

含铁硫化物骨料在混凝土工程中的应用风险及研究进展

路 珏^{1,2,3}, 冷发光^{1,2,3}, 黄政宇⁴, 王 晶^{1,2,3}, 夏京亮^{1,2,3}, 陈志芳^{1,2,3}(1. 中国建筑科学研究院有限公司, 北京 100013; 2. 建筑安全与环境国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家建筑工程技术研究中心, 北京 100013; 4. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 在混凝土生产中, 若所用的骨料含有黄铁矿或磁黄铁矿等铁硫化物, 会发生铁硫化物氧化和内部硫酸盐腐蚀, 产生膨胀和溶蚀, 导致混凝土破坏。然而, 在固废资源化利用中, 因忽视这类骨料在混凝土中的反应性已在世界各地广泛引发安全事故。本文对比分析了国内外研究差异, 梳理了相关工程失效案例, 阐述了铁硫化物对混凝土侵蚀机制, 归纳了标准规范对该类骨料的限值要求以及相关评价方法, 并据此探讨了目前含铁硫化物骨料在混凝土中的应用风险, 同时对未来的研究进行了展望。

关键词: 含铁硫化物骨料; 混凝土; 工程破坏; 劣化机制; 限值要求; 评价方法

中图分类号: TU502 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3393-11

网络出版时间: 2025-09-23



铁硫化物(FeS_x)是指铁的硫化物, 在自然界中以黄铁矿(FeS_2)和磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)等矿物形式存在^[1-3]。这 2 种矿物作为重要的矿产资源和标型矿物广泛分布于自然界, 可以作为主要矿物存在于部分铁矿石中, 也可以以细小、广泛浸染的形式存在于各类天然岩石中^[4-14]。这些铁矿石和天然岩石往往有较好的强度、弹性模量和耐磨性, 可以被开发为混凝土骨料^[1]。将从伴生有黄铁矿和磁黄铁矿的铁矿石或天然岩石中开发出的这类混凝土骨料, 称为含铁硫化物骨料。

含铁硫化物骨料在水分和氧气的作用下, 会引发铁硫化物氧化和混凝土内部硫酸盐腐蚀, 产生膨胀和溶蚀, 给建筑耐久性带来潜在的风险。然而在固废资源化推进过程中, 对这些矿产资源, 特别是铁尾矿资源的利用, 有时因忽视科学的成分分析, 从而误用了含铁硫化物骨料制备混凝土, 造成工程破坏。这些破坏涉及建筑基础、大坝、桥梁等工程, 且由于该类损害具有隐蔽性, 一旦发现即面临极高的修复成本。根据爱尔兰经验, 使用含铁硫化物骨料引发的房屋维修成本平均高达 4.5 万欧元/栋, 同时潜在经济损失达数亿欧元^[15]。在美国康涅狄格

州, 含铁硫化物填料造成超 600 户家庭基础的严重破坏, 更换成本在 15 万~25 万美元/户, 总经济损失达上亿美元^[16]。严重的工程破坏和巨大的经济损失促使国外工程师和学者开展相关研究, 对骨料含硫量限制提出更为严格要求的同时, 开发了在混凝土中的反应性评价方法。近年来, 中国一些地区已经出现因误用含铁硫化物骨料造成工程破坏的案例, 但国内工程界关于此类骨料及其对混凝土破坏与劣化机制的认识和研究尚不足, 也缺乏标准要求和评价方法, 对我国混凝土结构的长期安全性和耐久性带来威胁。

本文结合国外典型工程案例、侵蚀机理研究、评价方法与标准规范, 对比了国内外研究现状, 并分别展开具体讨论, 希望帮助我国工程技术人员正确认识含铁硫化物骨料及其对混凝土的影响, 呼吁重视该类骨料风险防控的同时, 加强国内基础理论研究和标准体系完善。

1 国内外现状研究历史进程

1.1 工程破坏案例报道

铁硫化物(黄铁矿和磁黄铁矿)在自然界广泛存

收稿日期: 2025-03-07。 修订日期: 2025-04-09。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3807305)。

第一作者: 路 珏(1995), 女, 博士研究生。

通信作者: 冷发光(1968), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-03-07. Revised date: 2025-04-09.

First author: LU Jue (1995-), female, Doctoral candidate.

E-mail: 905914545@qq.com

Correspondent author: LENG Faguang (1968-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lengfaguang@126.com

在,同时含铁硫化物骨料引发的混凝土工程失效案例在世界各地频发^[17]。

欧美地区关于铁硫化物对建筑破坏的案例集中在房屋地下室和车库混凝土膨胀造成的结构开裂^[18–19]。1956年,加拿大提及含铁硫化物骨料氧化后会造体体积膨胀;1959年,挪威奥斯陆报道了沉积岩骨料风化引起快速基础破坏;1960—1970年相继在加拿大的魁北克、渥太华等地区发现类似的大面积破坏,超过2万栋房屋在建成8~20年内受不同程度的影响;1997年,蒙特利尔工程地质学家协会在当地召开黄铁矿破坏专题讨论会^[20–24]。随后,欧美地区陆续开展相关研究。2005年,美国康涅狄格州的住宅普遍发现快速发展的墙体裂缝;美国地质调查局在2020年发布的对康涅狄格州和马萨诸塞州的调查报告指出,裂缝是使用含磁黄铁矿骨料造成的^[25]。2007年,爱尔兰公开报道了都柏林地区大量住宅的开裂、墙体移动相关问题,这些问题在建筑建成后2~9年内显现,2012年一份提交给爱尔兰政府的调查报告表明这与含黄铁矿骨料的使用有关,由此,引发欧美国家对此类工程破坏新一轮的关注^[15, 26]。

相比之下,国内关于含铁硫化物骨料的认识和研究起步较晚。2004年,在对陕西某大桥破坏调查中,发现所使用的青石骨料(硫钙质石英岩状石英细砂岩)中含有少量黄铁矿,与石膏共同引发混凝土腐蚀^[27]。2018~2019年,在四川某高速公路和某铁路的建造中,由于使用的石料中混入极少量的硫铁矿,施工浇筑约1年后发现围绕骨料的混凝土发生膨胀开裂,并伴随黄褐色浆液流出。2019~2022年间,在中国湖南、广东等南方湿热地区,出现多起建筑在建成1~2年内发生混凝土大面积鼓包开裂的案例,其主要原因就是使用了含铁硫化物的尾矿骨料。中国类似工程破坏报道较为零散,且缺少公开资料,铁硫化物引发的破坏并未引起广泛重视,具体影响尚需等待进一步的调查研究。

随着混凝土结构服役时间的增加和矿产资源的进一步开发,因使用含铁硫化物骨料引发的混凝土劣化问题正在多个国家的房建工程中重现。可以预见,此类耐久性问题将逐渐成为影响工程安全的重要课题。

1.2 侵蚀机理

过去30年内,该领域的研究经历了从基础实验探讨向工程应用研究的逐步发展。研究起源于对工程中黄铁矿氧化现象的认识和探索,在研究初期即

确认了氧化作用是触发黄铁矿破坏的首要条件。随后,研究范围逐步扩大和深入,硫酸盐侵蚀成为长期研究的热点,研究重点包括铁硫化物对混凝土的化学侵蚀作用和物理破坏机制。目前,研究重点已经从铁硫化物氧化和硫酸盐侵蚀等单一因素研究,转向含铁硫化物骨料的应用及其对混凝土性能劣化机制的复杂影响上,反映了目前工程界对混凝土结构长期稳定性和安全性的实际需求。

值得注意的是,虽然磁黄铁矿破坏更为严重且潜伏时间较短,但其研究关注度远不及黄铁矿。一方面,黄铁矿的研究起步早、分布广泛、破坏机制显著且早期破坏案例丰富;另一方面,磁黄铁矿的化学式具有缺陷构造,组成不唯一且稳定性差,其氧化速率是黄铁矿的20~100倍,反应过程更加复杂^[28–29]。这些因素使得含磁黄铁矿骨料在混凝土中劣化机理的研究面临较大难度,也成为制约其研究进展的主要原因。

1.3 规范标准和评价方法

虽然混凝土工程界已引起对铁硫化物劣化风险的广泛关注,但国际上目前对含铁硫化物骨料的认识仍在发展中,标准限定也是基于研究、实践经验和行业反馈而发展的,尚不能统一建立黄铁矿或磁黄铁矿的阈值水平^[30–32],其中,加拿大和爱尔兰的标准和研究机构制定了对含铁硫化物骨料的评价方法,将在第4部分进行详细介绍。中国对骨料中硫含量的控制主要参考铁尾矿砂石相关标准,但这样的规定对铁硫化物的控制是不安全的。为了避免此类破坏,湖南省住建厅2023年发布《关于立即开展预拌混凝土原材料质量排查工作的通知》,要求彻查硫化物和硫酸盐超标骨料的生产和使用情况。由于中国此类问题出现时间较晚,认识和研究基础薄弱,因而尚未在标准层面建立相关评价方法。

对含铁硫化物骨料的识别是科学应用的首要步骤,一般通过初步的目视检查和岩相分析来识别骨料中的黄铁矿和磁黄铁矿,结合仪器分析或化学方法检测Fe和S的元素含量,或采取加速氧化试验以某些宏观指标间接评价骨料活性^[33–45]。然而,含铁硫化物骨料在混凝土中的反应性研究需要多种方法,通过多步骤的评价,才能准确判断其在混凝土中的适应性及其对混凝土长期耐久性的影响。

2 工程失效案例分析

混凝土中的骨料充当刚性骨架作用,达到混凝土体积占比的60%~80%^[46]。从当前国内外工程经

验^[21, 47-58]来看, 尾矿骨料和天然骨料都可能引发混凝土破坏。在天然岩石中, 页岩和石灰岩等沉积岩是造成广泛工程破坏的主要种类。在工程破坏的早期, 可以在混凝土表面观察到点状锈迹, 同时在裂缝处观察到白色针状晶体覆盖; 随后几年, 混凝土内部腐蚀加剧, 建筑表面出现网状裂缝甚至贯穿开裂; 随着这种由内向外的腐蚀过程的持续进行, 腐蚀产物剥落, 骨料外露, 有时会观察到钢筋锈蚀。不同时期的劣化机制的讨论将在下一节展开。含铁硫化物骨料造成硫酸盐腐蚀的开裂现象需要时间, 由于氧化活性的不同, 通常磁黄铁矿造成的氧化破坏比黄铁矿更快被观察到, 如果岩石中含有黏土矿物、钙质矿物, 或具有高吸水性等特点, 更可能产生严重的破坏, 对建筑的安全性造成极大威胁。下面对国内外与黄铁矿和磁黄铁矿相关的代表性工程进行进一步说明。

图 1a 所示, 美国康涅狄格州东北部广泛发生的住宅基础破坏, 由含磁黄铁矿片麻岩造成墙体闭合多边形裂缝网络, 观察内墙的芯样发现, 在整个墙体厚度范围有大量厚度达 1 mm 的裂缝, 裂纹附近存在白色硫酸盐的沉积物^[9]。此外, Oliveira 在对

Graus 大坝的分析中发现, 磁黄铁矿以小于 1 mm 厚的条带状嵌在宿主岩石中, 破碎过程中沿条带扩展形成裂纹, 作为骨料掺入混凝土后作为氧气和水分的入侵通道, 在表面形成铁氧化物/氢氧化物层, 硫酸盐溶出参与生成钙矾石, 裂缝继续沿骨料-浆体界面或穿过骨料自身扩展, 在坝体形成网状裂纹, 长期积累导致结构移动和变形, 坝体功能丧失^[59]。

2018 年冬季, 在中国湖南某建筑施工过程中, 由于砂石供应紧张, 误用了含黄铁矿的碎石, 次年夏天即在混凝土墙柱梁板表面发现宽 2~8 cm、深 1~3 cm 的棕褐色爆点, 经化学分析, 爆点氧化铁含量高达 19%, 个别爆点硫含量达 6%~8%^[60]。图 1b 为实地调研的湖南某高层住宅混凝土工程质量事故照片。由于混用了含磁黄铁矿的尾砂生产混凝土, 该住宅小区在建成 1 年后即出现多处开裂。其中, 接触室外日照、雨淋的阳台飘窗等混凝土构件破坏最明显。抽取芯样在室内放置几天后, 出现自然解体、溃散等现象, 且样品解体的断面存在爆点。类似工程破坏主要在中国南方地区发现, 其特点是潜伏时间短, 破坏显著, 初步分析与当地湿热环境也有关。

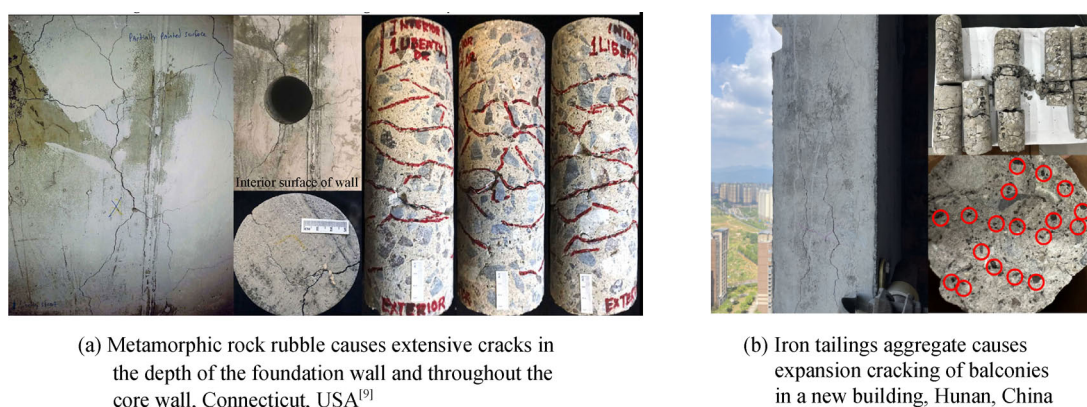


图 1 含铁硫化物骨料引发的混凝土质量事故
Fig. 1 Concrete quality accidents caused by sulfide-bearing aggregates

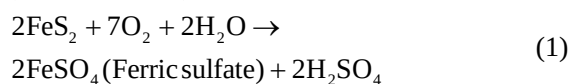
3 侵蚀劣化机理分析

黄铁矿中 Fe 和 S 的距离为 2.26 Å, 短于理论值 2.62 Å, 以共价键连接, 原子界面形成极性界面, 具有很强的表面活性, 在氧气和水的作用下很容易发生氧化作用^[61]。首先, 骨料中铁的反应产物经吸水膨胀, 膨胀导致的裂缝贯穿骨料并延伸到水泥浆体中, 在混凝土内部形成连接通道; 接着, 氧化释放的 SO_4^{2-} 通过连接通道渗透和扩散, 引发内部硫酸盐侵蚀; 上述过程持续进行, 不断侵蚀骨料和硬

化浆体, 甚至引发钢筋锈蚀, 最终导致混凝土结构的严重劣化。

3.1 铁的吸水膨胀破坏

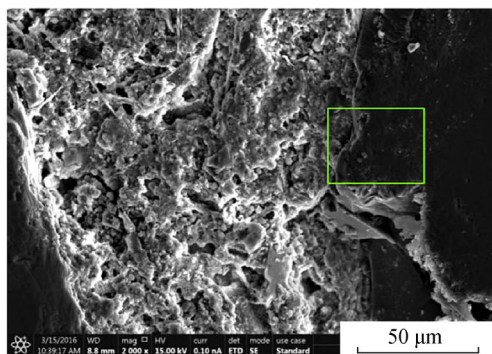
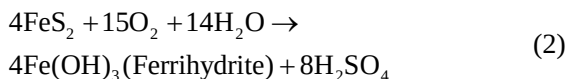
3.1.1 自然条件下的风化 自然条件下, 岩石中的铁硫化物(以黄铁矿为例)在铁和细菌的催化作用下与水 and 氧气反应。如式(1)所示, 铁硫化物反生成绿矾(Ferrous sulfate)并释放硫酸^[62]。



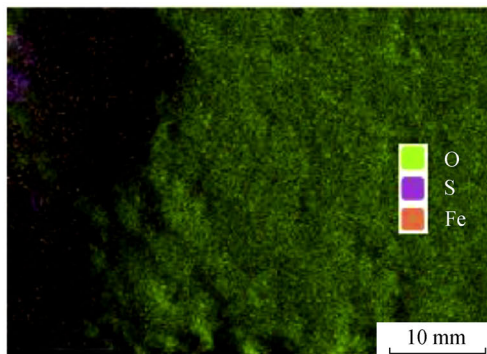
铁硫化物在 pH 值为 2~4.5 的酸性介质中风化,

引发酸性腐蚀,生成的绿矾吸水后进一步发生非均匀性膨胀破坏^[63]。该过程会降低岩体强度导致工程地质问题,是矿产开采、公路建设、涵洞管线修筑和水利水电设施建设中的重点工作^[64]。有资料显示,层状结构的片岩和页岩,以及因采石作业产生微裂纹的其他岩石中,有约 30%的部分会因为渗透和孔隙作用使黄铁矿暴露在水和空气中^[10]。这样,在被开发为混凝土骨料之前,该反应就已因岩体自然风化或选矿破碎发生^[65–66]。掺入混凝土后,绿矾遇水膨胀会增加骨料应用风险。

3.1.2 混凝土中的氧化 含铁硫化物骨料掺入混凝土后,混凝土中孔隙溶液的高碱性会改变氧化产物,并加速骨料的劣化^[67–68]。如式(2)、式(3)所示,在水和氧的作用下,Fe²⁺被进一步氧化为 Fe³⁺,最终形成水合铁和针铁矿,根据热力学计算结果,Fe(OH)₃是主要的氧化产物^[69]。



(a) SEM image of the ITZ



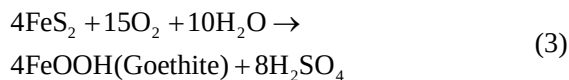
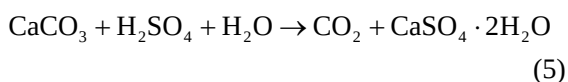
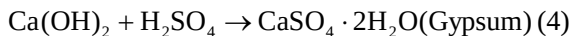
(b) EDX mapping results of the ITZ

图2 界面过渡区微观分析^[73]

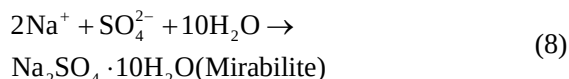
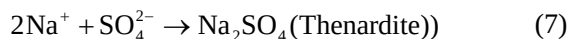
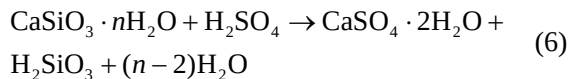
Fig. 2 Microscopic analysis of interfacial transition zone^[73]

3.2 内部硫酸盐侵蚀(ISA)

3.2.1 石膏和硫酸钠结晶 如式(4)所示,SO₄²⁻可以与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 结合形成石膏。式(5)表示,当氧化释放的硫酸与菱铁矿类碎石或混凝土中的碳酸盐反应, Ca²⁺被释放到溶液中,随着时间推移,溶液过饱和,也会形成石膏并产生 CO₂^[74]。如果硫酸根离子进入 C-S-H 凝胶结构中,还将结合 Ca²⁺破坏 C-S-H 结构,式(6)示意了该脱钙反应。式(7)表示 SO₄²⁻的存在可与混凝土中的钠盐结合成无水芒硝,式(8)为水合作用下诱发针柱状芒硝晶体结晶过程。



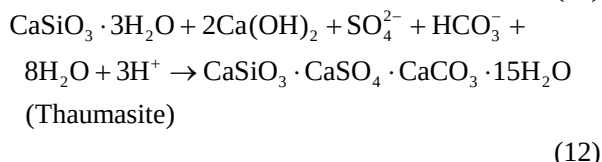
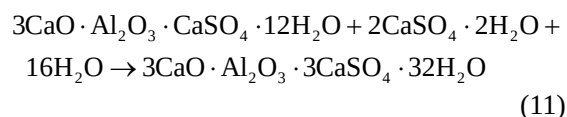
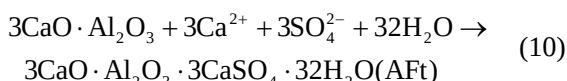
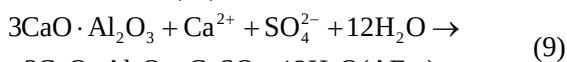
混凝土中黄铁矿-水-氧体系的相互作用的结果是发生 30%~40%的氧化(以体积计),但氧化机制与自然条件下有所不同^[70]。Moses 等^[71]的研究发现饱和和氧气条件下,黄铁矿的氧化速率几乎不受环境 pH 影响。如图 2 所示,在含铁硫化物骨料与水泥浆体的界面过渡区(ITZ)发现富氧区。Tagnit 等^[67]认为混凝土中的水量不足以启动和维持黄铁矿的氧化过程。不过,当混凝土具有较高的水灰比或抗渗性不良时,岩石作为骨料掺入混凝土有利于黄铁矿反应^[72]。另外,每摩尔黄铁矿氧化大约会释放 1 410 kJ 的热量,导致局部温度升高,也会加速黄铁矿的氧化反应。磁黄铁矿的氧化膨胀过程与黄铁矿类似,但其具有更高的氧化活性,反应速率更快。铁的氧化产物在潮湿环境下吸水令生体积膨胀,会引发骨料或周围混凝土的开裂,同时在骨料或混凝土表面观察到褐色污渍。



在岩石或水泥石的密闭区域内,铁硫化物氧化生成的 SO₄²⁻可以与钙或钠等结合,形成白色硫酸盐沉积物。当铁硫化物中的硫转化成等物质的量的石膏,其矿物体积将会膨胀 5 倍以上,这种非均匀性膨胀和气体的产生将诱发骨料或水泥石结构破坏^[73,75]。硫酸钠晶体团簇膨胀可达 3 倍以上,可以沿材料内部原有孔隙生长^[76–77]。石膏的生成和硫酸钠晶体团簇,加剧水泥石中孔隙和裂纹扩展,材料连续性和完整性遭到破坏。除膨胀特性外,在大温

差地区干湿交替的环境下, 水溶性硫酸盐会反复溶解和结晶。夜间温度低, 水分凝结硫酸盐溶解, 形成浓缩盐溶液, 在毛细作用下沿孔隙网络扩散; 次日日间, 在盐溶液扩散点, 水分蒸发, 晶体继续生长, 由此造成破坏面积扩大^[78-79]。石膏和硫酸钠形成过程的体积膨胀和结晶应力, 对混凝土微观结构造成持续破坏, 随着硫酸盐的迁移和扩散, 有时能在裂缝附近观察到硫酸钠晶体的形成。

3.2.2 钙矾石膨胀和碳硫硅钙石溶蚀 如式(9)和式(10)所示, 水泥水化早期, 水泥中的石膏或者因为铁硫化物引入的硫酸盐与铝酸三钙生成单硫铝酸盐(AFm)和钙矾石(Aft)。一定条件下, 单硫铝酸盐与钙矾石可以相互转化^[80]。式(11)表示随着水泥水化和铁硫化物氧化进行, 新生成的石膏与单硫铝酸盐还可以生成延迟钙矾石(DEF)^[81-82]。如果混凝土中有碳酸盐来源, 例如岩石中的方解石矿物或者混凝土碳化形成次生方解石分解产物, 还可以形成碳硫硅钙石, 如式(12)所示。



铁硫化物的存在会导致更多钙矾石的生成。延迟钙矾石与水泥水化早期形成的钙矾石不同, 延迟钙矾石具有高膨胀性, 如果萌发度高于结晶生长度,

则形成针状晶体, 钙矾石长度在 1~2 μm 之间, 厚度在 0.1~0.2 μm 之间, 呈现出低强度、高膨胀破坏的特点, 其摩尔体积是初始固体反应物体积的 3~8 倍^[65, 83-84]。碳硫硅钙石在低温环境下生成, 并在碱性环境下稳定存在。碳硫硅钙石没有胶凝能力, 会导致水泥材料性能严重下降, 即碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀(TSA)^[85]。

表 1 总结了上述产物体积膨胀量, 可以看出几乎所有铁硫化物氧化产物都会产生体积膨胀^[86]。此外, 不同条件下, 生成的氧化产物不同。Lothenbach 等^[58]采用硫化亚铁(FeS)模拟了水泥基材料中铁硫化物的氧化过程。Pereira 等^[87]通过砂浆收缩试验, 发现不同时间过程中, 裂缝的发生是由不同氧化产物导致, 在 42 d、60 d 分别由针状型钙矾石和石膏形成导致, 黄铁矿产生的氧化铁在 90 d 砂浆中被广泛观察到。

此外, 矿物特性(铁硫化物的分布、伴生矿物形式)、骨料物理特性(粒径分布、含水率、孔隙结构)、环境条件(温度、pH 值、暴露条件)等也会影响混凝土的破坏时间^[63, 88-89]。Benarchid 等^[90]的研究认为多数硫化物以黄铁矿的形式集中, 且如果去除 20 mm 以上的粗骨料和 80 μm 以下细骨料, 混凝土性能良好。陈向娟等^[91]分别在模拟混凝土孔隙溶液、氯盐溶液和硫酸钠溶液中浸泡黄铁矿, 发现氧化产物与黄铁矿所处溶液环境有关。Marcelino 等^[92]通过 1300 d 的实验, 比较了在室温高湿度环境(RH = 95%~100%)、室温 Ca(OH)₂ 溶液、50 ℃ 稀释 Ca(OH)₂ 溶液 3 种暴露条件下黄铁矿和磁黄铁矿浸出情况, 认为混凝土的破坏情况受到铁硫化物类型影响。Oliveira 等^[93]在考虑骨料形状和尺寸、混凝土孔隙和环境氧气浓度的基础上, 分别提出了大坝中的黄铁矿和磁黄铁矿氧化动力学模型。

表 1 黄铁矿氧化产物反应完成时最大体积膨胀^[86]

Table 1 Maximum volume expansion of pyrite oxidation product reaction^[86]

$\Delta V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$

Ferric sulfate	Ferrihydrite	Goethite	Gypsum	AFm	Aft	Thaumasite
187.1	6.0	0.6	41	182.9	172.2	141.2

3.2.3 钢筋锈蚀 铁硫化物引起硅酸盐的消耗可导致 pH 值降低和钝化层溶解, 使钢筋容易受到腐蚀, 且硫酸盐可能在混凝土产生明显力学性能变化之前, 就对钢筋钝化产生影响并诱发腐蚀^[94]。钢筋生锈后, 锈蚀部分的体积最大可达 6 倍, 这种体积变化使钢筋周围的混凝土中出现拉应力, 导致混凝土开裂、保护层脱落^[95]。如果建筑处于干湿交替环

境, 由于钢筋失去了长期干燥状态下混凝土电阻控制和长期浸泡状态下的氧扩散控制, 混凝土电阻率较低且氧气供应充分, 会加速混凝土内钢筋腐蚀速率。当含铁硫化物骨料位于钢筋附近时, 氧化产物吸水膨胀后, 可能将钢筋顶弯, 出现局部的顺筋裂缝, 严重时可能出现混凝土表层剥落和崩裂破坏。

虽然目前由铁硫化物骨料引发的钢筋锈蚀研究

很少,但其破坏比单一的外部硫酸盐侵蚀和氯盐腐蚀更加复杂和严重,应该引起重视。

4 含铁硫化物骨料的反应性评价

由前文关于侵蚀劣化机理的分析可知,骨料中铁硫化物的分布以及骨料的物理化学特性不同,导致其在混凝土中的反应性存在较大差异。因此,不能仅依赖某单一检测方法来判断含铁硫化物骨料是否适用于混凝土。为了确保资源的合理利用,一些机构和研究者提出了综合评价方法,通过结合目视检查、岩相分析、元素分析和加速氧化等多种手段,全面评估骨料的反应性和对混凝土性能的潜在影响。

1) 技术标准 CSA A23.1^[96]

CSA A23.1 不允许使用总硫含量超过 1%的骨料,可以直接使用总硫量低于 0.15%的骨料,检查硫化物硫(总硫量减去硫酸盐硫量),如果硫化物硫含量小于 0.15%可以直接使用,否则应检查黄铁矿和磁黄铁矿的存在;如果存在磁黄铁矿,进一步开展耗氧量试验,接受使用氧消耗量小于 4.0%的骨料,氧消耗量大于 4.0%的骨料则进行两阶段加速砂浆棒试验;2 阶段加速砂浆棒试验是分别在 80 °C、75%相对湿度和 4 °C、100%相对湿度下,通过 90 d 内每周 2 次 3 h 的 6%次氯酸钠溶液浸泡进行,当 2 阶段膨胀率差值超过 0.10%,该类骨料不允许使用。

2) 技术标准 CTQ-M200^[89]

魁北克技术委员会(CTQ)针对当地黄铁矿相关溶胀问题,制定了更加详细的技术文件 CTQ-M200。该方法是将已经发现有黄铁矿氧化建筑区域的回填样品取回实验室,在立体显微镜下观察以确定颗粒材料的类型,并采用岩相膨胀潜力指数(IPPg)进行评估。IPPg 的计算是对粒度、硫化物厚度分析,加权计算确定,范围为 0~100。以 IPPg 衡量黄铁矿膨胀危险:指标小于 10,则膨胀危险可以忽略;当 IPPg 在 81~100,则表明膨胀系数非常高。CTQ-M200 还给出了根据水溶性硫酸根计算当量黄铁矿(式(13))的计算方法。以黄铁矿摩尔分数(E_{qpyrite})表示与化学膨胀潜力之间的总体相关性:当 E_{qpyrite} 低于 0.5%,认为膨胀危害很小;当 E_{qpyrite} 在 0.5%~1.0%,认为具有中等膨胀危害;当 E_{qpyrite} 超过 1.0%,则具有较高的膨胀潜力。

$$E_{\text{qpyrite}}(\%) = 1.87 \times [\omega(S_{\text{Total}}) - (0.334 \times \omega(\text{SO}_4))] \quad (13)$$

不过,该手册中也声明,在采用计算指标解释

骨料的潜在危害时应保持谨慎,IPPg、 E_{qpyrite} 仅作为指示性指标,仍然需要与岩石表面、硫化物的结晶结构,黏土矿物和碳酸盐矿物的百分比、建筑使用年限等综合考虑。

3) 技术标准 I.S. 398-1: 2017^[97]

I.S. 398-1:2017 要求首先对骨料进行岩石类型鉴别,并评价是否存在黄铁矿诱导的石膏结晶反应;随后通过化学分析测定总硫量(TS)、酸溶性硫(AAS)、水溶性硫(WSS),据此计算酸溶性硫酸盐(AS)以及水溶性硫酸盐(WS),以及确定材料可氧化硫化物(OS),并进一步计算等效黄铁矿含量(质量分数)。此外该标准还要求开展岩相分析、XRD 定量矿物分析、吸水率及湿筛粒度分析,综合评估材料和建筑的使用风险。

4) 技术标准五步评价方案^[16]

Jana 基于康涅狄格州磁黄铁矿工程破坏,设计了实验室五步评价方案。首先参照 ASTM C295,对钻芯样品进行岩相分析,观察铁硫化物的深度和丰度;如果检测到铁硫化物,采用 XRF、红外燃烧等方法确定硫含量,对硫含量低于 0.1%可以直接接收为骨料使用,如果硫含量不低于 1%不允许使用;硫含量在两者之间,通过 XRD 确定铁硫化物类型和丰度,接收没有检测到磁黄铁矿的骨料;对含磁黄铁矿骨料采用 35%的 H_2O_2 进行加速氧化试验,并通过 ASTM D 4327 中的阴离子色谱法测定硫酸盐释放水平;对高硫酸盐释放量的骨料,参照 ASTM C175 进行长期加速砂浆条膨胀试验,如果砂浆条在 90~180 d 内膨胀率低于 0.10%,且骨料非碱活性,则可被接受用于混凝土生产。

5 总结与展望

5.1 总结

在固废资源化过程中,由于忽视对含铁硫化物骨料成分及其在混凝土中反应性的科学分析,导致了由含铁硫化物骨料引发的严重混凝土破坏。通过对含铁硫化物骨料有关的工程破坏实例、劣化机理研究、标准规范和评价方法的调研与总结,得到以下结论:

1) 含铁硫化物骨料引发的混凝土工程破坏已在世界各地广泛发生。最早,这种破坏形式被发现为地质工程和基础回填中的氧化膨胀。随着建筑服役年限的延长以及近年来尾矿骨料使用的增加,欧美国广泛报道了这种破坏的不利影响。中国相关报道较晚,但由于潜伏期短,破坏问题已迅速显现。

2) 欧美国家率先开展了含铁硫化物骨料在混凝土中劣化机理的研究。整体来看, 研究热点由最初对黄铁矿和硫酸盐侵蚀等单一因素的关注, 逐渐转向对混凝土性能的全面影响, 相比之下, 对含磁黄铁矿骨料的研究较少。铁硫化物引起的劣化过程包括铁的氧化产物吸水膨胀、氧化释放硫酸盐的侵蚀以及钢筋锈蚀等作用。

3) 不同种类的含铁硫化物骨料在混凝土中的反应性差异较大, 导致不同国家和地区标准对含铁硫化物骨料中的硫含量限值要求不统一。要准确评估其在混凝土中的适应性, 还需要进行实验室综合评价。

5.2 展望

含铁硫化物骨料应用于混凝土引发的破坏已引起国外工程师和学者的广泛关注, 对劣化机理已有初步研究结论, 同时在标准层面提出防控措施。相比之下我国相关工程破坏出现时间较晚, 机理研究和标准规范相对滞后。与此同时, 铁硫化物特性、骨料物理特性及环境条件使得含铁硫化物骨料在混凝土中发生反应的过程复杂多变, 亟待深入研究。当前该领域仍面临许多待解决的关键问题:

1) 中国已经出现因使用含铁硫化物骨料引发的混凝土工程破坏, 必须提高对此类问题的重视, 尽快制定有效的预防和治理措施, 最大限度地减少损失。同时, 应加强中国工程技术人员培训, 提高对含铁硫化物骨料的认识, 有效避免含铁硫化物骨料滥用的同时, 也要保证其他铁尾矿骨料的合理资源化利用。

2) 目前关于铁硫化物在混凝土中劣化机制的研究主要集中在黄铁矿上, 但骨料中的磁黄铁矿具有更高的反应活性, 其导致的工程破坏更加迅速和显著。因此, 亟须深入开展含磁黄铁矿骨料在混凝土中劣化机制的研究。

3) 不同含铁硫化物骨料的反应特点不同, 其在混凝土中的劣化表现、发展速度及影响范围也不尽相同。因此, 应该基于我国骨料的实际特性, 针对不同类型的铁硫化物设定相应的含硫限值, 同时尽快开发适应我国工程情况的综合评价方法, 以在标准层面提出有效的防控措施。

参考文献:

[1] USTABAŞ İ, DEMIRCI M, BALTAŞ H, et al. Mechanical and radiation attenuation properties of conventional and heavy concrete with diverse aggregate and water/cement ratios[J]. *Gradjevinar*, 2022, 74(7): 635–645.

[2] 赵珊茸. 简明矿物学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2015: 70–71.

[3] DEER W A, HOWIE R A, ZUSSMAN J. An Introduction to the Rock-forming Minerals[M]. Dublin: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013.

[4] RODRIGUES A, DUCHESNE J, FOURNIER B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 96–110.

[5] 李增华, 成秋明, 谢淑云, 等. 云南个旧期北山七段玄武岩中磁黄铁矿结构变化分形特征[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2009, 34(2): 275–280.

LI Zenghua, CHENG Qiuming, XIE Shuyun, et al. *Earth Sci. (J Chin Univ Geosci)*, 2009, 34(2): 275–280.

[6] 何虎军, 田冲, 张文高, 等. 黔西南架底金矿床载金黄铁矿成矿物质来源和成矿机制探讨: 来自原位硫同位素的证据[J]. *大地构造与成矿学*, 2023, 47(4): 791–800.

HE Hujun, TIAN Chong, ZHANG Wengao, et al. *Geo. Metallog*, 2019, 47(4): 791–800.

[7] SAYEM M H. 饱和-非饱和花岗岩残积土基本特性及其反复干湿循环效应试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.

SAYEM M H. Experimental study on basic characteristics of saturated-unsaturated granite residual soil and its repeated dry-wet cycle effect[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.

[8] VENYTE P, NEMALEU J G D, KAZE R C, et al. Alkali-silica reactions in granite-based aggregates: The role of biotite and pyrite[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 320: 126259.

[9] JANA D. Cracking of residential concrete foundations in eastern Connecticut, USA from oxidation of pyrrhotite[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 16: e00909.

[10] RIVARD P, BALLIVY G, FOURNIER B. The damage rating index method for ASR affected concrete — a critical review of petrographic features of deterioration and evaluation criteria[J]. *Cem Concr Aggreg*, 2002, 24(2): CCA10531J.

[11] 朱永峰, MASSONNE H J. 磷灰石中磁黄铁矿出溶结构的发现[J]. *岩石学报*, 2005, 21(2): 405–410.

ZHU Yongfeng, MASSONNE H J. *Acta Petrol Sin*, 2005, 21(2): 405–410.

[12] 王庆峰. 黑色页岩水岩作用对混凝土材料酸蚀效应研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.

WANG Qingfeng. Study on acid-corrosion effect of water-rock action of black shale on concrete materials[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.

[13] Encyclopedia Britannica. Pyrite[EB/OL]. [2024-06-30]. <https://www.britannica.com/science/pyrite>.

[14] ANDERSON W H. Foundation problems and pyrite oxidation in the chattanooga shale, Estill County, Kentucky[R]. Report of Investigations 18-KGS. 20, Kentucky, 2008.

[15] Pyrite Panel. Report of the pyrite panel (June 2012)[R]. Dublin: Department of Housing, Local Government and Heritage, 2012.

[16] JANA D. Pyrrhotite epidemic in Eastern Connecticut: diagnosis and prevention[J]. *ACI Mater J*, 2020, 117(1): 61–70.

[17] 曹根深, 张宇, 陈华勇. 造山型金矿床黄铁矿微量元素对成矿机制的指示[J]. *岩石学报*, 2023, 39(8): 2330–2346.

CAO Genshen, ZHANG Yu, ZHANG Yonghua. *Acta Petrol Sin*, 2023, 39(8): 2330–2346.

[18] HOOVER S E, LEHMANN D. The expansive effects of concentrated pyritic zones within the devonian marcellus shale formation of north

- america[J]. *Q J Eng Geol Hydrogeol*, 2009, 42(2): 157–164.
- [19] DUBBE D D, USMAN M A, MOULTON L K. Expansive pyritic shales[J]. *Transp Res Rec*, 1985, 993: 19–27.
- [20] SWENSON E G, CHALY V. Basis for classifying deleterious characteristics of concrete aggregate materials[J]. *J Am Concr Inst*, 1956, 27(9): 987–1002.
- [21] AHER M, GRAY C. Aggregates prone to causing pyrite-induced heave: How they can be avoided[C]//*Proceedings of the 17th Extractive Industry Geology Conference*, Ormskirk, England, 2012: 58–66.
- [22] QUIGLEY R M, VOGAN R W. Black shale heaving at Ottawa, Canada[J]. *Can Geotech J*, 1970, 7(2): 106–112.
- [23] BÉRARD J. Black shale heaving at Ottawa, Canada: discussion[J]. *Can Geotech J*, 1970, 7(2): 113–114.
- [24] Cripps J C and Edwards R L. Some geotechnical problems associated with pyrite bearing rocks[C]//*Proceedings of International Conference on the Implications of Ground Chemistry/Microbiology for Construction*. Rotterdam, Netherlands. 1997: 77–87.
- [25] Mauk J L, Crafford T C, Horton J D, et al. Pyrrhotite distribution in the conterminous United States, 2020[R]. USGS Fact Sheet 2020-3017, Reston VA: USGS, 2020: 3.
- [26] Shrimmer F H, Bromley A V. Pyritic heave in Ireland: The role of petrography[C]//*34th International Conference on Concrete Microscopy*, Halle, Germany, 2012: 1–19.
- [27] 蒋欣, 李辉, 张林绪. 混凝土的腐蚀性分析与研究[J]. *建筑技术*, 2004, (04): 250–251.
- JIANG Xin, Li Hui, ZHANG Linxu. *Arch Technol*, 2004, (04): 250–251.
- [28] PRATT A R. The low temperature surface geochemistry and kinetics of pyrrhotite weathering: influences on acid mine drainage (AMD)[J]. *Digit Thes*, 1996: 2624.
- [29] MIKHLIN Y L, KUKLINSKIY A V, PAVLENKO N I, et al. Spectroscopic and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(23): 4057–4067.
- [30] Ministerio de Fomento. EHE-08 Instrucción de Hormigón Estructural (Instruction of structural concrete)[S]. Spain: Centro de Publicaciones Secretaria General Técnica, 2018.
- [31] ASTM. ASTM C294-12 Standard Descriptive Nomenclature for Constituents of Concrete Aggregates[S]. US: ASTM, 2017.
- [32] CEN/TC 154. EN 12620: 2013: E Aggregates for Concrete[S]. Brussels: CEN, 2013.
- [33] RODRIGUES A, DUCHESNE J, FOURNIER B, et al. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(10): 1336–1347.
- [34] CHINCHÓN-PAYÁ S, AGUADO A, COLOMA F, et al. Study of aggregate samples with iron sulfides through micro X-ray fluorescence (μ XRF) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)[J]. *Mater Struct*, 2015, 48: 1285–1290.
- [35] DUCHESNE J, FOURNIER B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate[J]. *Am J Civ Eng Archit*, 2013, 7(8): 922.
- [36] 殷素红, 曾绍洪, 曹文湘, 等. 云浮硫铁矿尾矿特性及其用作辅助性胶凝材料的性能分析[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(08): 2800–2809.
- YIN Suhong, ZENG Shaohong, CAO Wenxiang. *Bull Chin Ceram Soc*, 2022, 41(08): 2800–2809.
- [37] KLEIV R A. A flotation-based approach to the quantification of pyrrhotite in concrete aggregates[J]. *Results Eng*, 2021, 11: 100243.
- [38] ZHONG R, AI X, YAO Y, et al. Effects of the expansion mechanisms on the pyrrhotite-induced deterioration of concrete foundations[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 20: e02830.
- [39] MARCELINO A P, CALIXTO J M, GUMIERI A G, et al. A feasible evaluation protocol to determine the most reactive sulfide-bearing aggregate for use in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 242: 118031.
- [40] GUIRGUIS B, SHEHATA M H. A new screening test to evaluate the presence of oxidizable sulphide minerals in coarse aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 154: 1096–1104.
- [41] RODRIGUES A, DUCHESNE J, FOURNIER B, et al. Evaluation Protocol for Concrete Aggregates Containing Iron Sulfide Minerals[J]. *ACI Mater J*, 2016, 113(3): 349–359.
- [42] CHINCHÓN-PAYÁ S, AGUADO A, CHINCHÓN S. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions[J]. *Eng Geol*, 2012, 127: 75–80.
- [43] RODRIGUES A, DUCHESNE J, FOURNIER B. Quantitative assessment of the oxidation potential of sulfide-bearing aggregates in concrete using an oxygen consumption test[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 67: 93–100.
- [44] RAMOS V, RODRIGUES A, FOURNIER B, et al. Development of a quick screening staining test for detecting the oxidation potential of iron sulfide-bearing aggregates for use in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 81: 49–58.
- [45] SAENGSOY W, YONGCHAITRAKUL L, SINLAPASERTSAKULWONG P, et al. Identification of iron sulfide minerals in aggregates by accelerated mortar bar test[M]/YOKOTA H, FRANGOPOL D M ed. *Bridge Maintenance, Safety, Management, Life-Cycle Sustainability and Innovations*. 1st ed. London: CRC Press, 2021: 568–568.
- [46] LU J, WANG J, GUAN Q, et al. Assessment of the engineering properties of concrete prepared with aggregates developed from waste basalt mud[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024: e03509.
- [47] MOUM J, ROSENQVIST I T. Sulfate attack on concrete in the Oslo region[C]//*Journal Proceedings*, 1959, 56(9): 257–264.
- [48] MOULTON L K, KENT J. Evaluation of expansive shales below the Wheeling Hospital, wheeling, w. va[R]. Morgantown: Triad Engineering Consultants, Inc., 1982.
- [49] BÉRUBÉ M A, LOCAT J, GÉLINAS P, et al. Heaving of black shale in Québec City[J]. *Can J Earth Sci*, 1986, 23: 1774–1781.
- [50] HAWKINS A B, PINCHES G M. Cause and significance of heave at Llandough Hospital, Cardiff—a case history of ground floor heave due to gypsum growth[J]. *Q J Eng Geol Hydrogeol* 1987, 20(1): 41–57.
- [51] OBERHOLSTER R, KRÜGER J. Investigation of alkali-reactive, sulphide-bearing and by-product aggregates[J]. *Bull Eng Geol Environ*, 1980, 22: 273–77.
- [52] SHAYAN A. Deterioration of a concrete surface due to the oxidation of pyrite contained in pyritic aggregates[J]. *Cem Concr Res*, 1988, 18(5): 723–730.
- [53] LUGG A, PROBERT D. ‘Mundic’-type problems: a building material catastrophe[J]. *Constr Build Mater*, 1996, 10(6): 467–474.
- [54] AYORA IBÁÑEZ C, CHINCHÓN YEPES S, AGUADO DE CEA A, et al. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: Thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain[J]. *Cem Concr Res*. 1998, 28(4): 591–603.
- [55] ARAUJO G S, CHINCHÓN S, AGUADO A. Evaluation of the behavior of concrete gravity dams suffering from internal sulfate attack[J]. *Rev. Ibracon Estrut. Mater*, 2008, 1: 84–112.
- [56] WILLE K, ZHONG R. Investigating the Deterioration of Basement

- Walls Made of Concrete in CT[M]. Connecticut: Department of Civil and Environmental Engineering, Advanced Cementitious Materials and Composites Laboratory, 2016.
- [57] HAR N, LĂZĂREAN A, ILIESCU M, et al. Degradation processes of iron-sulfides and calcite containing aggregates from asphaltic mixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 212: 745–754.
- [58] LEEMANN A, LOTHEBACH B, MÜNCH B, et al. The “mica crisis” in Donegal, Ireland—A case of internal sulfate attack?[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107149.
- [59] OLIVEIRA I, CAVALARO S H P, AGUADO A. Evolution of pyrrhotite oxidation in aggregates for concrete[J]. *Mater Constr*, 2014, 64(316): e038.
- [60] 宋笑. 谈砂说石话质量[C]//第十届全国砂石骨料行业科技大会. 中国广州韶关, 2023: 50–64.
- SONG Xiao. The quality of chatter about sand and stone[C]//China Sandstone Association. Proceedings of the 10th National Aggregate Industry Science and Technology Conference. , China, Guangzhou, Shaoguan, China, 2023: 50–64.
- [61] 马向贤, 郑国东, 梁收运, 等. 黄铁矿风化作用及其工程地质意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, 30(6): 1132–1138.
- MA Xiangxian, ZHENG Guodong, LIANG Shengyun, et al. *J Miner Petrol*, 2011, 30(6): 1132–1138.
- [62] PENNER E, EDEN W J, GRATAN-BELLEW P E. Expansion of pyritic shales[J]. *Can Build Dig*, 1972, 152: 1–4.
- [63] BELZILE N, CHEN Y W, CAI M F, et al. A review on pyrrhotite oxidation[J]. *J Geochem Explor*, 2004, 84(2): 65–76.
- [64] NORDSTROM D K. Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters[J]. *Int Geol Rev*, 2000, 42(6): 499–515.
- [65] ALPERS C N, BLOWES DW. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*[M]. Washington: ACS Publications, 1993.
- [66] HAMMARSTROM J M, SEAL II R R, MEIER A L, et al. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments[J]. *Chem Geol*, 2005, 215(1–4): 407–431.
- [67] TAGNIT HAMOU A, SARIC CORIC M, RIVARD P. Internal deterioration of concrete by the oxidation of pyrrhotitic aggregates[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(1): 99–107.
- [68] DOBROVOLSKI M E G, MUNHOZ G S, PEREIRA E, et al. Effect of crystalline admixture and polypropylene microfiber on the internal sulfate attack in Portland cement composites due to pyrite oxidation[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 308: 125018.
- [69] CHINCHÓN J S, AYORA C, AGUADO A, et al. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(6): 1264–1272.
- [70] SCHMIDT T, LEEMANN A, GALLUCCI E, et al. Physical and microstructural aspects of iron sulfide degradation in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 263–269.
- [71] MOSES C O, NORDSTROM D K, HERMAN JS, et al. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(6): 1561–1571.
- [72] DIVET L, DAVY J. Étude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton (Pyrite oxidation risks in the basic medium of concrete)[J]. *Bull Liaison Lab Ponts Chaussees*, 1996, 7: 97–107.
- [73] ZHONG R, WILLE K. Deterioration of residential concrete foundations: The role of pyrrhotite-bearing aggregate[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 94: 53–61.
- [74] CZEREWKO M A, CRIPPS J C, REID M, et al. Sulfur species in geological materials sources and quantification[J]. *Cem Concr Compos*, 2003, 25(7): 657–671.
- [75] HAN X, PANG C, GAO R, et al. Iron sulfide-related internal sulfate attack: microstructure and mechanism[J]. *Mag Concr Res*, 2018, 70(8): 379–389.
- [76] TSUI N, FLATT R J, SCHERER G W. Crystallization damage by sodium sulfate[J]. *J Cult Heritage*, 2003, 4(2): 109–115.
- [77] 谢红战. 沙漠戈壁地区水泥稳定碎石基层沥青路面拱胀机理分析及处治建议[J]. *公路工程*, 2019, 44(05): 180–187.
- XIE Hongzhan. *Highw Eng*, 2019, 44(05): 180–187.
- [78] GAURI K L, CHOWDHURY A N, KULSHRESHTHA N P, et al. Geologic features and durability of limestones at the Sphinx[J]. *Environ Geol Water Sci*, 1990, 16: 57–62.
- [79] LI K. *Durability Design of Concrete Structures: Phenomena, Modeling, and Practice*[M]. Singapore: John Wiley & Sons, 2016.
- [80] 任鹏程, 郑和平, 金祖权, 等. 地热环境下 AFt 和 AFm 的转化机制[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(05): 1551–1560.
- REN Pengcheng, ZHENG Heping, JIN Zuquan, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2019, 42(05): 1551–1560.
- [81] JANA D. Concrete deterioration from pyrite staining, sewer gases, and chimney flue gases—case studies showing microstructural similarities[C]// *Proceedings of the 30th Conference on Cement Microscopy*. Nevada, America, 2008: 1–23.
- [82] JANA D. DEF and ASR in concrete — a systematic approach from petrography[C]// *Proceedings of the 30th Conference on Cement Microscopy*. Nevada, America, 2008: 203–2194.
- [83] RODRIGUEZ N C, DOEHNE E. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern[J]. *Earth Surf Processes Landforms*, 1999, 24(3): 191–209.
- [84] DIVET L. Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats Synthèse bibliographique (Sulfatic activity in concrete following oxidation of pyrites contained in aggregates)[J]. *Bull Lab Ponts Chaussees*, 1996: 45–63.
- [85] HOUST Y F, WITTMANN F H. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(12): 1923–1930.
- [86] CASANOVA I, AGULLÓ L, AGUADO A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation—I. Reaction system and rate model[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(7): 993–998.
- [87] PEREIRA E, PORTELLA K F, BRAGANÇA M O G P, et al. Pyrite oxidation and its effects on Portland cement mortars subject to internal sulfates attack (ISA)[J]. *Matéria*, 2016, 21: 342–354.
- [88] JANZEN M P, NICHOLSON R V, SCHARER J M. Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(9): 1511–1522.
- [89] Comité Technique québécois. D'étude des problèmes de gonflement associés À la pyrite (Study of swelling problems associated with pyrite)[R]. *Protocole CTQ-M200 V2.0*. Quebec: CTQ, 2001.
- [90] BENARCHID Y, TAHA Y, ARGANE R, et al. Concrete containing low-sulphide waste rocks as fine and coarse aggregates: Preliminary assessment of materials[J]. *J Cleaner Prod*, 2019, 221: 419–429.
- [91] 陈向娟, 封孝信, 赵子远, 等. 硫铁矿在混凝土中的物相变化研究[J]. *华北理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(03): 68–75.
- CHEN Xiangjuan, FENG Xiaoxin, ZHAO Ziyuan, et al. *J North Chin Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2019, 41(03): 68–75.
- [92] MARCELINO A P, CALIXTO J M, GUMIERI A, et al. Long-term

- behavior of mortars produced with sulfide-bearing aggregates[J]. *Matéria*, 2019, 24: e12518.
- [93] OLIVEIRA I, CAVALARO S H P, AGUADO A. New unreacted-core model to predict pyrrhotite oxidation in concrete dams[J]. *J Mater Civ Eng*, 2013, 25(3): 372–381.
- [94] CAPRARO A P B, MACIOSKI G, MEDEIROS M H F. Effect of aggregate contamination with pyrite on reinforcement corrosion in concrete[J]. *Eng Failure Anal*, 2021, 120: 105116.
- [95] 王赫, 赵斌. 石子岩性不良造成混凝土事故的分析与防治[J]. *建筑技术*, 2003, (04): 284–287.
- Wang He, Zhao Bin. Arch Technol, 2003, (04): 284–287.
- [96] CSA. CSA A23.1:24/CSA A23.2:24 Concrete Materials and Methods of Concrete Construction/Test Methods and Standard Practices for Concrete[S]. Canada: CSA Group, 2024.
- [97] NSAI. I.S. 398-1-2017 Reactive Pyrite in Sub-floor Hardcore Material - Part 1: Testing and Categorization Protocol[S]. Ireland: NSAI, 2017.

Application Risk and Research Progress of Iron Sulfide-Bearing Aggregates in Concrete Engineering

LU Jue^{1,2,3}, LENG Faquang^{1,2,3}, HUANG Zhengyu⁴, WANG Jing^{1,2,3}, XIA Jingliang^{1,2,3}, CHEN Zhifang^{1,2,3}

(1. China Academy of Building Research, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Building Safety and Environment, Beijing 100013, China; 3. National Research Center of Construction Engineering Technology, Beijing 100013, China; 4. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

Pyrite and pyrrhotite, along with other iron sulfides, are widely present in the Earth's crust. These sulfides undergo oxidation when exposed to oxygen and moisture. The oxidized products of iron absorb water and expand, and the oxidation process also releases sulfuric acid., which in turn leads to cracking and damage in concrete. When such materials are used as aggregates in concrete engineering, iron sulfide oxidation and internal sulfate corrosion may occur, resulting in expansion and corrosion, resulting in concrete failure. As the recycling of solid waste progresses, materials containing sulfides, such as iron tailings, are increasingly used as concrete aggregates, making the study of their deterioration mechanisms and preventive measures particularly important. Western countries have reached preliminary conclusions on the deterioration mechanisms through extensive attention and research on such damages, while proposing preventive and control measures at the standard level. In contrast, related engineering damages emerged later in China, with relatively lagging mechanism studies and standard specifications.

The research in this field originated from the discovery and exploration of pyrite oxidation phenomena in engineering, with the earliest reports of such damage coming from Europe and North America. Literature analysis reveals that Switzerland, Germany, Norway, and the United States have made highly influential contributions to this field, while scholars from Canada, the United States, and the United Kingdom have published extensively. Since 2018, Chinese researchers have also begun investigating the oxidation-induced deterioration of iron sulfides in concrete. The characteristics of iron sulfides, physical properties of aggregates, and environmental conditions make the reaction process of iron sulfide-containing aggregates in concrete complex and variable, urgently requiring in-depth research. Current understanding of iron sulfide-bearing aggregates is still evolving, and the establishment of standards continues to develop based on research, practical experience, and industry feedback, making it still impossible to uniformly establish threshold levels for pyrite or pyrrhotite. Canada and Ireland have developed evaluation methods for assessing the reactivity of iron sulfide-bearing aggregates in concrete. By reviewing domestic and international advancements in engineering experience, research on corrosion mechanisms, standards, specifications, and evaluation methods, this paper discusses the key issues in the current application of iron sulfide-bearing aggregates in concrete and provides perspectives for future research and development.

Summary and prospects During the resource utilization of solid waste, the neglect of scientific analysis on the composition of iron sulfide-containing aggregates and their reactivity in concrete has led to severe concrete deterioration caused by such aggregates. Through investigating the research progress, the following conclusions are drawn: 1) Concrete failures induced by iron sulfide-containing aggregates have occurred extensively worldwide. Initially, this failure mode was identified as oxidation-induced expansion in geological engineering and foundation backfills. With increasing building service life and recent growth in tailing aggregate usage, European and American countries have widely reported adverse effects of such damage. Although relevant reports emerged later in China, the problems have rapidly manifested due to shorter latency periods. 2) The research of degradation mechanisms of iron sulfide-bearing aggregates in concrete has shifted from initial attention to single factors like pyrite and sulfate attack to comprehensive impacts on concrete performance. Comparatively, studies on pyrrhotite-bearing aggregates remain scarce. The degradation process caused by iron sulfides includes water-absorbing expansion of iron oxidation products, erosion from released sulfate during oxidation, and steel corrosion. 3) Significant variations exist in the reactivity of different iron sulfide-containing aggregates within concrete, leading to inconsistent sulfur content limits in regional standards across countries. Current preliminary identification methods for such aggregates include visual inspection, petrographic analysis, elemental testing, and indirect evaluation approaches. However, laboratory comprehensive assessments remain essential for accurately evaluating their suitability in concrete applications.

The existing research are conducted in the related fields. However, due to the extensive and complex nature of iron sulfides destruction, the field still faces other challenges.:1) Concrete engineering failures caused by iron sulfide-bearing aggregates have already occurred in China. It is crucial to enhance attention to such issues, promptly develop effective prevention and treatment measures, and minimize losses. Concurrently, technical training for Chinese engineers should be strengthened to improve awareness of iron sulfide-bearing aggregates, effectively preventing their misuse while ensuring rational resource utilization of other iron tailing aggregates.2) Current research on iron sulfide deterioration mechanisms in concrete mainly focuses on pyrite. However, pyrrhotite in aggregates exhibits higher reactivity, causing faster and more significant engineering damage. Therefore, urgent research is needed on the deterioration mechanisms of pyrrhotite-bearing aggregates in concrete. 3) Different iron sulfide-bearing aggregates exhibit distinct reaction characteristics, showing varied deterioration manifestations, development speeds, and impact ranges in concrete. Thus, sulfur content limits should be established according to different iron sulfide types based on China's actual aggregate characteristics, while accelerating the development of comprehensive evaluation methods adapted to domestic engineering conditions to propose effective preventive measures in standards.

Keywords iron sulfide-bearing aggregates; concrete; engineering damage; deterioration mechanism; limit requirements; evaluation method