

文章编号:0559-9350(2017)12-1447-09

沼蛤侵蚀对混凝土的性能损伤试验研究

姚国友¹, 徐梦珍¹, 安雪晖¹, 严振瑞², 秦晓川²

(1. 清华大学 水利水电工程系, 水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084;

2. 广东省水利电力勘测设计研究院, 广东 广州 510635)

摘要: 沼蛤侵蚀给混凝土带来的性能影响对防治措施的选择与决策具有重要的参考意义。对于受侵蚀1年的自制试件和受侵蚀20余年的现场芯样, 本文采用浸泡增重法、压汞法、场发射环境扫描电镜法和热重法分别测试了有贝附着组和无贝对照组的表层吸水率、表层孔隙特征与孔径分布、表层形貌和成分变化, 以及表层钙成分含量变化这4个指标, 研究了沼蛤侵蚀混凝土前后以及侵蚀时间对微观性能的影响。定量分析表明: 沼蛤附着侵蚀混凝土后, 混凝土不同尺寸的孔隙均有增加, 同时表观密度分别下降了13.5%(侵蚀1年)和19.5%(侵蚀20余年), 表层吸水率分别增加了82%(侵蚀1年)和101%(侵蚀20余年), 混凝土表面的铝元素、铁元素和锰元素大幅增加, 钙元素尤其是碳酸钙流失严重, 分别减少了41.7%(侵蚀1年)和82%(侵蚀20余年)。因此, 沼蛤的侵蚀会造成混凝土的微观性能损伤, 受侵蚀时间越长, 性能损伤越严重。

关键词: 沼蛤; 性能损伤; 吸水率; 孔隙特征; 表层形貌; 钙成分

中图分类号: TV698.2

文献标识码: A

doi: 10.13243/j.cnki.slxb.20170648

1 研究背景

沼蛤是原产于我国南方地区的贻贝科底栖动物(*Limnoperna fortunei*, 英文名 golden mussel, 俗称淡水壳菜)。该物种极易入侵水利工程的输水通道, 在输水结构上高密度附着, 造成生物污损, 堵塞管道, 降低输水效率, 污染水质, 腐蚀结构, 威胁工程运行, 也给跨流域调水带来潜在危险^[1-2]。因此, 国内外一些学者对沼蛤侵入展开了大量生物学和生态学方面的研究, 并在此基础上提出了一系列预防和治理措施, 并尝试在实际工程中应用。主要措施包括: (1) 预防措施, 如取水口设滤网、砂滤池法、控制流速法、紫外线照射、降温或升温、电磁、超声波处理、降低水中的溶氧量、施加电流电压等^[3-9]; (2) 物理防治措施, 如离水干燥法、封闭缺氧法、高温高压水冲刷法、人工或机器刮除法、防贝涂料法等^[10-14]; (3) 化学防治措施, 如化学药剂灭杀、足丝溶解法、激素干预法等^[15-17]; (4) 生物防治措施, 如放养鱼类等天敌^[18]。关于沼蛤附着对工程结构带来的危害, 潘志权等^[19]研究发现, 沼蛤的分泌物会腐蚀水泥砂浆, 加速混凝土内壁碳化和粉化, 露出碎石粗骨料, 使得混凝土内壁表层结构(钢筋保护层)厚度逐渐变小, 从而降低混凝土结构的使用年限, 危害性极大。Perez等^[20]研究发现, 沼蛤通过分泌足丝附着在混凝土结构上, 足丝逐渐从混凝土表层向内部延伸, 引起混凝土保护层产生裂隙、骨料脱落, 从而使水进入混凝土内部导致钢筋锈蚀。另外, 水泥水化产物的析出为微生物和藻类的生长提供了优越的环境, 因此, 沼蛤对混凝土的侵蚀过程包括物理侵蚀与化学腐蚀双重作用。

目前, 沼蛤侵蚀给混凝土带来的性能损伤尚未得到很好的解决, 尤其是多指标多维度来探索微

收稿日期: 2017-07-04; 网络出版日期: 2017-12-14

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1882.TV.20171214.1136.003.html>

基金项目: 广东省水利科技创新项目(2015-03); 国家自然科学基金青年基金(51409146); 中国科协“青年人才托举工程”项目(YESS20150071)

作者简介: 姚国友(1988-), 男, 浙江安吉人, 博士后, 主要从事水工混凝土结构研究。E-mail: yao-gy@qq.com

观性能损伤以及不同侵蚀时间对混凝土的损伤程度差别等问题有待于进一步深化研究。鉴于此, 本文采用浸泡增重法、压汞法、场发射环境扫描电镜法和热重法的测试手段, 选用表层吸水率、表层孔隙特征与孔径分布、表层形貌和成分变化、表层钙成分含量变化这4项指标来探索沼蛤侵蚀引起的混凝土性能损伤, 以及不同侵蚀时间带来的损伤程度差别。

2 试验材料和方法

2.1 试件 本文采用自制试件放入东深供水工程渠道内浸泡1年代表被沼蛤短期侵蚀的工况, 从东深供水工程现场钻取混凝土芯样代表被沼蛤长期侵蚀的工况(东深供水至今已运行20余年)。自制试件的尺寸为 $\Phi 175\text{ mm} \times \Phi 185\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的圆台体, 混凝土配合比见表1所示, 该配合比与东深供水工程渠道采用的配合比一致。原材料中水泥采用普通硅酸盐水泥; 粗骨料为石灰岩质碎石, 级配为5~20 mm连续级配; 细骨料采用细度模数为2.7且含泥量小于0.5%的II区中砂; 粉煤灰选用二级粉煤灰; 水采用普通自来水; 减水剂采用聚羧酸系高效减水剂。自制试件制备的时间为2015年5月25日, 标准养护28 d后装入不锈钢试验筐, 置于东江供水工程太园抽水站倒虹吸出口处, 水深平均为4.5~5.0 m, 试件数量为10个, 1年后取出试件观察, 将附着大量沼蛤的区域定义为“自制试件有贝附着组”, 将没有附着沼蛤的区域定义为“自制试件无贝附着组”, 并做好标记, 将表层的沼蛤刮除干净以备取芯。从东深供水工程的现场钻取的芯样中, 将表面附着沼蛤的芯样定义为“现场芯样有贝附着组”, 将表面没有附着沼蛤的芯样定义为“现场芯样无贝附着组”。由于试件长期浸泡在水里, 试样的性能变化除了由沼蛤的附着引起, 也有水流冲刷等外界因素引起, 因此为控制单一变量进行研究, 本文比较的是在同样冲刷条件下有、无沼蛤附着带来的性能差异。

表1 自制试件的配合比

水灰比	砂率/%	坍落度/cm	粉煤灰掺量/%	减水剂掺量/%	材料用量/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)				
					水	水泥	粉煤灰	砂	石
0.55	39.0	15.5	27	0.5	180	239	88	698	1104

2.2 试验方法

2.2.1 浸泡增量法 参照《水工混凝土试验规程》(SL352-2006)^[21], 用套筒内径为10 mm的手持式钻孔取芯机钻取试件表面往里10 mm深度范围内的芯样, 每种工况各取9个样品, 先将9个样品在55℃条件下烘干48 h, 分别称出每个样品的重量 M_0 , 再将样品放入水里浸泡24 h后取出称重得到 M_1 , 根据 $(M_1 - M_0)/M_0$ 即可得到每个样品的吸水率值, 再根据标准差检验不同样品间差异的显著性及每种工况下的平均吸水率。

2.2.2 压汞法(MTP) 吸水率指标间接反映了混凝土的孔隙特征, 压汞法可以直接测得混凝土样品的孔隙特征和孔径分布。水泥基材料具有多孔的特征, 用于测试混凝土孔隙特征参数的常用手段有氮气吸附法、扫描电镜法、压汞法和X射线层析摄像等方法^[22-23], 其中压汞法是应用最多和最成熟的方法。目前国内外有很多学者利用压汞法测试得到的孔隙特征来评价水泥混凝土的性能。例如, 将孔隙特征参数与混凝土耐久性等级指标结合起来^[24], 将孔隙特征参数与氯离子扩散指标结合起来^[25], 利用压汞法来研究骨料体积分对混凝土孔隙特征的影响等^[26]。

压汞法的原理为汞等非浸润液体只能在施加外力时才能进入水泥基等孔隙中, 压力不断增加下, 即可得到进入孔隙的汞银体积随压力变化的函数关系, 根据液体充满一给定孔隙所需压力值即可度量该孔径的大小, 从而测得样品的孔径分布。假设孔的形状为圆柱体, 则用Washburn方程可得到压力 P 和孔径 D 的关系:

$$D = -\frac{4\sigma\cos\theta}{p} \quad (1)$$

式中: D 为多孔体的孔隙直径, m; σ 为汞银的表面张力, mN/m; θ 为汞银和水泥浆体孔表面之间的

接触角。

孔径为 0 ~ 10 nm 的孔定义为凝胶孔，孔径为 10 nm ~ 10 μm 的孔定义为毛细孔，孔径大于 10 μm 的孔定义为气孔^[27]，国内将 0 ~ 20 nm 的孔隙定义为无害孔隙，20 nm 以上的孔隙定义为有害孔隙，200 nm 以上的孔隙定义为多害孔隙^[28]，根据孔径分布曲线可以分别计算出 0 ~ 20 nm、20 nm 以上以及 200 nm 以上的孔隙体积。

另外，根据压汞法结果还可以得到总孔面积、总孔隙率、中位孔径和表观密度等表征多孔材料孔隙特征的常用参数值。总孔面积定义为所有可测孔的比表面积之和；总孔隙率定义为孔隙的体积与开孔、闭孔体积之和与固体所占总体积之比；中位孔径定义为 50 % 孔容对应的孔径值，即有一半的孔容是由比此值大的孔径的孔组成，而有一半的孔容是由比此值小的孔径的孔组成；表观密度定义为样品总质量与包含闭孔及不可测孔在内的样品总体积的比值。

压汞法取样方法与吸水率试验类似，同样选取试件表面往里 10 mm 深度范围内的芯样，压汞仪型号为 Autopore IV 9500，具体操作步骤参考《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度第 1 部分：压汞法》(GB/T 21650.1-2008/ISO 15901-1:2005)^[29]。

2.2.3 场发射环境扫描电镜法(ESEM) 吸水率和孔隙特征的变化只是物理性能方面的损伤，为了解混凝土遭受沼蛤侵蚀后其化学性能方面的损伤，本文采用场发射环境扫描电镜(QUANTA 200 FEG)测试样品表面的形貌和化学成分的变化。场发射环境扫描电镜由扫描电镜和 X 射线光电子能谱仪两部分组成。扫描电镜首先放射出高能量的电子束打在样本表面，然后该表面会产生二次电子、背散射电子、俄歇电子、特征 X 射线和不同能量的光子等表面信号，再利用探测器接收这些信号，可以分析得到样本的各类信息，从而反推出材料的微观形貌和晶体特征。X 射线光电子能谱仪是扫描电镜附带的设备，利用检测从样本微区返回的特征 X 射线的波长或能量来测定样品元素的构成和相对含量。目前国内外有越来越多的学者开始利用 ESEM 来观察水泥混凝土表面的微观形貌和成分的定量分析，如孙连波等^[30]利用扫描电镜和能谱结合联用技术，研究了以废弃混凝土为再生骨料的混凝土的微观形态特征，阐述了其主要组成元素、质量分数及再生骨料性质对混凝土性能影响的机理。

2.2.4 热重法(TG) 热重分析的主要原理是对样品进行连续加热，得到样品的质量损失与温度之间的曲线关系，不同温度下的质量损失对应不同的矿物种类，以此计算该类矿物的质量百分比。热重法原理见图 1 所示，其中： M_1 为 450 °C 时该矿物对应的质量分数， M_2 为 500 °C 时该矿物对应的质量分数， M_3 为 600 °C 时该矿物对应的质量分数， M_4 为 800 °C 时该矿物对应的质量分数。

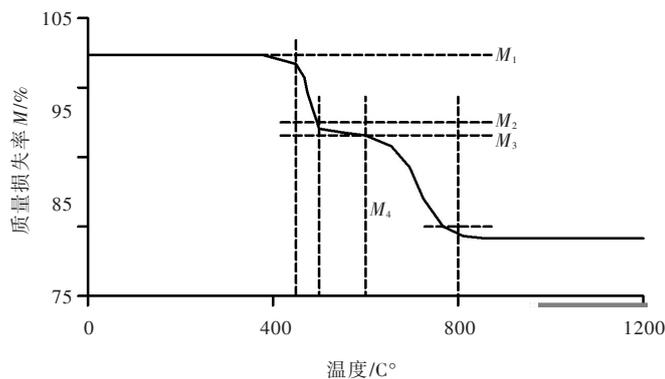


图 1 热重法原理^[31-32]

比如氢氧化钙晶体在 450 ~ 500 °C 之间会受热分解并释放水分，根据这个区域的质量减少率即可反推出氢氧化钙所占的百分比；碳酸钙晶体在 600 ~ 800 °C 之间会受热分解并释放二氧化碳气体，根据这个区域的质量减少率即可反推出碳酸钙所占的百分比。

具体公式如下：

$$W_{Ca(OH)_2} = \frac{(M_1 - M_2)M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \quad (2)$$

$$W_{CaCO_3} = \frac{(M_3 - M_4)M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (3)$$

本文热重法测试仪器采用德国耐驰公司的同步热分析仪(STA449F3), 同样用手持式钻孔取芯机分别磨取样品表面 2 mm 深度内的粉末进行测试。

3 试验结果与讨论

3.1 表层吸水率 表层吸水率试验结果见表 2。从表 2 可以看出: (1) 沼蛤附着后, 混凝土表层吸水率大大增加, 对于侵蚀 1 年的自制试件, 吸水率增加了 82%, 对于侵蚀 20 余年的现场芯样, 吸水率增加了 101%, 侵蚀时间越长, 表层吸水率增加幅度越大; (2) 在同样有贝附着或同样无贝附着的条件下, 现场芯样的吸水率值都比自制试件的吸水率值要小将近 50%, 说明水泥的水化反应是一个长期的过程, 20 余年的水化反应自然比 1 年的水化过程更充分, 因此混凝土更密实, 吸水率更小。沼蛤的附着导致表层混凝土吸水率增加的原因一方面是由于沼蛤的足丝会逐渐伸进水泥的水化产物中, 使水化产物整体性遭到破坏, 另一方面是由于沼蛤的分泌物呈酸性, 对碱性的混凝土有腐蚀作用。

表 2 表层吸水率试验结果

类别	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	平均值	标准差	增加百分比/%	
													类别
自制试件	无贝	5.44%	4.82%	4.95%	5.87%	5.69%	5.22%	4.58%	4.71%	5.34%	5.18%	0.00446	82
	有贝	8.78%	9.82%	10.22%	8.61%	8.96%	10.17%	9.53%	9.27%	9.51%	9.43%	0.00579	
现场芯样	无贝	2.86%	3.03%	2.97%	2.69%	2.55%	2.76%	2.89%	3.11%	2.52%	2.82%	0.00206	101
	有贝	6.14%	5.88%	5.42%	5.99%	5.82%	6.08%	5.20%	5.44%	5.14%	5.68%	0.00383	

3.2 孔隙特征与孔径分布 自制试件和现场芯样的孔径分布曲线见图 2。从图 2 可以看出, 沼蛤附着后不同孔径对应的进汞体积与无贝附着组相比都有不同幅度的增加, 尤其是 10 nm ~ 10 μm 之间的孔隙增加较多, 这部分的孔隙情况也是决定混凝土耐久性好坏最重要的指标。

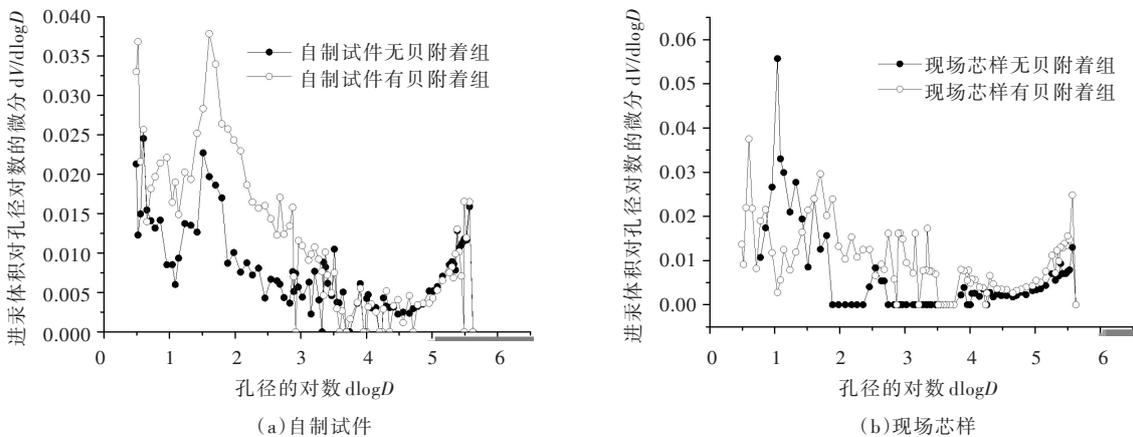


图 2 孔径分布曲线

根据上述的孔径分布曲线, 分别计算出 0 ~ 20 nm、20 nm 以上、200 nm 以上的孔隙体积、总孔面积、总孔隙率、中位孔径和表观密度等各项指标值, 计算结果见表 3 所示。

表3 自制试件和现场芯样的孔径特征值

指标	0~20nm的孔径 体积/(ml·g ⁻¹)	20nm以上的孔 径体积/(ml·g ⁻¹)	200nm以上的孔 径体积/(ml·g ⁻¹)	总孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔隙 率/%	中位孔 径/nm	表观密度/ (g·ml ⁻¹)
自制试件无 贝附着组	0.0109	0.0308	0.0170	8.18	9.52	79.40	2.52
自制试件有 贝附着组	0.0173	0.0493	0.0230	12.88	12.70	76.40	2.18
增加百 分比/%	58.7	60.1	35.3	57.5	33.4	-3.8	-13.5
现场芯样无 贝附着组	0.0122	0.0214	0.0112	5.49	7.93	33.30	2.56
现场芯样有 贝附着组	0.0124	0.0421	0.0236	9.60	10.08	112.90	2.06
增加百 分比/%	1.6	96.7	110.7	74.9	27.1	239	-19.5

注：负值表示有贝附着组与无贝附着组相比数值降低。

从表3可以看出：(1)附着沼蛤后，混凝土不同尺寸的孔隙均有不同幅度的增加，尤其是20 nm以上的孔隙(有害孔)和200 nm以上的孔隙(多害孔)增加幅度较大，说明沼蛤的附着会降低混凝土的耐久性；(2)自制试件和现场芯样的总孔隙率增加百分比相差不大，但对于0~20 nm的孔隙增加百分比，自制试件的58.7%远大于现场芯样的1.6%，而对于20 nm以上的孔隙增加百分比，自制试件的60.1%小于现场芯样的96.7%。同样地，对于200 nm以上的孔隙增加百分比，自制试件的35.3%远小于现场芯样的110.7%。这说明随着侵蚀年数的增加，无害孔会逐渐转变为有害孔甚至多害孔；(3)沼蛤附着后，自制试件的中位孔径减少了3 nm，说明小于原中位孔径的小孔隙大幅增加，而现场芯样的中位孔径增加了80 nm，说明大于原中位孔径的大孔隙大幅增加。这同样证明随着侵蚀年数的增加，小孔隙会逐渐转变为大孔隙；(4)沼蛤附着后，自制试件的表观密度降低了13.5%，现场芯样的表观密度降低了19.5%，都说明在沼蛤的侵蚀作用下混凝土的水化产物逐渐流失，且侵蚀时间越长，流失程度越严重。

沼蛤的附着导致混凝土孔隙变化的原因同上述吸水率变化的解释。

3.3 混凝土表层形貌和成分分析 自制试件和现场芯样在扫描电镜下的照片见图3、图4。从图3、图4可以看出，有贝附着组表面均观察到了沼蛤足丝的形貌。说明沼蛤的附着使混凝土表面产生裂纹或使原有的裂纹进一步扩大，引起水分的入侵进一步导致钢筋锈蚀和混凝土其它力学性能的下降。

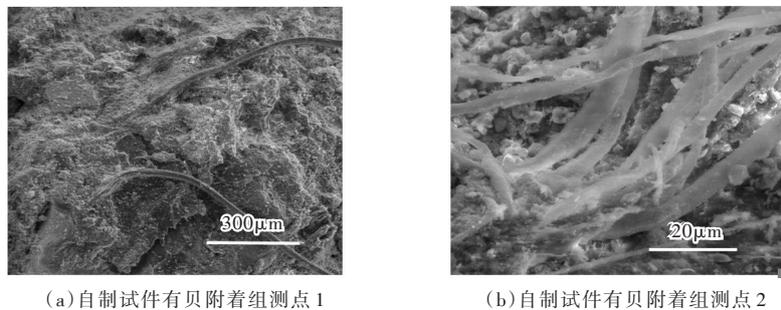


图3 自制试件在扫描电镜下的照片

利用仪器自带的X射线光电子能谱仪在每种芯样表面随机选取3个点进行微区成分分析，各元素的含量及变化量分别见表4和表5。

从表4可以看出，沼蛤侵蚀混凝土1年后，铝元素和铁元素大幅增加，平均增加了294.8%和

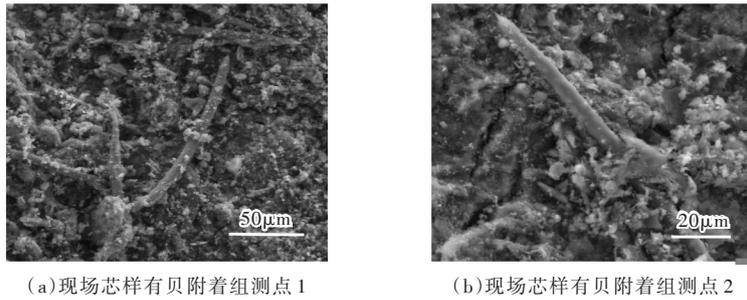


图4 现场芯样在扫描电镜下的照片

表4 自制试件表层各元素的定量结果 (单位: %)

元素	无贝测点1	有贝测点1	无贝测点2	有贝测点2	无贝测点3	有贝测点3	ΔW
Na	0.88	1.24	1.24	0.88	1.18	1.30	3.6
Mg	1.60	0.71	1.60	0.85	1.36	1.28	-37.7
Al	4.70	22.31	5.66	25.79	6.24	17.44	294.8
Si	36.00	48.73	30.22	50.89	39.05	45.88	38.2
S	1.25	5.44	1.11	1.54	1.20	0.91	121.6
K	2.49	5.47	2.43	4.68	3.68	6.94	98.7
Ca	48.65	5.68	54.26	3.95	44.54	8.94	-87.4
Mn		1.07	0.61	1.11	0.23	2.88	
Fe	4.43	9.35	2.87	10.31	2.52	14.43	247.1

注: ΔW 表示沼蛤附着后各元素平均含量增加的百分比, 负值表示沼蛤附着后该元素平均含量降低。

表5 现场芯样表层各元素的定量结果 (单位: %)

元素	无贝测点1	有贝测点1	无贝测点2	有贝测点2	无贝测点3	有贝测点3	ΔW
Mg	0.90	1.66	1.22	1.45	1.31	1.19	25.4
Al	4.89	16.36	4.69	17.98	6.75	21.92	244.5
Si	46.86	38.60	45.66	28.92	45.72	37.21	-24.2
P		3.14		4.20		2.88	
S		3.36		3.25		5.68	
K	3.38	2.97	3.23	2.78	3.71	4.25	-3.1
Ca	40.22	7.26	42.32	8.82	39.40	6.17	-81.8
Mn		20.33		25.55		11.27	
Fe	3.75	6.32	2.88	7.05	3.11	9.43	134.1

注: ΔW 表示沼蛤附着后各元素平均含量增加的百分比, 负值表示沼蛤附着后该元素平均含量降低。

247.1%; 锰元素也大量增加(由于无贝附着组中有一个试件的锰含量太低无法测出结果, 所以不计算增加百分比), 主要原因是沼蛤从周围水域中吸收这些成分用于生理和生长需求。George等^[33]研究发现, 水中的铁元素在沼蛤滤食过程中通过鳃被沼蛤吸收, 且15%~20%的铁元素集中在足丝腺系统用于分泌足丝所用。Vachet等^[34]认为沼蛤的足肌蛋白质(MEFP1)从水中吸收铁元素来促进蛋白内部和分子间的黏结力。另一方面, Swann等^[35]发现斑马纹贻贝足丝部位的锰元素含量比周围水域中的锰元素含量高30%~100%; 其它学者也发现在春季珍珠沼蛤壳主要生长期的时候, 沼蛤壳内的锰元素含量是周围水域中的6倍之多^[36-37]。钙元素大幅降低, 平均降低了87.4%, 这是因为周围水中 and 混凝土中的钙元素通过鳃被吸收进入沼蛤体内的消化腺用于建造自身的贝壳, 另外足丝的腐蚀使水泥的水化产物逐渐流失导致钙元素含量大幅降低^[3]。

从表5可以看出, 沼蛤侵蚀混凝土20余年后, 同样地, 铝元素和铁元素大幅增加, 平均增加了244.5%和134.1%; 锰元素也大幅增加(由于无贝附着组中的锰含量太低无法测出结果, 所以不计算增加百分比), 钙元素大幅降低, 平均降低了81.8%; 其理由同上。这说明随着沼蛤的侵蚀, 混凝土

的孔隙逐渐变多，水泥的钙成分逐渐流失，导致混凝土性能的下降。因此，通过监测混凝土表层的钙含量可以间接监测到混凝土性能的降低。

3.4 钙成分含量分析 由于混凝土中的钙元素形式很多，主要形式有氢氧化钙和碳酸钙两种矿物形式，因此本节内容用热重法研究降低的钙元素主要是以什么形式的矿物流失。两种工况的质量损失随温度变化的曲线见图5所示。根据测试结果分别计算Ca(OH)₂和CaCO₃含量，见表6所示。

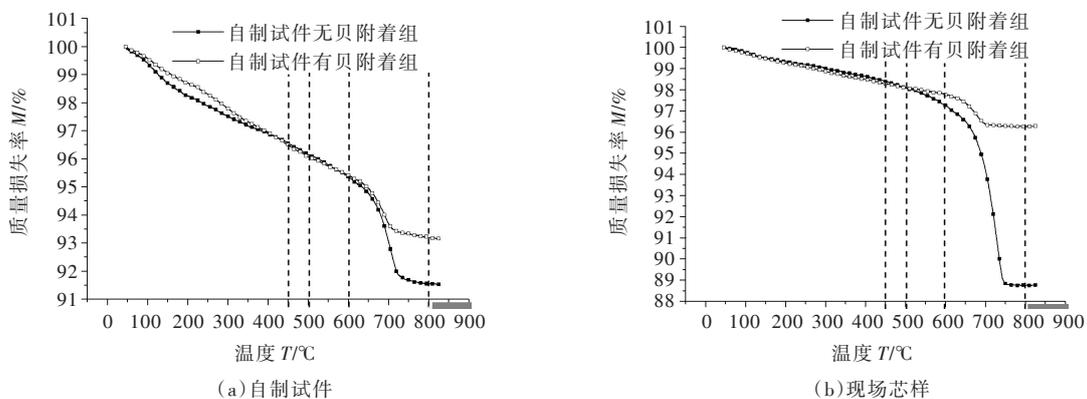


图5 热重法质量损失曲线

表6 热重法计算结果

样品类别	氢氧化钙含量/%	碳酸钙含量/%
自制试件无贝附着组	1.65	8.73
自制试件有贝附着组	1.76	5.09
降低百分比/%	-6.7	41.7
现场芯样无贝附着组	1.26	19.2
现场芯样有贝附着组	0.81	3.45
降低百分比/%	35.7	82.0

注：负值表示沼蛤侵蚀后该矿物含量增加。

对于沼蛤附着后氢氧化钙含量的变化，自制试件稍有增加，幅度很小，可以看作基本不变，现场芯样降低了35.7%；对于沼蛤附着后碳酸钙含量的变化，自制试件降低了41.7%，现场芯样降低了82.0%。这说明沼蛤的侵蚀使氢氧化钙和碳酸钙的含量都大幅降低，尤其是碳酸钙的含量降低更多，且侵蚀时间越长，降低幅度越大。

4 结论

本文采用微观测试技术对沼蛤侵蚀混凝土后的性能损伤进行了表征和研究，沼蛤附着混凝土后，沼蛤分泌的足丝会逐渐伸进水泥的水化产物中，产生细微裂缝，另外沼蛤的分泌物呈酸性，对碱性的混凝土有腐蚀作用。从具体的性能指标上来看，混凝土不同尺寸的孔隙均有增加，无害孔会逐渐转变为有害孔甚至多害孔，同时表观密度分别下降了13.5%（侵蚀1年）和19.5%（侵蚀20余年），表层吸水率分别增加了82%（侵蚀1年）和101%（侵蚀20余年），混凝土表面的铝元素、铁元素和锰元素大幅增加，钙元素尤其是碳酸钙流失严重，分别减少了41.7%（侵蚀1年）和82%（侵蚀20余年）。主要原因是沼蛤从周围水域中吸收这些成分用于促进足丝蛋白的黏附力等生理和生长需求。受侵蚀时间越长，性能损伤越严重。

参 考 文 献：

[1] 姚国友, 徐梦珍, 安雪晖, 等. 防淡水壳菜附着涂料的快速评价指标体系[J]. 清华大学学报: 自然科学

- 版, 2015, 55(9): 957-963 .
- [2] 姚国友, 徐梦珍, 安雪晖, 等 . 防附涂料的防附着与抗侵蚀性能试验[J] . 水力发电学报, 2016, 35(5): 31-39 .
- [3] DARRIGRAN G A . Potential impact of filter-feeding invaders on temperate inland fresh water environments[J] . Biological Invasions, 2002, 4(1): 145-156 .
- [4] ESTEBAN M P, DANIEL H C, Carlos M F, et al . Larvae of the invasive species *Limnoperna fortunei* (Bivalvia) in the diet of fish larvae in the Parana River, Argentina[J] . Hydrobiologia, 2007, 589(1): 219-233 .
- [5] MAEDA T, MATSUI N, ONISHI M . Development of prevention system against pollution by bivalve, *Limnoperna lacustris*[J] . R & D News Kansai, 2003, 417: 20-21 .
- [6] KATAYAMA M, SHIMIZU R, MATSUMOTO H . The first record of *Limnoperna fortunei* (Bivalvia, Mytilidae) in Gunma[J] . Field Biol, 2005, 14: 35-40 .
- [7] PEREPELIZIN P V, BOLTOVSKOY D . Effects of 254 nm UV irradiation on the mobility and survival of larvae of the invasive fouling mussel *Limnoperna fortunei*[J] . Biofouling, 2014, 30(2): 197-202 .
- [8] XU M, WANG Z, LIN C C, et al . Experimental study of invasion and biofouling of freshwater mussel *Limnoperna fortunei*[J] . International Journal of Geosciences, 2013, 4(5): 1-7 .
- [9] NAGAYA K, MATSUI Y, OHIRA H, et al . Attachment strength of an adhesive nuisance mussel, *Limnoperna fortunei*, against water flow[J] . Biofouling, 2001, 17(4): 263-274 .
- [10] MONTALTO L . Control of *Limnoperna fortunei* Fouling by Desiccation[M] . Springer International Publishing, 2015 .
- [11] 刘丽君, 尤作亮, 罗凤明, 等 . 封闭缺氧法杀灭和去除管道中的淡水壳菜研究[J] . 中国给水排水, 2006, 22(3): 40-43 .
- [12] MORTON B S, AU C S, LAM W W . Control of *Limnoperna fortunei*[J] . J . Inst . Water Eng . Sci., 1976, 30: 147-156 .
- [13] McENULTY F R, BAX N J, SCHAFFELKE B, et al . A review of rapid response options for the control of ABW-MAC listed introduced species and related taxa in Australian waters [R] . Australia: Csiro Marine Research, 2001 .
- [14] IWASAKI K . Climbing behaviour and tolerance to aerial exposure of a freshwater mussel, *Limnoperna fortunei* [J] . Japanese Journal of Malacology, 1997, 56: 15-25 .
- [15] CATALDO D, BOLTOVSKOY D, POSE M . Toxicity of chlorine and three nonoxidizing molluscicides to the pest mussel *Limnoperna fortunei*[J] . American Water Works Association, 2003, 95(1): 66-78 .
- [16] 罗凤明 . 深圳市供水系统中淡水壳菜的生物学及其防治技术[D] . 南昌: 南昌大学, 2006 .
- [17] MUSCHAMP J W, FONG P P . Effects of the serotonin receptor ligand methiothepin on reproductive behavior of the freshwater snail *Biomphalaria glabrata*: reduction of egg laying and induction of penile erection[J] . Journal of Experimental Zoology, 2001, 289(3): 202-207 .
- [18] PENCHASZADEH P E, DARRIGRAN G, ANGULO C, et al . Predation of the invasive freshwater mussel *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mytilidae) by the fish *Leporinus obtusidens* Valenciennes, 1846 (Anostomidae) in the Rio de la Plata, Argentina[J] . Journal of Shellfish Research, 2000, 19(1): 229-232 .
- [19] 潘志权, 肖云, 林伟哲 . 输水建筑物内壁螺仔防治及混凝土面保护研究报告[R] . 深圳: 广东粤港供水有限公司, 2012 .
- [20] PEREZ M, GARCIA M, TRAVERSA L, et al . Concrete deterioration by golden mussels[C]//Conference on Microbial Impact on Building Materials . Rilem Publications, Lisbon Portugal, 2003 .
- [21] SL 352-2006, 水工混凝土试验规程[S] . 北京: 中国水利水电出版社, 2006 .
- [22] 刘培生, 马晓明 . 多孔材料检测方法[M] . 北京: 冶金工业出版社, 2006 .
- [23] YE G, HU J, Van BREUGEL K, et al . Characterization of the development of microstructure and porosity of cement-based materials by numerical simulation and ESEM image analysis[J] . Materials and Structures, 2002, 35(10): 603-613 .
- [24] KUMAR R, BHATTACHARJEE B . Assessment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry[J] . Cement and Concrete Research, 2004, 34(2): 321-328 .
- [25] MOON H Y, KIM H S, CHOI D S . Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes[J] . Construction and Building Materials, 2006, 20(9): 725-732 .
- [26] CARÉ S . Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar[J] . Cement and Concrete Re-

- search, 2003, 33(7): 1021–1028.
- [27] KALLIOPI K, ALIGIZAKI . Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements [M]. New York: Taylor & Francis, 2006.
- [28] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3): 262–270.
- [29] GB/T 21650.1–2008, 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第1部分: 压汞法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [30] 孙连波, 任福民, 葛大勇, 等. 再生骨料混凝土的微观形态特征及能谱[J]. 北京交通大学学报, 2014, 38(1): 24–28.
- [31] 杨南如. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000.
- [32] 张廷雷. DSC-TG 测定碳化水泥石中的 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2160–2164.
- [33] GEORGE S G, PIRIE B J S, COOMBS T L. The kinetics of accumulation and excretion of ferric hydroxide in *Mytilus edulis* (L.) and its distribution in the tissues[J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 1976, 23(1): 71–84.
- [34] VACHET R W, MCELVANY S W, CALLAHAN J H. The iron (III) binding properties of *Mytilus edulis*: a mass spectrometric study[C]//Proceedings of the ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics. Orlando, 1998.
- [35] SWANN C P, ADEWOLE T, WAITE J H. Preferential manganese accumulation in dreissenid byssal threads[J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology, 1998, 119(4): 755–759.
- [36] NYSTRÖM J, LINDH U, DUNCA E, et al. A study of Margaritifera margaritifera shells from the River Paulistörmsn, Sweden[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1995, 104(4): 612–618.
- [37] SIEGELE R, ORLIC I, COHEN D D, et al. Manganese profiles in freshwater mussel shells[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, 181(1): 593–597.

Experimental study on concrete deterioration caused by *Limnoperna fortunei* fouling

YAO Guoyou¹, XU Mengzhen¹, AN Xuehui¹, YAN Zhenrui², QIN Xiaochuan²

(1. State Key Laboratory of Hydrosience and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Guangdong Hydropower Planning & Design Institute, Guangzhou 510635, China)

Abstract: The concrete performance changes caused by *L. fortunei* fouling has important reference significance on decision and selection of anti-fouling measures. To study the micro performance changes caused by *L. fortunei* fouling of the homemade specimens colonized by *L. fortunei* for one year and the cores from the zones colonized by *L. fortunei* for more than 20 years, indexes of water absorption, pore characteristics and distribution, surface morphology, element composition, and calcium minerals were compared by water absorption method, mercury intrusion method, environment scanning electron microscope method and thermogravimetry method. Quantitative analysis indicated that the pores of different sizes increased, resulting in bulk density decreased by 13.5% (colonized for one year) and 19.5% (colonized for more than 20 years) respectively, and water absorption increased by 82% (colonized for one year) and 101% (colonized for more than 20 years) respectively. Concentrations of aluminium, manganese and iron increased whereas calcium especially calcium carbonate concentration decreased by 41.7% (colonized for one year) and 82% (colonized for more than 20 years) respectively as a consequence of the mussel colonization. Therefore, the colonization of *L. fortunei* can cause micro-properties deterioration of concrete. The longer the colonization period, the worse the performance deterioration.

Keywords: *Limnoperna fortunei*; concrete deterioration; absorption; pore characteristic; surface morphology; calcium ingredient

(责任编辑: 王冰伟)