第 38 卷第 7 期　　　　岩　土　力　学　　　　Vol.38　No. 7
2017 年 7 月　　　　Rock and Soil Mechanics　　　　Jul.　2017

DOI：10.16285/j.rsm.2017.07.010

NaCl 溶液对土体冻结特征影响的试验研究

马田田 [1,2]，韦昌富 [2]，夏晓龙 [2]，陈　盼 [2]

（1. 桂林理工大学 广西岩土力学与工程重点实验室，广西 桂林 541004；
2. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室，湖北 武汉 430071）

摘　要：冻结特征曲线（SFCC）是指冻土中温度和未冻水含量之间的关系，采用核磁共振系统和低温恒温冷浴获得了采用不同浓度 NaCl 溶液饱和的黏土的冻结特征曲线。根据试验结果分析不同浓度的孔隙溶液对冻结特征的影响规律，结果表明：随着溶液浓度的增大，冻结特征曲线向上移动，也就是说在相同未冻水含量下，浓度越大，冻结温度越低。这主要是因为盐溶液引起了渗透势能，使得孔隙水中总势能降低，从而降低了孔隙水的冰点。在冻土中，孔隙水的冻结温度与能量状态有关，其中孔隙水的势能包括基质势能和渗透势能，而基质势能部分又分为毛细部分和吸附部分，渗透势能与孔隙溶液的浓度有关。当土体中未冻水含量较低时，主要是吸附效应在起作用。此时未冻水是以吸附膜的形式吸附在土颗粒的周围，将非饱和土的概念引入到冻土中，采用分子间作用力和吸附水膜厚度之间的关系，以描述处于吸附状态的冻结特征曲线。结合渗透势能来模拟不同浓度下的冻结特征曲线，与试验数据拟合结果较好。

关　键　词：盐溶液；冻结特征曲线；Clapeyon 方程；渗透势能；分子间作用力

中图分类号：TU 411.1　　　**文献标识码**：A　　　**文章编号**：1000－7598 (2017) 07－1919－07

Experimental study of effect of NaCl solution on soil freezing characteristic

MA Tian-tian[1,2], WEI Chang-fu[2], XIA Xiao-long[2], CHEN Pan[2]

（1. Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China;
2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China）

Abstract: Soil freezing characteristic curve (SFCC) represents the relationship between the freezing temperature and unfrozen water content. The SFCCs of clay samples saturated by different concentrations of NaCl solution are obtained using the nuclear magnetic resonance (NMR) and the cold bath. The effect of pore solution at different concentrations on the SFC is analyzed. It is shown that with the increase of the solution concentration, the freezing characteristic curve moves upwards, that is, at the same unfrozen water content, the freezing temperature decreases with the increase of the concentration. It is mainly because the osmosis potential induced by salt solution lowers the total potential of soil water, which in turn depresses the water freezing point. The freezing temperature is related to the energy status of liquid water in frozen soils. The total pore water potential includes the matric potential and the osmosis potential, where the matric potential includes capillary and adsorption and the osmosis potential depends on the concentrations of pore solution. When the unfrozen water content of the sample is very low, the adsorption effect is available. At this time, the unfrozen water is adsorbed on the soil particles in the form of adsorbed film. Similar to the unsaturated soils, a relationship between intermolecular forces and adsorbed water film is used to describe the soil freezing characteristic curve at low water potential. Combined with osmotic potential, the freezing characteristic curves at different concentrations are simulated, and the fitting results are in good agreement with the experimental data.

Keywords: saline solution; soil freezing characteristic curve; Clapeyon equation; osmosis potential; intermolecular forces

1　引　言

在冻土中，因为孔隙水的势能较低，土样会呈现一定的超冷现象；也就是说在低于 0 ℃时，土中仍有部分水是不结冰的[1]。而未冻水与冻土中土颗粒、冰、气体组成了复杂的多相体系，对温度变化

收稿日期：2015-08-25
基金项目：国家自然科学基金(No. 11502276, 11372078)；广西岩土力学与工程重点实验室资助课题(No. 13-KF-01)。
This work was supported by the National Key Basic Research Program of China (11502276, 11372078) and Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering (13-KF-01).
第一作者简介：马田田，女，1986 年生，博士，助理研究员，主要从事非饱和土方面的研究工作。E-mail: ttma@whrsm.ac.cn
通讯作者：韦昌富，男，1966 年生，研究员，博导，主要从事多孔介质理论及其工程应用研究。E-mail: cfwei@whrsm.ac.cn

较为敏感，因此，未冻水含量的研究分析对于理论研究和工程实践都具有重要的意义。张莲海等[2]总结了冻土冻融过程的热力学研究现状，指出机制性的研究需要探索冻缘区土颗粒、未冻水及冰颗粒之间的相互作用。其中冻结特征曲线（SFCC）表示温度与未冻水含量之间的关系[3]，在描述冻土中水分、热及溶质的迁移以及力学和热力学特性时，是一个很重要的理论和工具[4]。与非饱和土的土-水特征曲线相似，该曲线也可以表征土体的持水特性。

冻土中的冻结特征曲线不仅与土质和外部荷载有关，而且与土中含盐量密切相关。关于溶质对冻结特性的影响，国内外已经做了大量的研究[5−9]。结果表明，随着孔隙溶液的浓度增大，未冻水含量增大，起始冻结温度降低。邴慧等[6]指出，土中易溶盐的含量对冻结温度具有控制作用。对于给定的土体来说，冻结温度是土中初始含水率、易溶盐含量和外加荷载的函数，并且冰点降低效应具有叠加性。徐学祖等[10]根据这一特性建立了考虑初始含水率、初始浓度和外载变化的未冻水含量与温度之间的表达式。并给出了土水势与含水率、未冻水含量与温度以及冻土中土水势与温度之间的关系表达式[11]。马巍等[12]总结了我国冻土力学近 50 年的研究现状，对这一部分做了较全面的综述。

当冻土中冰水处于相平衡状态时，通常采用改进的 Clapeyon 方程来描述未冻水含量、温度及土水势之间的关系。其中孔隙水的总势能可以通过测量到的温度根据 Clapeyron 方程来计算[13]，包括基质势能与渗透势能两个部分。其中基质势能来自于土颗粒的吸附和毛细作用，而渗透势能则与孔隙水中的溶质及其浓度有关。Drotz 等[13]和 Torrance 等[14]研究了冻土中渗透势能对未冻水含量的影响规律。土水势梯度是冻土中水分迁移的驱动力, 未冻水迁移是冻土中汽、液和固相迁移中的主要方式[11]。

在本文中，采用核磁共振系统和低温恒温冷浴获得不同浓度的 NaCl 溶液对黏土的冻结特征曲线的影响规律。结合 T_2 分布曲线分析了相变过程的孔隙水分布特性，定量确定了吸附水和毛细水随温度的变化规律。其中 T_2 分布曲线表示氢核的横向弛豫时间与核磁共振信号之间的关系，该曲线可以表征土体中孔隙水的分布情况。将非饱和土的概念引入到冻土中，采用分子间作用力和吸附水膜厚度之间的关系，以描述处于吸附状态的冻结特征曲线。结合渗透势能，模拟不同 NaCl 浓度的溶液下的冻结特征曲线。

2 试验材料

本文采用低塑性黏土为试验对象，其物理性质如表 1 所示。采用 N_2 吸附法获得该黏土的比表面积 S_a =22.63 m^2/g。在试验中采用的土样均为重塑土样，首先采用不同浓度的 NaCl 溶液与风干土进行拌合，配制成初始含水率为 20%的土样，静置 48 h，使其水分分布均匀。然后进行静压法制样，设定的干密度为 1.4 g/cm^3。为了消除铁磁物质对主磁场均匀性的影响，采用聚四氟乙烯环刀。该环刀土样的截面积为 16 cm^2，高度为 2 cm。将制备好的试样采用抽真空方法进行饱和，饱和时采用相同浓度的 NaCl 溶液，在试验中设定 NaCl 溶液的浓度分别为：0，0.05，0.10，0.20，0.50，1.00 mol/L。土样饱和之后的状态如表 2 所示。

表 1 土样的物性指标
Table1 Physical properties of clay

土的相对密度 G_s	比表面积 S_a/(m^2/g)	液限 w_L/%	塑限 w_P/%	各粒组（mm）含量/%		
				0.25～0.075	0.075～0.005	<0.005
2.71	22.63	32.9	19.1	17.7	79.4	2.9

表 2 土样饱和后的状态
Table 2 States of samples after saturation

浓度/(mol/L)	饱和含水率/%	含盐量 [1]/%
0	36.68	0
0.05	36.09	0.10
0.10	35.84	0.21
0.20	35.69	0.42
0.50	36.01	1.05
1.00	35.26	2.06

注：[1] 表示 NaCl 的质量与土颗粒质量的比值。

3 含盐量对冻结特征曲线影响的试验研究

3.1 试验方法

首先将饱和土样放入低温恒温冷浴内，在设定的低温下连续冻结 4 h 以上，使其冻结完全。将充分冻结的土样放入核磁共振系统中测量对应于该温度下的未冻水含量。然后再将该土样放入低温恒温冷浴中设定下一级温度，重复上述试验，从而获得冻结曲线。为了排除过冷效应的影响，土样从−20 ℃开始升温。试验中，最低温度为−20 ℃，因此，不存在二次相变现象[15]。

低场核磁共振技术（NMR）通过测量氢电子的信号强弱，可以快速无损地得到土体中水分的分布状态。采用苏州纽迈公司生产的 PQ-001 低场核磁共振分析仪，对每一级温度平衡的土样进行水分分

析。图 1 为土样溶液浓度为 0 时（采用蒸馏水饱和）对应不同温度下水分的 T_2 时间与 NMR 信号的分布图。横坐标 T_2 时间表示氢核的横向弛豫时间，T_2 时间越大对应的孔隙半径也就越大。纵坐标总信号表示与 T_2 时间相对应的孔隙中的含水率，曲线下面的积分面积就是对应该级温度下的含水率，即未冻水含量。采用核磁共振法测量冻土中冰与未冻水含量之间的关系已经得到了充分的验证[16–17]。

从图中可以看出，随着温度的降低，较大 T_2 时间的信号逐渐消失。这表明土体从饱和状态开始冻结时，首先是大孔隙先结冰，然后再是小孔隙结冰，融化时正好相反。主要是因为大孔隙内的水分势能比小孔隙较高，超冷小，冰点高；相反的，随着温度的增加，孔隙冰的融化过程首先在小孔隙里发生，由此可见该试验结果是和理论相对应的。当温度降低到−20 ℃时，仍存在部分的未冻水膜，该未冻水膜是为不断增长的冰透镜体提供液态水的通道[16]。其他 5 种浓度的土样的 T_2 分布曲线与图 1 类似，这里不再赘述。

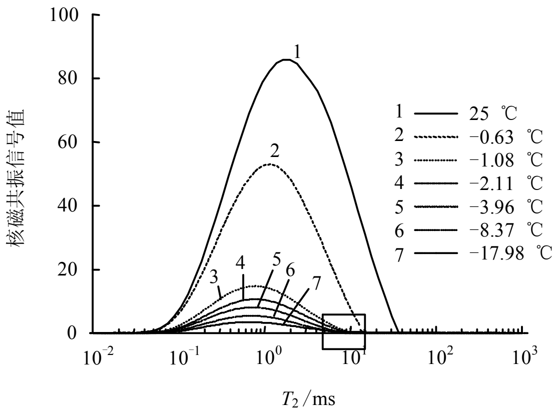

图 1　土样在融化过程中的 T_2 分布曲线（浓度为 0）
Fig.1　T_2 distribution curves of the sample during the thawing process (saturated with distilled water)

3.2　未冻水含量计算

图 2 为核磁信号强度与温度之间的关系，核磁信号的强度对应着土体的含水率。为了排除温度对核磁信号的影响，将土样的温度升高至正温，获得正温区的顺磁回归线，如图 2 中的正温区所示。由图可知，在正温区，土样的含水率没有发生变化，而信号强度随着温度的降低而增大；当温度降为 0 ℃以下时，由于土体发生冻结，此时信号快速减小。因此，未冻水含量可由以下方法计算：假设正温区的顺磁回归线在负温区也适用，将该曲线延长至负温区，如图中实线所示。将总含水率乘以由某一温度下测得的信号强度除以在该温度下顺磁回归线上的信号强度，即为该温度下的未冻水含量[16]。

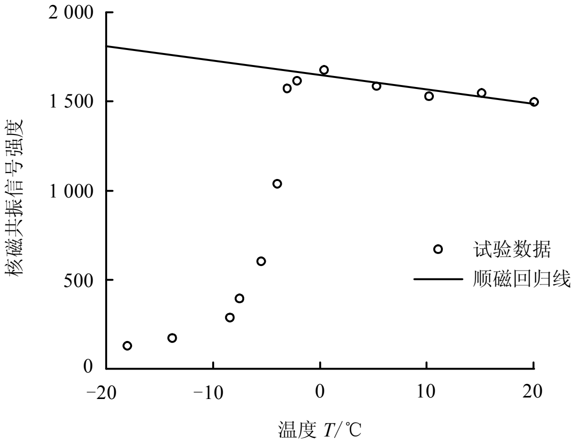

图 2　土样升温过程核磁共振信号强度与温度的关系
Fig.2　NMR signal intensity vs. temperature of the sample during thawing process

采用上述方法计算出对应每一级温度下的未冻水含量，则可以获得冻结特征曲线如图 3 所示。

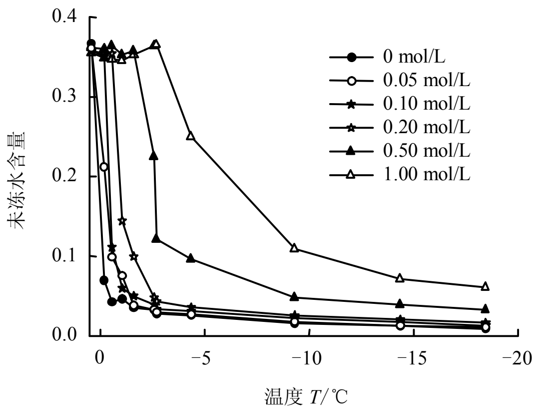

图 3　不同 NaCl 浓度下温度与未冻水含量的关系
Fig.3　Relationships between unfrozen water content and temperature at different NaCl concentrations

从图中可以看出，随着浓度的增大，冻结特征曲线向上移动。也就是说在相同温度下，孔隙溶液的浓度越高，未冻水含量越大。同时，饱和土的初始冻结温度（冰点）也随着浓度的增大而降低。当温度低于冰点时，未冻水含量迅速降低；随着温度的进一步降低，未冻水含量降低速度较慢，趋于稳定。该结论与图 1 是一致的，对采用蒸馏水饱和的土样（浓度为 0），当温度为−0.18 ℃时，大部分孔隙水的信号消失，冻结成冰。

3.3　毛细水和吸附水随温度的变化趋势

图 4 为土样冻结前的 T_2 分布曲线。根据 Tian

等[17]提出的区分毛细水和吸附水的 T_2 界限值方法可知，该土样的界限值为 5.8 ms，也就是说 $T_2<5.8$ ms 时对应的为吸附水（图 4 中的竖直线的左部），$T_2>5.8$ ms 对应的则是毛细水（图 4 中的竖直线的右部）。这与图 1 的结果也是一致的，当温度低于冰点时，大量的毛细水开始冻结，当温度低于 −1 ℃时，土样中的未冻水几乎全部是吸附水。从图 4 中可以看出，当温度升高时，小于 5.8 ms 的 T_2 分布曲线的面积增大，相应的大于 5.8 ms 的面积减小。也就是说，吸附水含量随着温度的升高而增大，毛细水含量则随温度的升高而降低（土样总的含水率保持不变）。吸附水的含量与双电层的厚度有关，根据双电层厚度的公式可知，双电层厚度与温度呈正相关，温度升高，厚度增大，使得吸附水含量增大。该趋势和 Tian 等[17]的试验结果是相反的，这可能是由于采用的土样种类不同，使得双电层厚度随温度的变化趋势不同。

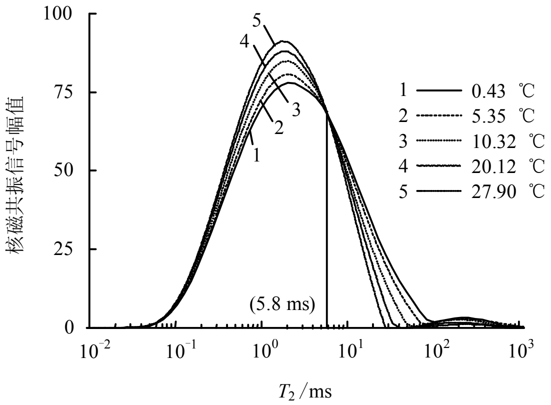

图 4　土样在冻结前的 T_2 分布曲线
Fig.4　T_2 distribution curves for sample before freezing

根据图 4 得出的 T_2 界限值，分别计算出毛细水和吸附水含量随温度的变化规律，如图 5、6 所示。由图可知，当孔隙溶液的浓度较低时（0～0.2 mol/L），随着温度的降低，毛细水和吸附水含量均迅速减小，直至毛细水完全消失，然后吸附水含量开始缓慢降低。当孔隙溶液的浓度较大时（0.5～1.0 mol/L），未冻水含量相对较多，毛细水和吸附水的变化趋势较缓，当毛细水完全消失时，吸附水含量的变化更为缓慢。对于浓度为 0.2 mol/L 的土样（见图 6），当温度高于−3℃时，未冻水含量迅速下降，在−3℃～−10℃之间有个过渡阶段，此时认为，由于孔隙水含量的降低，孔隙溶液的浓度增大，对水分冻结的阻碍作用较大，使得曲线出现过渡段。

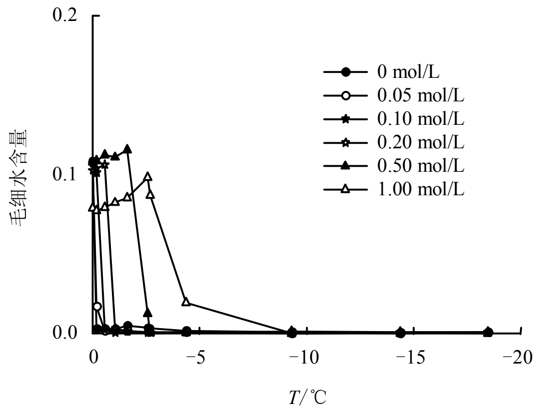

图 5　毛细水含量随温度的变化曲线
Fig.5　Variations of capillary water content with temperature

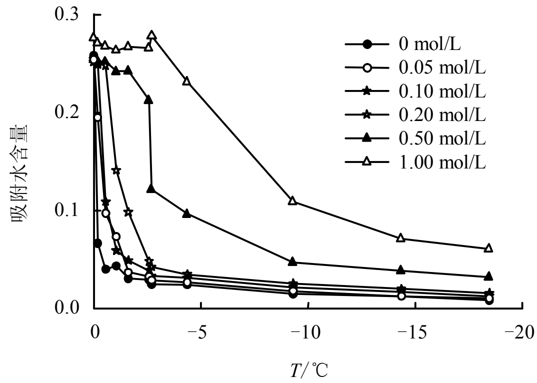

图 6　吸附水含量随温度的变化曲线
Fig.6　Variations of bound water content with temperature

4　试验结果分析

4.1　广义的 Clapeyron 方程

Wei[18]提出的孔隙水的化学势表达式为

$$\mu^{l_{\mathrm{H_2O}}}(T,p^l)=\tilde{\mu}_{\oplus}^{l_{\mathrm{H_2O}}}(T,p_{\mathrm{atm}})+\frac{p^l}{\rho_{\oplus}^{l_{\mathrm{H_2O}}}}+\frac{RT}{M_{\mathrm{H_2O}}}\ln a^{l_{\mathrm{H_2O}}}+\Omega^l \tag{1}$$

式中：p^l 为孔隙水的真实孔压；$\rho_{\oplus}^{l_{\mathrm{H_2O}}}$ 为纯水的质量密度，假设为常数；R 为气体常数；$M_{\mathrm{H_2O}}$ 为水的摩尔质量；$a^{l_{\mathrm{H_2O}}}$ 为水的活度，是 T、p^l 和溶质浓度的函数；Ω^l 为土骨架引起的表面势能，包括土骨架和孔隙溶液的物理化学相互作用；$\tilde{\mu}_{\oplus}^{l_{\mathrm{H_2O}}}(T,p_{\mathrm{atm}})$ 为纯水在温度 T 和大气压 p_{atm} 状态下的参考化学势，与温度的关系为

$$\tilde{\mu}_{\oplus}^{l_{\mathrm{H_2O}}}(T,p_{\mathrm{atm}})=\tilde{\mu}_{0}^{l_{\mathrm{H_2O}}}(T_0,p_{\mathrm{atm}})-\int_{T_0}^{T}(h_1/T)\mathrm{d}T \tag{2}$$

式中：h_1 为水的摩尔焓；T_0 为参考状态的温度。由此可见，式（1）同时考虑了渗透、毛细和吸附效应。

在冻土中，冰为非浸湿相，则毛细和吸附作用

可以忽略。并且假设冰中只有纯水，不包含任何溶质，则冰的化学势可以表示为

$$\mu^{i_{\mathrm{H_2O}}}=\tilde{\mu}_{\oplus}^{i_{\mathrm{H_2O}}}(T,\,p_{\mathrm{atm}})+\frac{p^i}{\rho_{\oplus}^{i_{\mathrm{H_2O}}}} \tag{3}$$

式中：$\tilde{\mu}_{\oplus}^{i_{\mathrm{H_2O}}}$ 为纯冰在 T 和 p_{atm} 状态下的化学势；p^i 为冰压力；$\rho_{\oplus}^{i_{\mathrm{H_2O}}}$ 为冰的质量密度。在参考状态下，纯水的冰点为 T_0，则

$$\tilde{\mu}_{\oplus}^{i_{\mathrm{H_2O}}}(T,p_{\mathrm{atm}})=\tilde{\mu}_{0}^{i_{\mathrm{H_2O}}}(T_0,p_{\mathrm{atm}})-\int_{T_0}^{T}\frac{h_{\mathrm{i}}}{T}\mathrm{d}T \tag{4}$$

式中：h_{i} 为冰的摩尔焓。

当土体处于相平衡状态时，未冻水的化学势和冰的化学势相等，$\mu^{l_{\mathrm{H_2O}}}=\mu^{i_{\mathrm{H_2O}}}$。根据式（1）～（4），并结合 $\tilde{\mu}_{0}^{l_{\mathrm{H_2O}}}=\tilde{\mu}_{0}^{i_{\mathrm{H_2O}}}$ 可得

$$L_{\mathrm{f}}\ln\left(\frac{T_0-T}{T_0}\right)=\frac{p^l}{\rho_{\oplus}^{l_{\mathrm{H_2O}}}}+\frac{RT}{M_{\mathrm{H_2O}}}\ln a^{l_{\mathrm{H_2O}}}+\Omega^l-\frac{p^i}{\rho_{\oplus}^{i_{\mathrm{H_2O}}}} \tag{5}$$

式中：L_{f} 为冰的潜热，$L_{\mathrm{f}}=h_{\mathrm{l}}-h_{\mathrm{i}}$，假设与温度无关。式（5）为广义的 Claperon 方程，由该方程可知，冻土中冰点的降低主要是由以下因素造成的：毛细效应、溶质和吸附作用。

假设在大气压状态时，冰压力为 0。则式（5）右边表示孔隙水的总势能 ψ，可通过测量到的冻土的温度计算出，其中右边第 1 项和第 3 项合称为基质势能 ψ_{m}，包括毛细部分和吸附部分；第 2 项则是渗透势能 ψ_{o}。根据试验数据，采用式（5）计算出对应温度下的土水势，$\psi=\psi_{\mathrm{m}}+\psi_{\mathrm{o}}$，与未冻水含量之间的关系如图 7 所示。

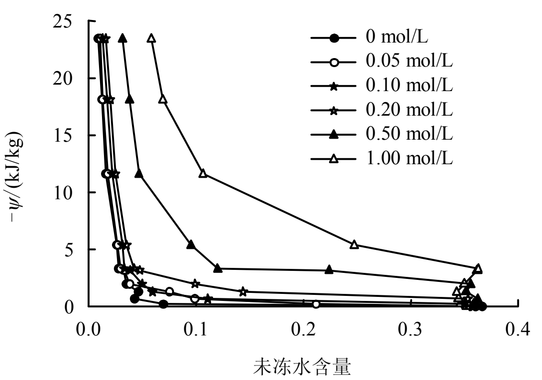

图 7　不同 NaCl 浓度下土样的未冻水含量与土水势的关系
Fig.7　Relationships between unfrozen water content and soil water potential of clay at different NaCl concentrations

由图可以看出，在相同未冻水含量下，浓度越大，土水势越小。土样中溶质的存在产生了渗透势能，降低了总的土水势，从而使得起始冻结温度降低。

4.2　起始冻结温度与浓度的关系

图 8 为饱和土样起始冻结温度与 NaCl 溶液浓度之间的关系，从图中可以看出，当溶质的浓度较低时，起始冻结温度与浓度呈现近似线性的关系，而这与物理化学概念中稀溶液的依数性是一致的。采用式（5）计算出的起始冻结温度与实测值拟合结果较好，其中当浓度为 0 时，根据试验结果取起始冻结温度为−0.1 ℃。当浓度增大时，起始冻结温度降低均是由渗透势能引起的（ψ_{o}）。

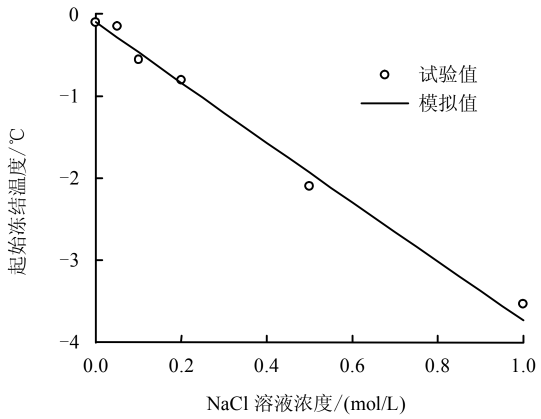

图 8　起始冻结温度随 NaCl 溶液浓度的变化关系
Fig.8　Variation of initial freezing temperature with concentration of NaCl solution

4.3　吸附状态时的冻结特征曲线

根据前面的分析可知，当土中未冻水含量较低时，未冻水主要是吸附在固体颗粒表面以及残留在颗粒接触面附近。孔隙水的流动主要是以吸附膜的流动进行的，而膜流动是寒区地表土层发生冻胀的主要原因。该状态与非饱和土含水率较低的情况类似，此时可以忽略毛细作用，主要是吸附效应在起作用。吸附力来源于土颗粒和吸附水膜之间的物理化学作用，引入非饱和土的吸附理论，可将土−水之间的相互作用分为非极性范德华作用和极性作用。该吸附作用力可以表示为[19]

$$\varPhi=\frac{A_{\mathrm{H}}}{6\pi h^3}+\frac{V_{\mathrm{HR}}^0}{h_0}\exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) \tag{6}$$

式中：右边第 1 项表示颗粒间的范德华力；h 为吸附膜厚度。A_{H} 为 Hamaker 常数，与介电常数有关，在土中典型的取值为-10^{-19}～-10^{-20} J。从文献中可知[20]，Hamaker 常数为-6×10^{-20} J 对土体来说是个有效值。式中第 2 项表示为水合结构力，主要是由于颗粒的存在使得吸附在表面的水分子的结构改变以及水合层的变形引起的，V_{HR}^0 为相互作用能量常数，

与表面润湿性有关；h_0 为衰减长度。当膜的厚度为 10 nm 左右时，此结构力开始起作用，并随着膜厚度的减小较快的增长。

土体中吸附水的数量和位置与土体的比表面积和黏粒含量是密切相关的，本文采用 Tuller 等[20]给出的重量含水率与水膜厚度之间的关系：

$$\theta_{\mathrm{m}} = hS_{\mathrm{a}}\rho_{\mathrm{w}} \tag{7}$$

式中：S_{a} 为比表面积（$\mathrm{m^2/g}$）；ρ_{w} 为水的密度。由此可以建立重量含水率和吸附力之间的关系 $\theta_{\mathrm{m}} = f(\varPhi)$。

采用式（6）、（7）计算出对应含水率下的基质势能，并结合渗透势能 ψ_{o}，可以得出孔隙水的总势能 ψ。计算中，假设溶液为理想溶液，$a^{l}{}_{\mathrm{H_2O}} \approx x^{l}{}_{\mathrm{H_2O}}$，其中 $x^{l}{}_{\mathrm{H_2O}}$ 为溶液中水的摩尔分数。计算结果与试验数据如图 9 所示，取 Hamaker 常数 $A_{\mathrm{H}} = -6\times10^{-20}$ J，$h_0 = 0.8$ nm，$V^0_{\mathrm{HR}} = 0.008$ N/m。由结果可以看出，对于比表面积较大的土，如黏土，在一定范围内毛细势只占据了基质势能的小部分，大部分是土颗粒表面的吸附势。

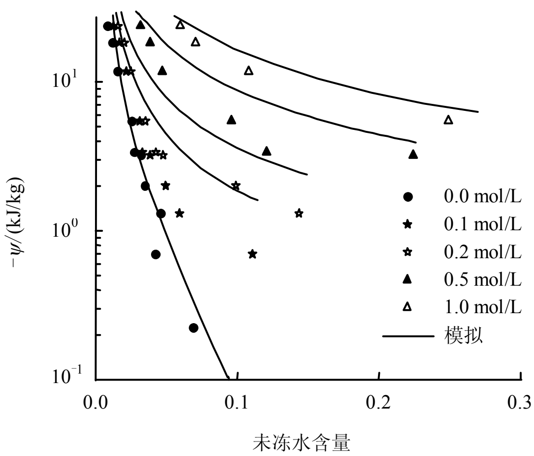

图 9 低含水量下未冻水含量和土水势之间的关系
Fig.9 Comparisons of measured and simulated relationships between water content and water potential of clay at lower unfrozen water content

5 结 论

（1）随着浓度的增大，相同负温下未冻水含量增大。这主要是因为溶质的存在产生了渗透势能，使得土水势降低，冻结温度降低。

（2）同时，饱和土样的起始冻结温度随着溶质浓度的增大呈现近似线性的降低趋势。

（3）当温度稍低于冰点时，毛细水含量迅速减小，直至完全消失。随着温度的进一步降低，未冻水含量减小较为缓慢，大部分为吸附水。

（4）采用广义的 Clapeyron 方程计算出对应温度下的孔隙水的总势能，包括基质势能和渗透势能。引入非饱和土的吸附理论，采用分子间吸附力来描述处于吸附状态的冻结特征曲线。结合渗透势能，进一步模拟不同浓度下的冻结特征曲线，并且与试验数据拟合结果较好。

参 考 文 献

[1] WATANABE K, MIZOGUCHI M. Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution[J]. **Cold Regions Science and Technology**, 2002, 34(2): 103－110.

[2] 张莲海, 马巍, 杨成松, 等. 土在冻结及融化过程中的热力学研究现状与展望[J]. 冰川冻土, 2013, 35(6): 1505－1518.
ZHANG Lian-hai, MA Wei, YANG Cheng-song, et al. A review and prospect of the thermodynamics of soils subjected to freezing and thawing[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 2013, 35(6): 1505－1518.

[3] BITTELLI M, FLURY M, CAMPBELL G S. A thermodielectric analyzer to measure the freezing and moisture characteristic of porous media[J]. **Water Resources Research**, 2003, 39(2): 1041.

[4] WEN Z, MA W, FENG W, et al. Experimental study on unfrozen water content and soil matric potential of Qinghai-Tibetan silty clay[J]. **Environmental Earth Sciences**, 2012, 66(5): 1467－1476.

[5] 泰斯 A R, 奥利丰特 J L, 朱元林. 易溶盐对中国兰州黄土未冻水含量的影响[J]. 冰川冻土, 1985, 5(2): 99－109.
TICE A R, OLIPHANT J L, ZHU Yuan-lin. The effects of soluble salts on the unfrozen water contents of the Lanzhou, PRC, silt[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 1985, 5(2): 99－109.

[6] 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.

[7] 陈晓飞, 都洋, 马巍, 等. 养分含量对土壤冻融特征曲线的影响[J]. 冰川冻土, 2004, 26(4): 440－448.
CHEN Xiao-fei, DU Yang, MA Wei, et al. Effect of soil

nutrient on the characteristic curves of soil freezing and thawing[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 2004, 26(4): 440－448.

[8] 王璐璐, 陈晓飞, 马巍, 等. 不同土壤冻融特征曲线的试验研究[J]. 冰川冻土, 2007, 29(6): 1004－1011.
WANG Lu-lu, CHEN Xiao-fei, MA Wei, et al. Experimental study of the freezing and thawing characteristic curves of different soils[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 2007, 29(6): 1004－1011.

[9] 谭龙, 韦昌富, 田慧会, 等. 冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(6): 1566－1572.
TAN Long, WEI Chang-fu, TIAN Hui-hui, et al. Experimental study of unfrozen water content of frozen soils by low-field nuclear magnetic resonance[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(6): 1566－1572.

[10] 徐学祖, 王家澄, 张立新. 冻土物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
XU Xue-zu, WANG Jia-cheng, ZHANG Li-xin. Physics of frozen soils[M]. Beingjing: Science Press, 2001.

[11] 徐敩祖, 奥利奋特 J L, 泰斯 A R. 土水势、未冻水含量和温度[J]. 冰川冻土, 1985, 7(1): 1－14.
XU Xiao-zu, OLIPHANT J L, TICE A R. Soil-water potential and unfrozen water content and temperature[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 1985, 7(1): 1－14.

[12] 马巍, 王大雁. 中国冻土力学研究 50a 回顾与展望[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(4): 625－640.
MA Wei, WANG Da-yan. Studies on frozen soil mechanics in China in past 50 years and their prospect[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2012, 34(4): 625－640.

[13] DROTZ H H, TILSTON E L, SPARRMAN T, et al. Contributions of matric and osmotic potentials to the unfrozen water content of frozen soils[J]. **Geoderma**, 2009, 148(3－4): 392－398.

[14] TORRANCE J K, SCHELLEKENS F J. Chemical factors in soil freezing and frost heave[J]. **Polar Record**, 2006, 42(1): 33－42.

[15] 张立新, 徐学祖, 邓友生. 含氯化钠冻土未冻水含量与冻融过程关系的特征[J]. 冰川冻土, 1995, 17(3): 258－262.
ZHANG Li-xin, XU Xue-zu, DENG You-sheng. Unfrozen water content of soil containing NaCl relating to freezing-thawing processes[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 1995, 17(3): 258－262.

[16] 泰斯 A R, 奥利丰特 J L, 朱元林, 等. 用脉冲核磁共振法及物理解吸试验测定的冻土中冰和未冻水之间的关系[J]. 冰川冻土, 1983, 5(2): 37－46.
TICE A R, OLIPHANT J L, ZHU Yuan-lin, et al. Relationship between the ice and unfrozen water phases in frozen soils as determined by pulsed nuclear resonance and physical desorption data[J]. **Journal of Glaciology and Geocryology**, 1983, 5(2): 37－46.

[17] TIAN H, WEI C, WEI H, et al. Freezing and thawing characteristics of frozen soils: Bound water content and hysteresis phenomenon[J]. **Cold Regions Science and Technology**, 2014, 103(0): 74－81.

[18] WEI C. A theoretical framework for modeling the chemomechanical behavior of unsaturated soils[J]. **Vadose Zone Journal**, 2014, 13(9): 1－21.

[19] 马田田, 韦昌富, 周家作, 等. 测试土水特征曲线的冻结方法[C]//第二届全国岩土本构理论研讨会论文集. 上海: [s. n.], 2014: 286－290.
MA Tian-tian, WEI Chang-fu, ZHOU Jia-zuo, et al. The freezing method for soil-water characteristic curve measurement[C]//The Second Conference on Constitutive Theory for Geomaterials. Shanghai: [s. n.], 2014: 286－290.

[20] TULLER M, OR D. Water films and scaling of soil characteristic curves at low water contents[J]. **Water Resources Research**, 2005, 41(9): W09403.