaCl-Na₂SO₄-H₂O三元体系溶液,成冰因子 U_{ice} 可以表示为:

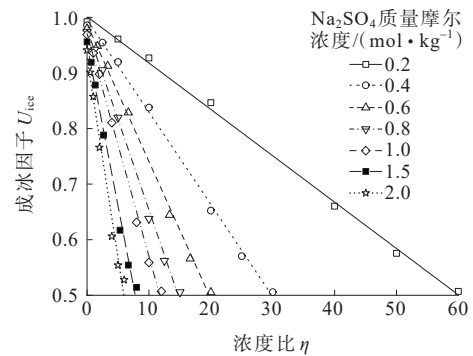
$$U_{ice} = f(T, \eta, m_0) \quad (31)$$

式中: m_0 为硫酸钠质量摩尔浓度(mol/kg), $m_0 = \{0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0\}$; T 为温度(°C), $T = \{-10, 0, 10, 25\}$;浓度比 η 为0~60。

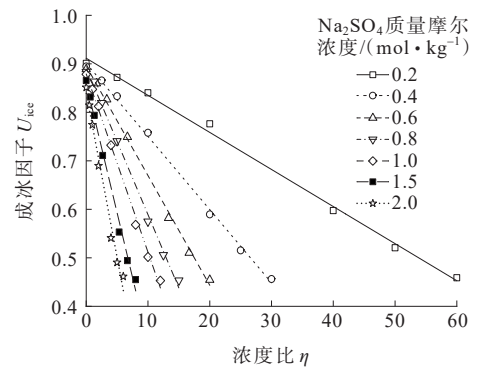
图3给出了NaCl-Na₂SO₄-H₂O三元体系溶液中成冰因子随浓度比和温度的变化规律。分析可知:温度不变时,成冰因子随硫酸钠和浓度比增大而降低。研究表明,孔隙溶液浓度越大,水分活度越低,导致冻结温度越低。溶质浓度不变时,成冰因子随温度降低而逐渐增大。分析可知,温度作为冰-水相变的外部诱导因素,温度越低,促进了孔隙中水分的冻结。整体分析可知,当温度大于NaCl-Na₂SO₄-H₂O三元体系溶液的冻结温度时,随着温度的降低,成冰因子逐渐增大接近冰水相变阈值1;当温度降低到一定程度,成冰因子达到阈值1,溶液中水分和冰晶体处于热力学平衡状态,此时的温度即为溶液的冻结温度。因此,成冰因子阐明了盐溶液中溶质浓度和温度对冰-水相变作用的影响,可用于揭示盐渍土中冰-水相变作用。



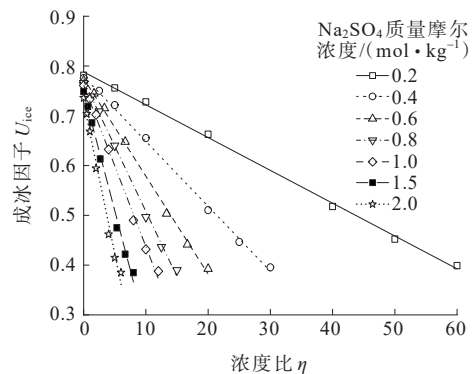
(a) $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$



(b) $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c) $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$



(d) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

图3 氯化钠-硫酸钠-水三元体系中成冰因子
Figure 3 Formation factor of ice crystals of the NaCl-Na₂SO₄-H₂O ternary system

2.3 过饱和度随温度和浓度比的变化规律

过饱和度为溶液中盐分结晶的主导因素。基于 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系理论模型的研究,分析过饱和度随浓度比 η 和温度 T 的变化规律,进而揭示含氯化钠硫酸盐渍土的盐分结晶机制。

NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系溶液,过饱和度 U_a 可以表示为:

$$U_a = f(T, \eta, m_0) \quad (32)$$

式中: m_0 为硫酸钠质量摩尔浓度 (mol/kg), $m_0 = \{0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0\}$; T 为温度 (°C), $T = \{-10, 0, 10, 25\}$; 浓度比 η 为 0~60。

图 4 给出了 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系溶液中过饱和度随温度和浓度比的变化规律。由图 4 可知: 当温度相同,硫酸钠溶液的浓度不同时,溶液的过饱和度随浓度比增加,均表现出先增大后降低的变化规律,且峰值过饱和度随硫酸钠溶液浓度的增大而增大。研究表明,在过饱和度随浓度比增大阶段,溶液的过饱和度随氯离子含量增加而增大,促进了硫酸钠溶液的结晶析出;在过饱和度达到峰值点后,溶液中过多的氯离子明显地降低了溶液的过饱和度,显著抑制了硫酸钠溶液的结晶析出。

土体孔隙中添加氯化钠,当其浓度小于临界浓度比时,会显著提高孔隙溶液的过饱和度,促使盐分结晶析出,对硫酸钠的结晶具有促进作用;当添加浓度大于临界浓度比时,会明显地降低土体的冻结温度,导致溶液的水分活度降低,使土体在更低的温度才能达到饱和状态,抑制了盐分的结晶析出。因此,采用向土体中加入氯化钠的方式来减缓硫酸盐渍土的盐胀变形具有一定的适用范围,只有在较高盐分含量的硫酸盐渍土中具有较好的防盐胀效果。

图 5 给出了 NaCl-Na₂SO₄-H₂O 三元体系溶液中峰值过饱和度对应的临界浓度比随温度和硫酸钠溶液浓度的变化规律。分析可知: 当温度相同、硫酸钠含量不同时,临界浓度比随硫酸钠浓度的增大而降低。研究表明,孔隙溶液的浓度越大,在土体中添加氯化钠会更有效地降低其盐胀变形。当盐渍土中硫酸钠的质量摩尔浓度大于 1.0 mol/kg 时,采用浓度比大于 2.5,会显著地降低硫酸盐渍土的盐胀变形。而对于低浓度,硫酸钠溶液达到过饱和状态时的临界浓度比较大。因此,向土体中加入氯化钠的方式不适用于低含盐硫酸盐渍土以减缓盐胀变形。

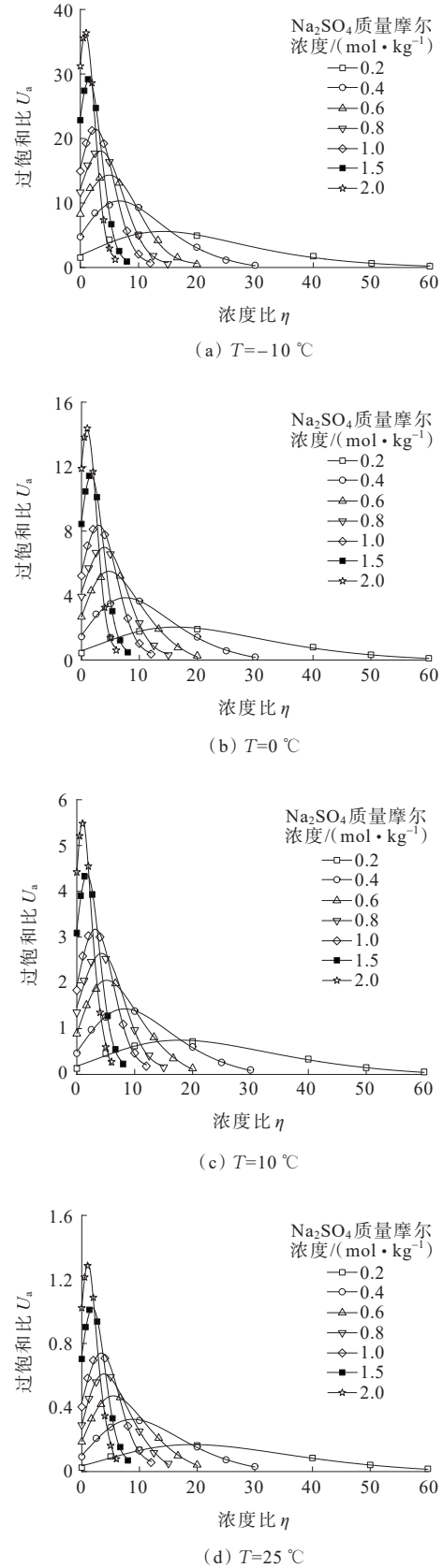


图 4 氯化钠-硫酸钠-水三元体系中过饱和度
Figure 4 Supersaturation of the NaCl-Na₂SO₄-H₂O
ternary system

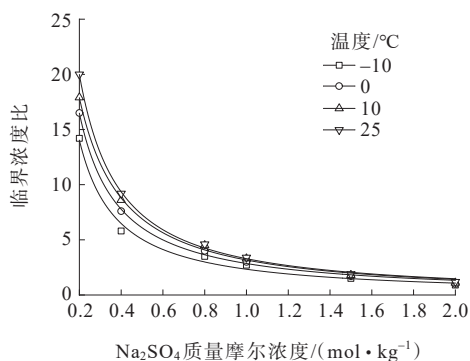


图5 临界浓度比随硫酸钠浓度的变化

Figure 5 Variation of critical concentration ratio with concentration of sodium sulfate solution

3 讨论

在盐渍化寒区道路建设和维护中,防止盐胀和冻胀是关键的一环。选择抗冻、抗盐胀的路基材料是防止冻胀和盐胀的基础。研发和使用具有良好排水性和低冻胀性的新型路基材料,如改性土或添加抗冻剂的土壤,可以有效减少冻胀和盐胀现象。特别是对于含盐量高的土壤,可以采用淋洗、置换等方法降低土壤中的盐分含量。此外,还可以考虑使用盐化法进行盐胀防治,即按照一定添加量向盐渍土中加入NaCl,进而改变土体的冻结和盐胀特性。盐渍土的冻结温度与土体中盐分含量、盐分的类型密切相关,向土体中加入氯化钠会显著降低其冻结温度,同时当添加的盐分含量大于临界浓度比时,会抑制土体中硫酸钠结晶析出,进而降低盐渍化寒区路基的盐冻胀变形。相较于土质改良、添加防盐剂、预溶固结、基底换填等防盐措施,盐化法基于物理化学的方法,通过抑制土体中盐分结晶,减少土体盐胀变形,是一种有效的防治盐渍化寒区路基盐胀变形的措施。

4 结论

基于氯化钠-硫酸钠-水三元体系溶液理论模型,分析了土体的冻结温度和盐分结晶析出过饱和比与温度、氯化钠含量、硫酸钠含量的定量关系,揭示了复合盐渍土中氯离子对土体冻结和盐分结晶的影响机制,确定了采用添加氯化钠降低硫酸盐渍土盐胀的有效浓度比,得出以下主要结论:

(1) 基于FREZCHEM模型计算得到复合盐渍土的冻结温度与试验数据具有较好的吻合性,揭示

了NaCl-Na₂SO₄-H₂O三元体系复合盐渍土的冻结特性,可用于分析复合盐渍土中的盐胀特性。

(2) 成冰因子随温度降低而增大,随浓度增大而降低。当成冰因子为1时,孔隙溶液处于热力学平衡状态,可用于定量分析复合盐渍土冻结温度与溶液浓度内在机制。

(3) 在土体添加氯化钠会显著降低高盐分硫酸盐渍土的盐胀变形。当盐渍土中硫酸钠的质量摩尔浓度大于1.0 mol/kg时,按照浓度比大于2.5添加氯化钠,会显著降低硫酸盐渍土的盐胀变形。

参考文献:

References:

- [1] WAN X S, HU Q J, LIAO M K, et al. Salt crystallization in cold sulfate saline soil[J]. Cold Regions Science and Technology, 2017, 137: 36-47.
- [2] 钟昌茂, 万旭升, 龚富茂, 等. 硫酸盐渍土物理特性及纳米SiO₂固化机理研究[J]. 中外公路, 2021, 41(2): 267-272.
ZHONG Changmao, WAN Xusheng, GONG Fumao, et al. Study on the physical properties of sulfate saline soil and the solidification mechanism of nano SiO₂[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2021, 41(2): 267-272.
- [3] 陈子敬. 砾石隔断层对寒区盐渍土路基边坡稳定性的影响[J]. 中外公路, 2019, 39(6): 16-19.
CHEN Zijong. Effect of gravel interlayer on the stability of saline soil roadbed slopes in cold regions[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2019, 39(6): 16-19.
- [4] 万旭升, 颜梦宇, 路建国, 等. 硫酸钠粉质黏土变形规律及改良研究[J]. 公路交通科技, 2023, 40(9): 63-74.
WAN Xusheng, YAN Mengyu, LU Jianguo, et al. Study on deformation rule and improvement of sodium sulfate silty clay[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2023, 40(9): 63-74.
- [5] WAN X S, LAI Y M, WANG Chong, et al. Experimental study on the freezing temperatures of saline silty soils[J]. Permafrost and Periglacial Processes, 2015, 26(2): 175-187.
- [6] 刘国田, 雷明轩, 张超. 察尔汗盐湖地区公路岩盐地层溶陷特性试验分析[J]. 中外公路, 2021, 41(6): 47-51.
LIU Guotian, LEI Mingxuan, ZHANG Chao. Experimental and analysis of thaw settlement characteristics of road rock salt strata in Qarhan Salt Lake Area[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2021, 41(6): 47-51.
- [7] 吴道勇, 赖远明, 马勤国, 等. 季节冻土区水盐迁移及土体

- 变形特性模型试验研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(2): 465-476.
- WU Daoyong, LAI Yuanming, MA Qinguo, et al. Model test study of water and salt migration and deformation characteristics in seasonally frozen soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(2): 465-476.
- [8] 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.
- 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.
- [9] XIAO Z A, LAI Y M, ZHANG M Y, et al. Study on the freezing temperature of saline soil[J]. Acta Geotechnica, 2018, 13(1): 195-205.
- [10] MA Q G, LAI Y M, ZHANG M Y, et al. Freezing-thawing behaviour of saline soil with various anti-saline measures [J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2019, 23(10): 1178-1202.
- [11] MA Q G, LAI Y M, ZHANG M Y, et al. Model test study on the anti-saline effect of the crushed-rock embankment with impermeable geotextile in frozen saline soil regions [J]. Cold Regions Science and Technology, 2017, 141: 86-96.
- [12] 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): 1-11.
- [13] ZHAO Y H, LAI Y M, PEI W S, et al. An anisotropic bounding surface elastoplastic constitutive model for frozen sulfate saline silty clay under cyclic loading[J]. International Journal of Plasticity, 2020, 129: 102668.
- [14] ZHANG J, LAI Y M, ZHAO Y H, et al. Study on the mechanism of crystallization deformation of sulfate saline soil during the unidirectional freezing process[J]. Permafrost and Periglacial Progress, 2021.
- [15] 路建国, 万旭升, 刘力, 等. 降温过程硫酸钠盐渍土水-热-盐相互作用过程[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2022, 54(2): 126-134.
- LU Jianguo, WAN Xusheng, LIU Li, et al. Water-heat-salt interaction of sodium sulfate saline soil during a cooling process[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2022, 54(2): 126-134.
- [16] 赵德安, 余云燕, 马惠民, 等. 新疆铁路路基次生盐渍化试验研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(4): 745-751.
- ZHAO De'an, YU Yunyan, MA Huimin, et al. Secondary salinization of subgrade of Southern Xinjiang Railway[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(4): 745-751.
- [17] 程卓, 崔高航, 高泽宁, 等. 冻融循环对粉煤灰改良盐渍土抗剪特性影响研究[J]. 中外公路, 2021, 43(3): 205-211.
- CHENG Zhuo, CUI Gaohang, GAO Zeyu, et al. Study on the effect of freeze-thaw cycles on the shear characteristics of fly ash-improved saline soil[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2021, 43(3): 205-211.
- [18] 李宏波, 田军仓, 于广云, 等. U形渠道地基用盐渍土冻融试验[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(4): 1077-1084.
- LI Hongbo, TIAN Juncang, YU Guangyun, et al. Freeze-thaw experiment of saline soil for U-shaped channel foundation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(4): 1077-1084.
- [19] FANG J H, LI X, LIU J K, et al. The crystallization and salt expansion characteristics of a silty clay[J]. Cold Regions Science and Technology, 2018, 154: 63-73.
- [20] 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 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.
- [21] MARION G M, FARREN R E. Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(9): 1305-1318.
- [22] HARVIE C E, MOLLER N, WEARE J H, et al. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(4): 723-751.
- [23] PITZER K S. Ion interaction approach: Theory and data correlation[M]. in: K. S. Pitzer (Ed.), Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Second ed., CRC Press, Berlin, 1991: 75-153.