

# 高吸力下持水曲线的温度效应及其吸附热力学模型

秦冰<sup>1</sup>, 陈正汉<sup>2</sup>, 孙发鑫<sup>2</sup>, 方祥位<sup>2</sup>, 刘月妙<sup>3</sup>, 王驹<sup>3</sup>

(1. 后勤工程学院营房管理与环境工程系, 重庆 401311; 2. 岩土力学与地质环境保护重庆市重点实验室, 重庆 401311;  
3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

**摘要:** 以高庙子膨润土为例, 对高吸力下持水曲线的温度效应进行了试验研究和理论分析。试验结果表明, 在试验范围内, 随着温度升高, 吸力平衡时间会显著缩短, 持水能力会下降, 高吸力段内持水曲线的滞后性亦会减弱; 不同温度下的持水曲线大致彼此平行。依据吸附热力学与 Le Chatelier 原理, 分析认为土吸附水总会放热, 高吸力段内持水能力随温度升高而减弱是一个必然现象; 在吸附热不随温度变化及不同温度持水曲线彼此平行的条件下, 建立了高吸力段内持水曲线的温度效应模型, 利用本文及文献中报道的相关试验结果对模型在全吸力范围内进行了验证。

**关键词:** 膨润土; 温度; 持水曲线; 高吸力; 吸附热; 高放废物

中图分类号: TU443 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2012)10-1877-10

**作者简介:** 秦冰(1984-), 男, 山东昌乐人, 博士研究生, 主要从事非饱和土与高放废物地质处置的研究。E-mail: bingqin1984@163.com。

## Temperature effect on water retention curve under high suction and its modeling based on thermodynamics of sorption

QIN Bing<sup>1</sup>, CHEN Zheng-han<sup>2</sup>, SUN Fa-xin<sup>2</sup>, FANG Xiang-wei<sup>2</sup>, LIU Yue-miao<sup>3</sup>, WANG Ju<sup>3</sup>

(1. Department of Barracks Management and Environmental Engineering, Logistical Engineering University, Chongqing 401311, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Geomechanics and Geoenvironmental Protection, Chongqing 401311, China; 3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The temperature effect on water retention curve under high suction is investigated experimentally and theoretically. Water retention tests are conducted on GMZ bentonite at five temperatures ranging from 20°C to 100°C. The test results show that the suction equilibrium time, the water retention capacity and the hysteresis of the water retention curve decrease with the increasing temperatures, and the water retention curves at different temperatures are almost parallel to each other. According to the thermodynamics of sorption and the Le Chatelier's principle, the water adsorption by soil is always an exothermic process, and it is an inevitable phenomenon that the water retention capacity under high suction decreases with the increasing temperatures. Assuming that the adsorption heat is independent on the temperature and the water retention curves at different temperatures are parallel, a model is established to describe the temperature effect on the water retention curve. Comparisons are made between the model predictions and the test results in this work and some literatures. Good agreement of those comparisons shows that the proposed model has the capability to cover the full suction range.

**Key words:** bentonite; temperature; water retention curve; high suction; adsorption heat; high-level radioactive waste

## 0 引言

膨润土等高塑性黏土在高放废物地质处置等环境岩土工程中的应用日益得到重视<sup>[1]</sup>。高塑性黏土通常吸水能力极强, 吸力可达数十或数百兆帕。在实际工程中, 这些高塑性黏土通常会经历由非饱和状态逐渐吸水饱和的过程, 高吸力下的持水曲线是分析这一过程的基础之一。另一方面, 高塑性黏土在实际工程中还会经历温度的变化, 例如, 在高放废物地质处置库中, 高放废物衰变产生的热会使膨润土中的温度达到

100°C<sup>[2]</sup>。研究温度对高吸力段内持水曲线的影响, 将有助于更好地模拟高塑性黏土在实际环境岩土工程中的工作状态。

从 20 世纪 50 年代, 温度对持水曲线的影响问题开始得到学者们的关注。在试验研究方面, 早期的研究对象主要是砂土和粉土, 试验吸力低, 大多在 100

基金项目: 国家自然科学基金项目(11072265); 重庆市自然科学基金项目(CSTC, 2009BB7343); 军队后勤科研项目(BY211C014)  
收稿日期: 2011-09-26

kPa 之内<sup>[3-10]</sup>; 近几年, 随着高放废物处置等问题日益得到重视, 一些学者开始研究温度对高塑性黏土在高吸力段内持水曲线的影响, 涉及 Boom 黏土<sup>[11]</sup>、FoCa7 黏土<sup>[12]</sup>、MX-80 膨润土<sup>[13-14]</sup>、FEBEX 膨润土<sup>[15]</sup>及高庙子膨润土<sup>[16]</sup>等。以往试验结果表明不论在高吸力段还是在低吸力段, 温度通常会削弱土的持水能力。在理论分析方面, Philip 等以毛细管模型的 Young-Laplace 方程为基础, 提出利用纯水的表面张力随温度的变化预测等体积含水率下吸力随温度的变化<sup>[17]</sup>, 但试验表明 Philip-De Vries 模型往往会低估温度对持水曲线的影响。之后, 相继提出了封闭气泡<sup>[4, 7, 18]</sup>、溶质对表面张力的影响<sup>[7-8]</sup>、孤立水珠<sup>[19]</sup>、接触角随温度的变化<sup>[9, 20-21]</sup>、水的热膨胀<sup>[22]</sup>等一系列机理来解释和分析 Philip-De Vries 模型对持水曲线温度效应的低估。在低吸力段, 土吸持水的主要机理是毛细作用, 而高吸力段内的主要机理则是吸附作用。已有温度对持水曲线影响的理论分析基本上都是以毛细作用为基础, 如何从吸附作用的角度分析高吸力段内持水曲线的温度效应还是一个尚未解决的问题, 只有 Jacinto 等以溶液热力学<sup>[23]</sup>为基础在此方面做过探讨<sup>[24]</sup>。

本文首先以我国高放废物处置库的首选缓冲/回填材料高庙子膨润土为对象, 在 20℃, 40℃, 60℃, 80℃及 100℃下研究温度及压实状态对高吸力段内持水曲线的影响; 然后以吸附作用的热力学分析为基础, 探讨温度对高吸力段内持水曲线的影响, 建立高吸力段内持水曲线温度效应模型, 并利用本文及文献中报道的相关试验结果加以验证。

## 1 试样制备与试验方案

试验用土为高庙子膨润土 GMZ001, 其主要矿物为黏土矿物蒙脱石(含量为 73.2%), 伴生矿物为石英、长石和  $\alpha$ -方英石, 另外还含有微量的伊利石和高岭石。其液限为 325%, 塑限为 42%, 阳离子交换量(CEC)为 75 meq/100g, 可交换阳离子包括 Na(35 meq/100g)、

Ca(24 meq/100g)、Mg(15 meq/100g)、K(1 meq/100g)。

采用水蒸气平衡技术进行高吸力的控制, 即通过施加恒定的相对湿度(RH)实现吸力 $\Psi$ 的控制。在均匀恒定的温度条件下, 饱和盐溶液上方气体的相对湿度是恒定的, 故通常使用饱和盐溶液控制高吸力。吸力与相对湿度之间存在如下关系<sup>[25]</sup>

$$\Psi = -\frac{RT\rho_w}{M_w} \ln(\text{RH}), \quad (1)$$

其中,  $R$  为通用气体常数,  $T$  为绝对温度,  $\rho_w$  为水的密度,  $M_w$  为水的克分子量。

试样与饱和盐溶液同时置于保湿器中, 底部为饱和盐溶液, 带孔搁板上放置试样, 将保湿器整体放入恒温箱内实现温度的控制(如图 1)。每隔一定时间称量试样的重量变化, 平衡后量测试样的最终含水率。本文试验在 20℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃共 5 个温度下进行, 温度控制精度为  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。各温度下所用的饱和盐溶液及其相对湿度值与吸力值见表 1, 其中, 20℃, 40℃, 60℃, 80℃下的相对湿度数据取自文献<sup>[26]</sup>, 而 100℃下的相对湿度数据源于文献<sup>[27]</sup>。



图 1 持水曲线试验照片

Fig. 1 Photo of water retention tests on GMZ bentonite

表 1 试验所用饱和盐溶液及其相对湿度与吸力<sup>[26-27]</sup>

Table 1 RH values and corresponding suctions of used saturated salt solution

固相	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
KNO <sub>3</sub>	—	88%RH / 18 MPa	82%RH / 30 MPa	—	—
KCl	85%RH / 22 MPa	—	—	79.5%RH / 37 MPa	—
NaCl	75.7%RH / 38 MPa	74.7%RH / 42 MPa	74.9%RH / 44 MPa	76.4%RH / 44 MPa	—
KBr	—	—	—	—	69.2%RH / 63 MPa
NaNO <sub>3</sub>	—	—	67.5%RH / 60 MPa	65.5%RH / 69 MPa	—
NaNO <sub>2</sub>	66%RH / 56 MPa	61.5%RH / 70 MPa	59.3%RH / 80 MPa	58.9%RH / 86 MPa	—
NaClO <sub>3</sub>	—	—	—	—	54%RH / 106 MPa
NaBr	57.9%RH / 74 MPa	52.4%RH / 93 MPa	49.9%RH / 107 MPa	50%RH / 113 MPa	—
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	43%RH / 130 MPa	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44%RH / 111 MPa	42%RH / 125 MPa	—	—	—
MgCl <sub>2</sub>	33%RH / 150 MPa	32%RH / 164 MPa	30%RH / 185 MPa	—	—
KF	—	—	—	22.8%RH / 241 MPa	22.9%RH / 253 MPa
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	23%RH / 198 MPa	20%RH / 232 MPa	—	—	—

试验之前, 首先将土样在 44% RH 与 85% RH 的环境中保存(室温下, 未进行温度控制), 平衡后的含水率分别约为 11.2%±0.7%、17.8%±0.9%。对 2 种初始含水率的静力压实试样与未压实的粉末状试样均进行试验, 压实试样的直径为 2 cm, 高度为 1 cm, 干密度为 1.6 g/cm<sup>3</sup>。

## 2 试验结果

本文试验中, 未对水蒸气进行强制循环, 吸力的平衡主要依靠水蒸气的扩散实现, 平衡时间主要由初始含水率与最终含水率差值、水蒸气扩散系数的大小等因素决定。如图 2 所示, 初始含水率与最终含水率差值越大, 最终平衡时间越长。温度的升高可显著缩短吸力平衡的时间, 在 20℃下, 吸力的平衡最多可能需要 10 余天(如图 2, 4), 而在 60℃下, 吸力平衡时间不到 5 d(如图 3), 这是因为温度越高, 水蒸气的扩散能力越强。图 4 中比较了干密度有很大差异的粉末样与压实样的吸力平衡过程, 未发现二者的平衡过程有显著的区别。

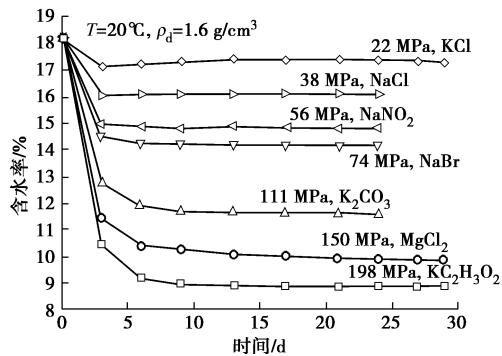


图 2 20℃下压实试样含水率随时间变化曲线(初始含水率为 18.2%)

Fig. 2 Variation of water content at 20℃ for compacted samples with initial water content of 18.2%

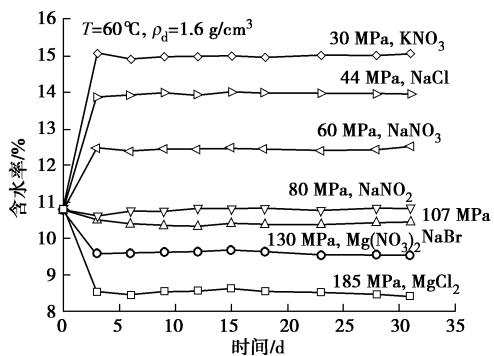


图 3 60℃下压实试样含水率随时间变化曲线(初始含水率为 10.8%)

Fig. 3 Variation of water content at 60℃ for compacted samples with initial water content of 10.8%

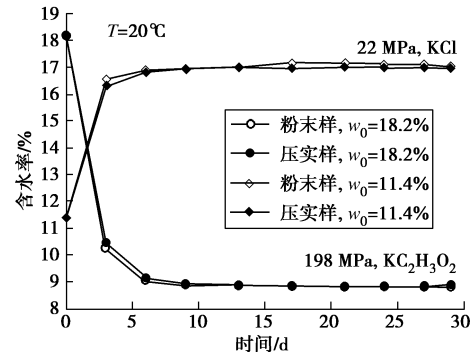


图 4 粉末样与压实样的含水率随时间变化曲线比较  
Fig. 4 Comparison of variation of water content between compacted and powder samples

如图 5 所示, 无论是在高温下还是在低温下, 对于初始含水率相同的压实样与粉末样, 其持水曲线均没有明显的差异, 表明在本文试验吸力范围内(即高吸力段内), 干密度对持水曲线基本没有影响。学者们在 MX80 膨润土<sup>[28]</sup>、FEBEX 膨润土<sup>[28-29]</sup>、Calcigel 膨润土<sup>[30]</sup>、FoCa7 黏土<sup>[12, 31]</sup>、Boom 黏土<sup>[32]</sup>及其它一些低塑性黏土与粉土<sup>[33]</sup>中均观察到类似的现象。在高吸力范围内, 土中水主要吸附于矿物表面, 属于吸附水, 土中含水率的大小主要取决于矿物的吸附能力, 而矿物的吸附能力很难受到压实作用的影响, 因此, 在高吸力范围内, 持水曲线基本与干密度无关。另一方面, 不少研究表明在低吸力范围, 干密度是压实土持水曲线的一个重要因素<sup>[34-36]</sup>。这是因为在低吸力范围内, 毛细作用将占主导地位, 土颗粒或团粒之间孔隙的结构将对持水曲线产生重要的影响, 而压实干密度不同, 土颗粒或团粒之间孔隙的结构可能会有很大不同。

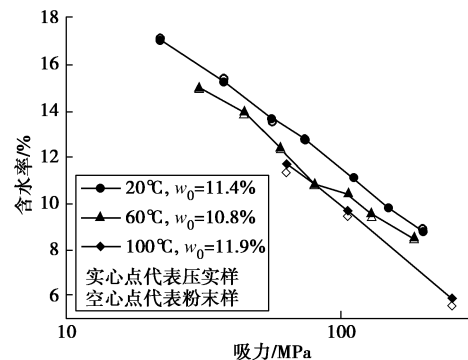


图 5 干密度对不同温度下持水曲线的影响  
Fig. 5 Influence of dry density on water retention curves at different temperature levels

在图 6 与图 7 中, 比较了不同温度下、不同初始含水率的压实试样的持水曲线, 初始含水率对持水曲线有一定影响, 在相同的吸力下, 初始含水率高的试样的平衡含水率更高, 但初始含水率对持水曲线的影响随温度的升高逐渐减弱, 在 60℃以上时, 初始含水率不同的试样的持水曲线不再有明显差异。学者们在

低吸力段、高吸力段均曾观察到初始含水率会对压实土的持水曲线产生影响<sup>[37-38]</sup>，但在高、低吸力段产生该现象的原因是不同的。在低吸力段，主要是因为不同初始含水率下压实，土颗粒或团粒之间孔隙的结构会有显著的差异；而在高吸力段，初始含水率对压实土持水曲线的影响与压实作用是不相关的，是土中矿物吸附/解附水滞后性的体现，即高吸力段内持水曲线滞后性的体现。持水曲线对初始含水率的依赖性随温度升高而减弱（如图6与图7），则说明高吸力段内持水曲线滞后性会随温度升高而减弱。Ye等曾在20℃、40℃下高庙子膨润土的干湿循环持水曲线试验中发现20℃下持水曲线的滞后性比40℃下的更显著<sup>[16]</sup>。She等在低吸力范围内亦观察到持水曲线的滞后性会随温度升高而减弱<sup>[9]</sup>。

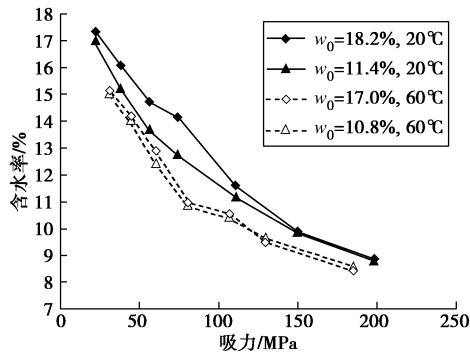


图6 20℃与60℃下不同初始含水率压实试样的持水曲线  
Fig. 6 Influence of initial water content on water retention curves of compacted samples at 20℃ and 60℃

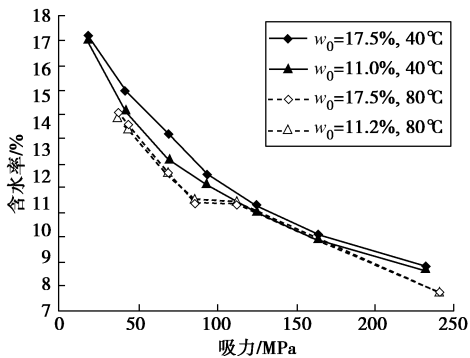


图7 40℃与80℃下不同初始含水率压实试样的持水曲线  
Fig. 7 Influence of initial water content on water retention curves of compacted samples at 40℃ and 80℃

尽管不同初始含水率下的持水曲线有所不同，为了简化问题，暂且取其平均值进行温度效应的分析。

图8中示出了不同温度下本文压实试样的平均持水曲线，为了便于观察，各温度下的拟合曲线亦在图中示出。随着温度的升高，平均持水曲线将逐渐下移，表明随着温度的升高，高庙子膨润土的持水能力将逐渐减弱。在  $w - \lg \Psi$  的半对数坐标中，不同温度下的平均持水曲线基本上都呈直线，且各温度下直线的斜率大致相同，即各温度下的平均持水曲线彼此大致平

行。以往研究中，在高、低吸力段内均得到过类似的试验结果。下节中将对持水曲线的温度效应展开进一步深入的分析。

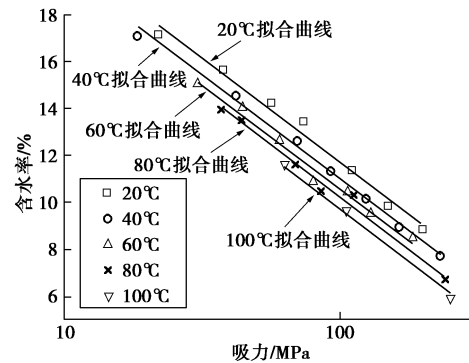


图8 不同温度下本文压实试样的平均持水曲线  
Fig. 8 Temperature dependence of average water retention curves of compacted samples

### 3 持水曲线温度效应理论模型及应用

#### 3.1 基于吸附热力学的高吸力段持水曲线温度效应模型

如前文所述，在高吸力段内，吸附作用是土中吸持水的主导因素，当达到（高）吸力平衡时，土中的水蒸气与土中的吸附水是处于相平衡状态的，下文将从吸附热力学的角度对高吸力段内持水曲线的温度效应加以分析。

水分子被吸附到矿物表面后，由原来三维空间上运动转变为在二维空间上运动，其自由度必减小，意味着发生吸附后水的熵必会减小，即吸附熵  $\Delta S_m$  总会小于零。根据热力学，吸附热（焓） $\Delta H_m$  与吸附熵  $\Delta S_m$  之间存在如下关系<sup>[39]</sup>：

$$\Delta H_m = T\Delta S_m, \tag{2}$$

其中，吸附热  $\Delta H_m$  以吸热为正。由上式， $\Delta S_m < 0$ ，则  $\Delta H_m < 0$ ，即土吸附水总是放热的。根据 Le Chatelier 原理，对于一个放热过程，温度升高会抑制这个过程的进行，故温度的升高必会抑制土对水的吸附，即在高吸力段内土的持水能力总会随着温度的升高而减弱，这与前述的实验现象是一致的。

根据热力学中的 Clausius-Clapeyron 方程，有<sup>[39]</sup>

$$\left. \frac{\partial p_v}{\partial T} \right|_{dw=0} = -\frac{\Delta H_m p_v}{RT^2}, \tag{3}$$

上式左端代表在等含水率（即等吸附量）条件下土中水蒸气压力  $p_v$  随温度  $T$  的变化。需要说明的是，式(3)是一个微分表达式，式中的吸附热  $\Delta H_m$  为微分吸附热（有别于积分吸附热）。同样根据 Clausius - Clapeyron 方程，对于饱和蒸汽压  $p_{vs}$  随温度  $T$  的变化，有

$$\frac{dp_{vs}}{dT} = -\frac{\Delta H_m^{sat} p_{vs}}{RT^2}, \tag{4}$$

其中,  $\Delta H_m^{\text{sat}}$  为自由水的 (微分) 冷凝热。

另一方面, 由式(1), 在等含水率条件下将吸力  $\Psi$  对温度  $T$  求导, 有

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{dw=0} = \frac{\Psi}{T} + \frac{\Psi}{\ln(p_v/p_{vs})} \left( \frac{1}{p_v} \left. \frac{\partial p_v}{\partial T} \right|_{dw=0} - \frac{1}{p_{vs}} \frac{dp_{vs}}{dT} \right) \quad (5)$$

将式 (3) 与 (4) 代入式 (5), 可得

$$T \left. \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{dw=0} = \Psi + \frac{\rho_w}{M_w} (\Delta H_m - \Delta H_m^{\text{sat}}) \quad (6)$$

吸附热  $\Delta H_m$  及冷凝热  $\Delta H_m^{\text{sat}}$  与温度  $T$  的相关性通常不显著<sup>[24]</sup>, 当温度变化范围有限时, 可认为  $\Delta H_m$ 、 $\Delta H_m^{\text{sat}}$  与温度  $T$  无关。此时, 式 (6) 的右端将只是吸力  $\Psi$  的函数, 即

$$T \left. \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{dw=0} = f(\Psi) \quad (7)$$

很多研究 (包括本文试验结果) 表明, 在  $w - \lg \Psi$  的半对数坐标中, 不同温度下的持水曲线基本上是彼此平行的, 这在数学上需要满足

$$\frac{1}{\Psi} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{dw=0} = g(T) \quad (8)$$

其中,  $g(T)$  为温度  $T$  的某一函数。将式 (7) 代入式 (8), 有

$$\frac{1}{\Psi} f(\Psi) = T \cdot g(T) \quad (9)$$

上式左端只是吸力  $\Psi$  的函数, 右端只是温度  $T$  的函数, 若上式成立, 其左、右两端只能等于常数, 即

$$\frac{1}{\Psi} f(\Psi) = T \cdot g(T) = \xi \quad (10)$$

其中,  $\xi$  为某一常数。将式 (10) 代入式 (8) 或 (7), 可得

$$\frac{1}{\Psi} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{dw=0} = \frac{\xi}{T} \quad (11)$$

上式即表达了在高吸力范围内温度对持水曲线影响所需服从的微分函数关系。对式 (11) 积分, 可得

$$\left( \frac{\Psi}{\Psi_0} \right) = \left( \frac{T}{T_0} \right)^\xi \quad (12)$$

其中,  $\Psi$ ,  $\Psi_0$  为相同含水率下任意温度  $T$ 、参考温度  $T_0$  所分别对应的吸力。由前面的分析, 土的持水能力总会随着温度的升高而减弱, 则在等含水率条件下吸力必会随温度的升高而减小, 故参数  $\xi$  必小于零。参数  $\xi$  与土吸附水的吸附热是相关的, 将式 (11) 代入式 (6), 可得

$$\Delta H_m = \frac{(\xi - 1) M_w \Psi}{\rho_w} + \Delta H_m^{\text{sat}} \quad (13)$$

由上式可知, 在相同的吸力下, 吸附热的绝对值越大, 参数  $\xi$  的绝对值会越大 (如图 9)。图 10 中示

出了不同  $\xi$  值下  $\Psi/\Psi_0$  随温度  $T$  的变化,  $\xi$  的绝对值越大, 温度对持水曲线的影响将越显著, 这也意味着土吸附水放出的热量越大, 温度对其持水能力的影响将越显著。

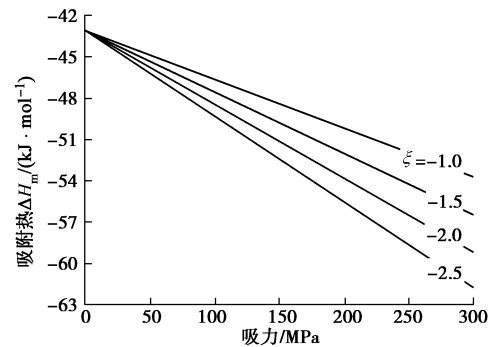


图 9 不同  $\xi$  值下吸附热的变化

Fig. 9 Variations of adsorption heat with different values of  $\xi$

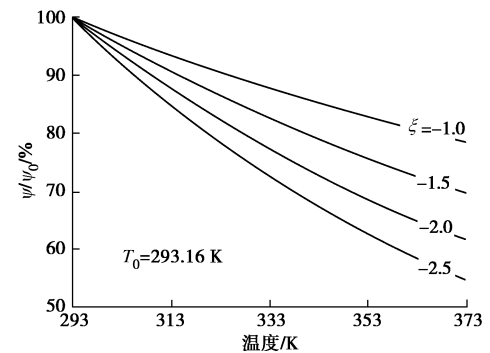


图 10 不同  $\xi$  值下  $\Psi/\Psi_0$  随温度的变化

Fig. 10 Variations of  $\Psi/\Psi_0$  with different values of  $\xi$

在非饱和土的热 - 水 - 力多场耦合分析中, 往往需要考虑水蒸气与吸附水之间转化产生的热量<sup>[40]</sup>, 即土吸附/解附水产生的吸附热和解附热。式 (13) 则可作为计算该吸附热的依据 (相应的解附热等于该吸附热的负数)。在现有的研究中, 水蒸气与吸附水之间转化产生的热量通常取为自由水的相变潜热 (即冷凝热和蒸发热)<sup>[40]</sup>, 这一做法会低估土吸附/解附水产生的热效应。由式 (13) 可知, 当吸力等于零时 (即为自由水时), 吸附热  $\Delta H_m$  等于冷凝热  $\Delta H_m^{\text{sat}}$ ; 而吸力越大, 吸附热的绝对值会越大 (即热效应越显著), 如图 9 所示, 这也与吸力越大土水之间的相互作用就越强烈的事实是一致的。

如果已知参考温度  $T_0$  下持水曲线的函数形式,

$$w_{T_0} = w_0(\Psi) \quad (14)$$

利用式 (12), 则任意温度  $T$  下的持水曲线可表达为

$$w_T = w_0 \left[ \Psi \left( \frac{T_0}{T} \right)^\xi \right] \quad (15)$$

依据上式, 通过对参考温度  $T_0$  之外的持水曲线试验数据进行拟合分析, 即可确定参数  $\xi$ 。

### 3.2 模型验证

在下文模型验证中，先利用 2 个温度下（含参考温度  $T_0$ ）的持水曲线确定参数  $\xi$ ，进而预测与比较其它温度下的持水曲线。

(1) 算例 1: 高庙子膨润土

首先以本文试验中压实试样的平均持水曲线为例（如图 8）进行分析，选取 20℃ 作为参考温度。在本文试验范围内，20℃ 下压实试样平均持水曲线的拟合公式为

$$w_{20} = a_0 \ln \Psi + c_0, \quad (16)$$

其中， $a_0 = -3.86$ ， $c_0 = 29.51$ 。将式 (16) 代入式 (15)，可得

$$w_T = a_0 \ln \Psi - a_0 \xi \ln(T/T_0) + c_0. \quad (17)$$

利用上式对 60℃ 下的试验数据进行拟合分析，可得  $\xi = -2.27$ 。由式 (17)，并取  $\xi = -2.27$ ，可得 40℃、80℃ 及 100℃ 下的预测曲线如图 11 所示，预测曲线与试验数据吻合得很好。

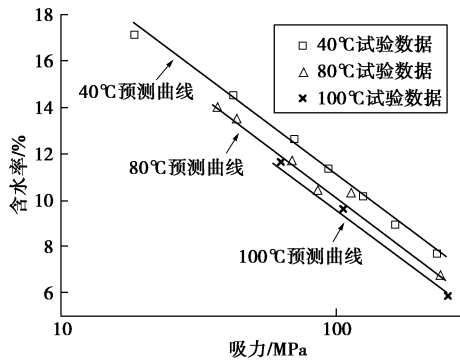


图 11 模型预测曲线与实测数据的比较（本文压实试样）

Fig. 11 Comparison between measured and predicted results for compacted GMZ bentonite in this work

(2) 算例 2: MX-80 膨润土

MX-80 膨润土是目前研究最为广泛的缓冲/回填材料，其蒙脱石含量在 65%~82% 之间，可交换性阳离子以  $Na^+$  为主。Tang 等、Jacinto 等分别采用不同方法研究过温度对 MX-80 膨润土持水曲线的影响<sup>[13-14]</sup>。

Tang 等<sup>[13]</sup>的试验方法及条件与本文类似，试样的初始干密度约为  $1.65 \text{ g/cm}^3$ ，试验吸力约在 6~180 MPa 之间，分别在 20℃、40℃、60℃ 及 80℃ 下进行了试验，并给出了各温度下的拟合曲线（在  $w - \lg \Psi$  坐标中为直线），其中，20℃、60℃ 下拟合公式分别为

$$w_{20} = -6.68 \ln \Psi + 40.88, \quad (18)$$

$$w_{60} = -6.68 \ln \Psi + 38.87. \quad (19)$$

由上两式及式 (12)，可得  $\xi = -2.36$ 。以 20℃ 作为参考温度，利用式 (17)、(18)，并代入  $\xi = -2.36$ ，可得 40℃、80℃ 下持水曲线的预测值如图 12 所示，预测值与 Tang 等<sup>[13]</sup>给出的 40℃、80℃ 下的拟合曲线可以很好地吻合。

在 Jacinto 等<sup>[14]</sup>对 MX-80 膨润土的研究中，采用

了湿度探头直接量测试样吸力的方法，限于篇幅，本文仅分析其中干密度  $1.75 \text{ g/cm}^3$  下的试验结果。对于干密度  $1.75 \text{ g/cm}^3$  的试样，分别在 40℃、60℃、80℃ 及 100℃ 下进行了吸力量测，测得的吸力在 10~200 MPa 之间，所得各温度下的持水曲线在  $w - \lg \Psi$  坐标中基本上亦呈相互平行的直线，其中，40℃、100℃ 下的拟合公式分别为

$$w_{40} = -7.45 \ln \Psi + 44.50, \quad (20)$$

$$w_{100} = -7.45 \ln \Psi + 41.45. \quad (21)$$

由上两式及式 (12)，可得  $\xi = -2.33$ 。以 40℃ 作为参考温度，利用式 (17)、(20)，并代入  $\xi = -2.33$ ，可得 60℃、80℃ 下的预测持水曲线如图 13 所示，预测曲线与实测数据可以较好地吻合。

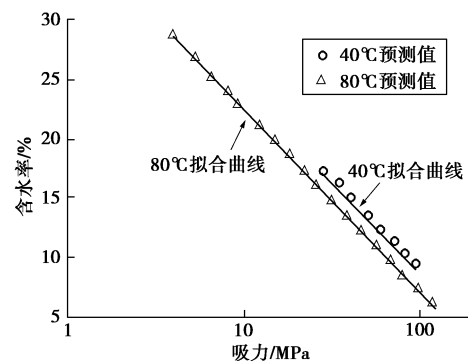


图 12 预测值与实测数据拟合的比较<sup>[13]</sup>

Fig. 12 Comparison between fitted curves and predicted results for MX-80 bentonite<sup>[13]</sup>

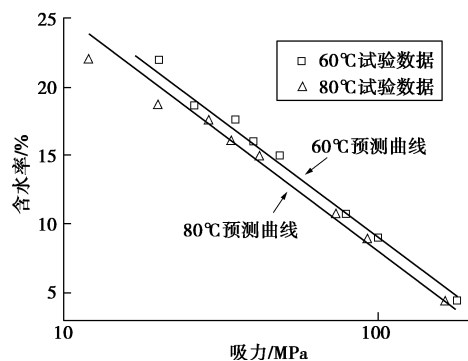


图 13 预测曲线与实测数据的比较<sup>[14]</sup>

Fig. 13 Comparison between measured and predicted results for MX-80 bentonite<sup>[14]</sup>

以 Jacinto 等<sup>[14]</sup>的试验结果为基础，Jacinto 等<sup>[24]</sup>通过溶液热力学的方法又给出了不同含水率下 MX-80 膨润土对水的积分吸附热。若由式 (6) 在等含水率路径下进行积分并代入式 (12)，可得本文模型对应的积分吸附热  $\Delta_I H_m$  如下：

$$\Delta_I H_m = -\frac{M_w}{\rho_w} \frac{\Delta \left[ \frac{\Psi_0}{T} \left( \frac{T}{T_0} \right)^\xi \right]}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)} + \Delta_I H_m^{\text{sat}}, \quad (22)$$

其中， $\Delta_I H_m^{\text{sat}}$  为自由水的积分冷凝热。由式 (22) 及

式 (20), 并代入  $\xi = -2.33$ , 可得本文模型预测的积分吸附热结果如图 14 所示, 与 Jacinto 等<sup>[24]</sup>报道的数据基本吻合。

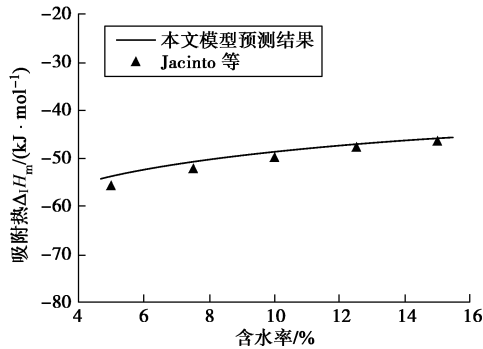


图 14 MX-80 膨润土积分吸附热对比

Fig. 14 Comparison of adsorption heat between reported by Jacinto et al. (2011) and model predictions

(3) 算例 3: FEBEX 膨润土

FEBEX 膨润土是西班牙高放废物处置库的候选缓冲/回填材料, 其蒙脱石含量超过 90%, 可交换性阳离子中  $\text{Ca}^{2+}$  所占比例最高。Lloret 等<sup>[15]</sup>曾较为系统地研究了温度对 FEBEX 膨润土持水特性的影响, 本文仅选取其中一组恒体积条件下的试验结果加以分析, 该组试样干密度为  $1.65 \text{ g/cm}^3$ , 试验温度为  $20^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 试验过程中吸力逐级减小 (即吸水路径), 吸力范围在  $1\sim 150 \text{ MPa}$  之间, 试验结果如图 15 所示, 在该图中还示出了 Van Genuchten-Mualem 模型在各温度下的拟合结果。Van Genuchten-Mualem 模型可表达为<sup>[41]</sup>

$$w = \frac{w_s}{\left[1 + (\alpha\Psi)^n\right]^{1-1/n}}, \quad (23)$$

其中,  $w_s$  为饱和含水率,  $\alpha$ ,  $n$  为拟合参数。

将式 (23) 代入式 (15), 可得

$$w_T = \frac{w_{s0}}{\left[1 + \left(\alpha_0 \Psi \left(T_0/T\right)^\xi\right)^{n_0}\right]^{1-1/n_0}}, \quad (24)$$

其中,  $w_{s0}$  为参考温度  $T_0$  下的饱和含水率,  $\alpha_0$ ,  $n_0$  为参考温度  $T_0$  下 van Genuchten - Mualem 模型的拟合参数。取  $20^\circ\text{C}$  作为参考温度, 有  $w_{s0} = 27.37\%$ ,  $\alpha_0 = 0.065$ ,  $n_0 = 1.29$ , 再依据式 (24) 通过对  $60^\circ\text{C}$  下的试验数据进行拟合分析, 可得  $\xi = -3.58$ 。由式 (24), 取  $\xi = -3.58$ , 可得  $40^\circ\text{C}$  下的预测曲线如图 16 所示。当吸力大于  $10 \text{ MPa}$  时, 预测曲线可以与实测数据很好的吻合; 但当吸力小于  $10 \text{ MPa}$  时, 预测曲线与实测数据之间有一定偏差, 这是因为在式 (24) 中, 不管温度  $T$ 、参数  $\xi$  如何变化, 当吸力  $\Psi$  趋于零时, 含水率  $w_T$  总是趋于参考温度下的饱和含水率  $w_{s0}$ , 而实际上不同温度下的饱和含水率是有所不同的。

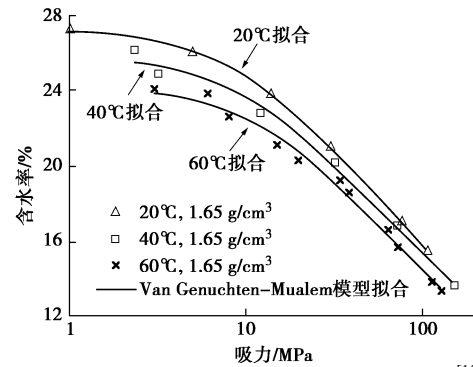


图 15 不同温度下 FEBEX 膨润土持水曲线<sup>[15]</sup>

Fig. 15 Water retention curves of FEBEX bentonite at different temperatures<sup>[15]</sup>

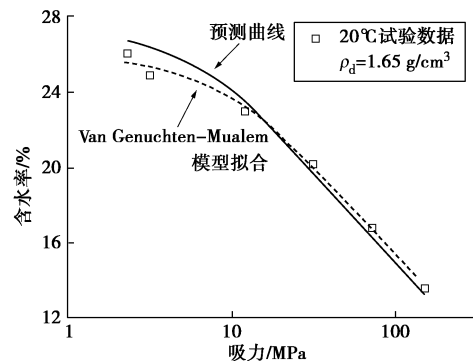


图 16 预测曲线与实测数据的比较<sup>[15]</sup>

Fig. 16 Comparison between measured and predicted results for FEBEX bentonite<sup>[15]</sup>

3.3 与已有温度效应模型的对比及其在低吸力段的应用

下面就广泛应用的 Philip-de Vries 模型<sup>[17]</sup>、Grant-Salehzadeh 模型<sup>[20]</sup>与本文模型的异同作进一步的分析对比。首先, Philip-De Vries 模型、Grant-Salehzadeh 模型的物理基础与本文模型的物理基础是截然不同的。Philip-De Vries 模型、Grant-Salehzadeh 模型均是以毛细管模型为基础建立的, 描述的是等体积含水率下低吸力段的基质吸力 (或称毛细压力) 随温度的变化; 而本文模型是从吸附作用的角度建立的, 描述的则是等重量含水率下高吸力段的总吸力随温度的变化。

鉴于水的热膨胀系数很小, 体积含水率不变与重量含水率不变近似等价, 下文暂不区分。在 Philip-de Vries 模型中, 只考虑表面张力随温度变化的影响, 可具体表达为

$$\frac{\Psi}{\Psi_0} = \frac{\sigma_s^T}{\sigma_s^0} = \frac{a' + b'T}{a' + b'T_0}, \quad (25)$$

其中,  $\sigma_s^0$ ,  $\sigma_s^T$  分别为参考温度  $T_0$ 、任意温度  $T$  下纯水的表面张力,  $\sigma_s^T$  通常可视为温度  $T$  的线性函数, 即  $\sigma_s^T = a' + b'T$ 。

Grant-Salehzadeh 模型是从热力学的角度推导建立的, 当不考虑浸润热随温度的变化时, 有

$$\left. \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{d_w=0} = \frac{1}{\beta + T}, \quad (26)$$

其中，参数  $\beta$  与表面张力、浸润角及浸润热相关。在实际应用中，可将  $\beta$  视为拟合参数<sup>[9]</sup>，其值一般在  $-800 \text{ K}$  至  $-330 \text{ K}$  之间<sup>[42]</sup>。式 (26) 的积分形式为

$$\frac{\Psi}{\Psi_0} = \frac{\beta + T}{\beta + T_0}. \quad (27)$$

当  $\beta = a'/b'$  时，式 (27) 就退化为式 (25)，即 Philip-de Vries 模型可视为 Grant - Salehzadeh 模型的一个特例。

暂且不计模型的物理内涵，只从数学的角度对比各模型。图 17 中比较了不同模型得到的  $\Psi/\Psi_0$  值随温度  $T$  的变化。当选择恰当的参数  $\xi$ ， $\beta$  时，本文模型可得到与 Grant-Salehzadeh 模型相近的  $\Psi/\Psi_0 - T$  曲线，表明这 2 个模型可预测类似的温度影响效应，尽管这 2 个模型的物理基础是截然不同的；而当  $\xi = -0.8$  时，本文模型则可与 Philip - De Vries 模型非常接近。因此，尽管本文模型是针对高吸力段建立的，但若不考虑其物理内涵，亦能用于低吸力段温度效应的模拟；同理，Grant - Salehzadeh 模型也可用于高吸力段内温度效应的分析。

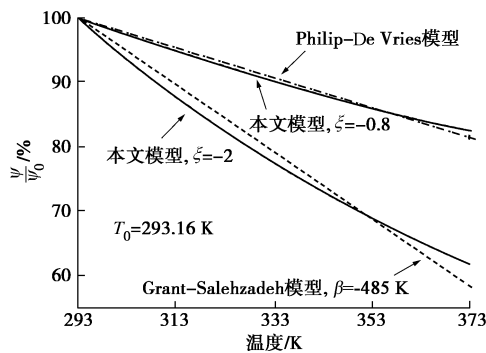


图 17 不同模型下  $\Psi/\Psi_0$  随温度的变化

Fig. 17 Variations of  $\Psi/\Psi_0$  of different models

图 18 中示出了本文模型对 Plainfield 砂的应用<sup>[8]</sup>，试验吸力在  $6 \text{ kPa}$  之内，取  $20^\circ\text{C}$  为参考温度，采用 van Genuchten 模型<sup>[41]</sup>拟合  $20^\circ\text{C}$  下的试验数据，将所得拟合公式代入式 (15)，并取  $\xi = -2.5$ ，可得图 18 所示的  $35^\circ\text{C}$ ， $50^\circ\text{C}$  下预测曲线，预测曲线与实测数据可以较好地吻合。

图 19 中示出了针对本文压实试样的平均持水曲线不同模型得到的  $\Psi/\Psi_0$  值随温度  $T$  的变化，当  $\beta = -477 \text{ K}$  时，Grant-Salehzadeh 模型得到的  $\Psi/\Psi_0$  值可与实际值较好地吻合（尽管其吻合效果略差于本文模型），而 Philip-De Vries 模型会大大低估温度对本文持水曲线的影响，以往研究也表明 Philip-De Vries 模型通常会低估温度对持水曲线的影响。

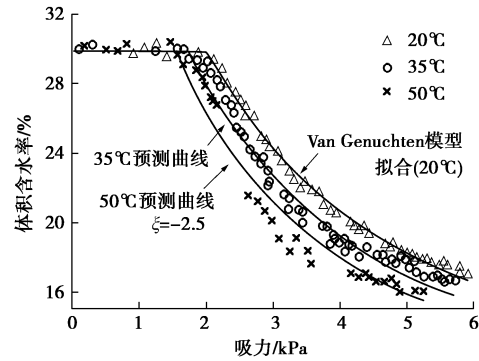


图 18 低吸力段预测曲线与实测数据比较 (Plainfield 砂)<sup>[8]</sup>

Fig. 18 Comparison between measured and predicted results in low suction range for Plainfield sand<sup>[8]</sup>

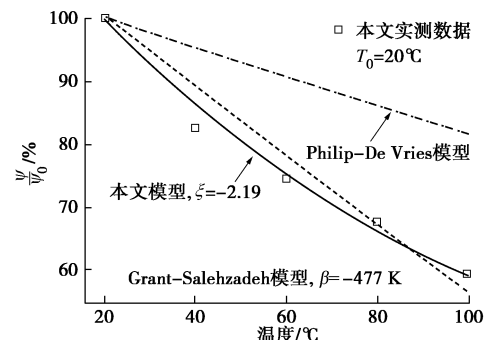


图 19 不同模型在本文压实试样平均持水曲线中的应用比较

Fig. 19 Predicted results of different models for compacted GMZ

bentonite in this work

另一方面，式 (6) 可重新整理为

$$\left. \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right|_{d_w=0} = \frac{1}{-\frac{\rho_w}{M_w} \frac{\Delta H_m - \Delta H_m^{\text{sat}}}{\partial \Psi / \partial T} + T}. \quad (28)$$

若令

$$\beta = -\frac{\rho_w}{M_w} \frac{\Delta H_m - \Delta H_m^{\text{sat}}}{\partial \Psi / \partial T} \Big|_{d_w=0}, \quad (29)$$

则式 (28) 在形式上就等同于 Grant - Salehzadeh 模型。Jacinto 等从溶液热力学的角度亦导出过与式 (29) 等价的表达式<sup>[24]</sup>。如果考虑  $\beta$  是常数，需满足

$$\frac{\Delta H_m - \Delta H_m^{\text{sat}}}{\partial \Psi / \partial T} \Big|_{d_w=0}, \quad (30)$$

是常数，这与本文模型只要求吸附热与温度无关是不同的。实际上，由式 (28)、(29)，可得

$$\Delta H_m - \Delta H_m^{\text{sat}} = -\frac{\beta}{\rho_w} \frac{M_w}{\beta + T} \Psi, \quad (31)$$

此时，吸附热  $\Delta H_m$  是与温度  $T$  相关的，对于  $\beta$  通常的取值范围而言，式 (31) 得到的  $\Delta H_m - \Delta H_m^{\text{sat}}$  的绝对值是随温度升高而增大的。

## 4 结 论

(1) 在本文对高庙子膨润土 GMZ001 的试验研究范围内，干密度对持水曲线基本没有影响，而初始



含水率对持水曲线有一定影响, 在相同的吸力下, 初始含水率高的试样的平衡含水率更高; 温度升高, 吸力平衡时间会显著缩短, 持水能力会下降, 高吸力段内持水曲线的滞后性亦会减弱; 在  $w - \lg \Psi$  的半对数坐标中, 不同温度下的持水曲线基本上都呈直线, 且各温度下直线的斜率大致相同。

(2) 根据吸附热力学与 Le Chatelier 原理, 土吸附水总会放热, 且在高吸力段内土的持水能力总会随着温度的升高而减弱; 在吸附热不随温度变化及不同温度持水曲线彼此平行的条件下, 建立了高吸力段内持水曲线的温度效应模型, 模型含 1 个参数  $\xi$ , 与土吸附水的吸附热相关, 可借助该模型进行吸附热分析; 利用本文及文献中报道的相关试验结果对模型进行了验证, 模型预测结果和试验结果可以较好地吻合; 研究结果还表明本文模型也可较好地预测低吸力段内持水曲线的温度效应。

#### 参考文献:

- [1] 王 驹. 高放废物深地质处置: 回顾与展望[J]. 铀矿地质, 2009, **25**(2): 71 - 77. (WANG Ju. Geological disposal of high level radioactive waste in China: review and prospect[J]. Uranium Geology, 2009, **25**(2): 71 - 77. (in Chinese))
- [2] SANDÉN T, GOUDARZI R, DE COMBARIEU M, et al. Temperature buffer test-design, instrumentation and measurements[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, **32**: 77 - 92.
- [3] GARDNER R. Relation of temperature to moisture tension of soil[J]. Soil Science, 1955, **79**: 257 - 265.
- [4] CHAHAL R S. Effect of temperature and trapped air on matric suction[J]. Soil Science, 1965, **100**(4): 262 - 266.
- [5] WILKINSON G E, KLUTE A. The temperature effect on the equilibrium energy status of water held by porous media[J]. Soil Science Society of America Journal, 1962, **26**(4): 326 - 329.
- [6] HARIDASAN M, JENSEN R D. Effect of temperature on pressure head-water content relationship and conductivity of two soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1972, **36**(5): 703 - 708.
- [7] HOPMANS J W, DANE J H. Temperature dependence of soil water retention curves[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, **50**: 562 - 567.
- [8] NIMMO J R, MILLER E E. The temperature dependence of isothermal moisture vs. potential characteristics of soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, **50**: 1105 - 1113.
- [9] SHE H Y, SLEEP B E. The effect of temperature on capillary pressure-saturation relationships for air-water and perchloroethylene-water systems[J]. Water Resources Research, 1998, **34**(10): 2587 - 2597.
- [10] 王铁行, 卢 靖, 岳彩坤. 考虑温度和密度影响的非饱和黄土土-水特征曲线研究[J]. 岩土力学, 2008, **29**(1): 1 - 5. (WANG Tie-hang, LU Jing, YUE Cai-kun. Soil-water characteristic curve for unsaturated loess considering temperature and density effect[J]. Rock and Soil Mechanics, 2008, **29**(1): 1 - 5. (in Chinese))
- [11] ROMERO E, GENS A, LLORET A. Temperature effects on the hydraulic behaviour of an unsaturated clay[J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2001, **19**: 311 - 332.
- [12] IMBERT C, OLCHITZKY E, LASSABATÈRE T, et al. Evaluation of a thermal criterion for an engineered barrier system[J]. Engineering Geology, 2005, **81**: 269 - 283.
- [13] TANG A M, CUI Y J. Controlling suction by the vapour equilibrium technique at different temperatures and its application in determining the water retention properties of MX80 clay[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2005, **42**: 287 - 296.
- [14] JACINTO A C, VILLAR M V, GÓMEZ-ESPINA R, et al. Adaptation of the van Genuchten expression to the effects of temperature and density for compacted bentonites[J]. Applied Clay Science, 2009, **42**: 575 - 582.
- [15] LLORET A, ROMERO E, VILLAR M V. FEBEX II Project: Final report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests[R]. Madrid: Publicación Técnica ENRESA, 2004.
- [16] YE Wei-min, WAN Min, CHEN Bao, et al. Effect of temperature on soil-water characteristics and hysteresis of compacted Gaomiaozi bentonite[J]. J Cent South Univ Technol, 2009, **16**: 821 - 826.
- [17] PHILIP J R, DE VRIES D A. Moisture movement in porous materials under temperature gradients[J]. Transaction, American Geophysical Union, 1957, **38**(2): 222 - 232.
- [18] PECK A J. Change of moisture tension with temperature and air pressure: theoretical[J]. Soil Science, 1960, **89**(6): 303 - 310.
- [19] LIU H H, DANE J H. Reconciliation between measured and theoretical temperature effects on soil water retention curves[J]. Soil Science Society of America Journal, 1993, **57**: 1202 - 1207.
- [20] GRANT S A, SALEHZADEH A. Calculation of temperature

- effects on wetting coefficients of porous solids and their capillary pressure functions[J]. *Water Resources Research*, 1996, **32**(2): 261 - 270.
- [21] 蔡国庆, 赵成刚, 刘艳. 非饱和土土-水特征曲线的温度效应[J]. *岩土力学*, 2010, **31**(4): 1055 - 1060. (CAI Guo-qing, ZHAO Cheng-gang, LIU Yan. Temperature effects on soil-water characteristic curve of unsaturated soils[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2010, **31**(4): 1055 - 1060. (in Chinese))
- [22] SALAGER S, EL YOUSOUFI M S, SAIX C. Effect of temperature on water retention phenomena in deformable soils: theoretical and experimental aspects[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, **61**: 97 - 107.
- [23] MYERS A L. Thermodynamics of adsorption in porous materials[J]. *Am Inst Chem Eng*, 2002, **48**(1): 145 - 160.
- [24] JACINTO A C, LEDESMA A, VILLAR M V, et al. Influence of temperature on the water retention capacity of soils analysis using solution thermodynamics[C]// ALONSO E, GENS A, eds. *Proceedings of the 5th International Conference on Unsaturated Soils*. London: Taylor & Francis Group, 2011: 555 - 560.
- [25] FREDLUND D G, RAHARAJO H. *Soil mechanics for unsaturated soil*[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1993.
- [26] DEAN J A. *Lange's handbook of chemistry*[M]. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [27] LANGE N A. *Handbook of chemistry*[M]. 10th ed. New York: McGraw-Hill, 1961.
- [28] VILLAR M V. Water Retention of two natural compacted bentonites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2007, **55**(3): 311 - 322.
- [29] VILLAR M V. Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite from Cabo de Gata: A study applied to the use of bentonite as sealing material in high level radioactive waste repositories[R]. Madrid: Publicación Técnica ENRESA, 2002.
- [30] AGUS S S. An experimental study on hydro-mechanical characteristics of compacted bentonite-sand mixtures[D]. Weimar: Bauhaus-University Weimar, 2005.
- [31] DELAGE P. Some microstructure effects on the behaviour of compacted swelling clays used for engineered barriers[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2006, **25**(4): 721 - 732.
- [32] ROMERO E, GENS A, LLORET A. Water permeability, water retention and microstructure of unsaturated compacted Boom clay[J]. *Engineering Geology*, 1999: 117 - 127.
- [33] THAKUR V K S, SREEDEEP S, SINGH D N. Laboratory investigations on extremely high suction measurements for fine-grained soils[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2006: 565 - 578.
- [34] TINJUM J M, BENSON C H, BLOTZ L R. Soil-water characteristic curves for compacted clays[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1997, **123**(11): 1060 - 1069.
- [35] MILLER C J, YESILLER N, YALDO K, et al. Impact of soil type and compaction conditions on soil water characteristic[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2002, **128**(9): 733 - 742.
- [36] 陈正汉, 谢定义, 王永胜. 非饱和土的水气运动规律及其工程性质研究[J]. *岩土工程学报*, 1993, **15**(3): 9 - 20. (CHEN Zheng-han, XIE Ding-yi, WANG Yong-sheng. Experimental studies of laws of fluid motion, suction and pore pressures in unsaturated soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 1993, **15**(3): 9 - 20. (in Chinese))
- [37] VANAPALLI S K, FREDLUND D G, PUFAHL D E. The influence of soil structure and stress history on the soil-water characteristics of a compacted till[J]. *Géotechnique*, 1999, **49**(2): 143 - 159.
- [38] DUECK A. Laboratory results from hydro-mechanical tests on a water unsaturated bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2008, **97**: 15 - 24.
- [39] 胡英. *物理化学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007. (HU Ying. *Physical chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2007. (in Chinese))
- [40] QIN Bing, CHEN Zheng-han, FANG Zhen-dong, et al. Analysis of coupled thermo-hydro-mechanical behavior of unsaturated soils based on theory of mixtures I[J]. *Applied Mathematics and Mechanics (English Edition)*, 2010, **31**(12): 1561 - 1576.
- [41] VAN GENUCHTEN M Th. A closed form equation predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, **44**: 892 - 898.
- [42] BACHMANN J, VAN DER PLOEG R R. A review on recent developments in soil water retention theory: interfacial tension and temperature effects[J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2002, **165**: 468 - 478.