

黄铁矿风化作用及其工程地质意义

马向贤¹, 郑国东¹, 梁收运^{1,2}, 魏丽娟², 梁明亮¹

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所 油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学 西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 黄铁矿是自然界分布非常广泛而又极度不均匀的金属硫化物矿物, 随着环境条件的变化而容易发生风化作用, 人类活动也会加速黄铁矿的风化, 从而降低岩体强度并导致很多工程地质问题。在地质环境中的钙离子与硫酸根结合生成石膏等次生风化矿物的过程中, 当黄铁矿中的硫转化生成等摩尔数的石膏时, 矿物体积将增加5倍以上。由于黄铁矿分布的极端不均匀性, 导致工程建筑的膨胀破坏。另外, 黄铁矿被氧化分解也可以形成易溶于水的黄钾铁矾等次生矿物, 这些矿物进一步溶蚀后常在岩体中留下空洞, 促使地下流体通道的形成与改造, 加大了对工程的破坏程度。尽管黄铁矿风化的工程地质学意义已经受到一些重视, 但是, 充分利用地球化学原理解释黄铁矿风化过程所导致的工程地质问题仍然需要进行深入研究和系统总结。

关键词: 黄铁矿; 风化作用; 工程地质; 防治; 评述

中图分类号: P578.2⁺92; P642

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1132-07

Weathering of pyrite and its engineering geological significance

MA Xiang-xian¹, ZHENG Guo-dong¹, LIANG Shou-yun^{1,2}, WEI Li-juan² and LIANG Ming-liang¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory of Mechanics on Disaster and Environment in Western China, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Pyrite is one kind of metal sulfide minerals distributed very widely and in non-uniform form in nature. Once the environmental conditions are changed, pyrite is very prone to be oxidized. Furthermore, human activities would accelerate oxidation of pyrite, reduce the strength of rocks, and trigger a lot of engineering geological problems. If the metal ions such as calcium are present in the geological environment, it is very easy for them to combine with sulfate and form gypsum. When the sulfur in pyrite generates the same moles of gypsum, the mineral volume would increase by more than 5 times in this process, and this would cause damage to the construction project due to non-uniform distribution. Pyrite oxidation and decomposition form water-soluble minerals such as jarosite with the continuous reaction. These weathering minerals are dissolved and often form small cavities, resulting in the formation and transformation of the underground fluid and increasing damages to projects. Despite the fact that the damage of pyrite weathering to projects has aroused some attention, further studies are needed to investigate and interpret geological problems caused by weathering of pyrite on the basis of geochemical theories.

Key words: pyrite; weathering; engineering geology; prevention; review

黄铁矿是自然界分布极其广泛的金属硫化物矿物,几乎所有类型的岩石中都或多或少地存在各种各样的黄铁矿,从碱性、中性和酸性侵入岩到各种类型的火山岩,从黑色泥岩、泥灰岩到现代海洋沉积物,从千枚岩到煤矸石,其中都可以发现形态各异、千姿百态的黄铁矿。黄铁矿不仅是一种矿产资源,也是重要的找矿标志,特别是对于多金属硫化物矿床而言,例如金、银、铜、铅、锌、镍等矿产的寻找和探查过程中,黄铁矿的存在与否得到普遍重视(Wilkin and Barnes, 1997; 卢龙等, 2001)。同时,黄铁矿也是沉积环境判识的良好指标,是典型还原性沉积环境的代表矿物(Berner, 1985)。根据形成环境,黄铁矿大致可以划分为岩浆(高温)成因型和沉积(低温)成因型两大类(Allen *et al.*, 1992; 叶荣等, 2005)。在近代工业革命早期,黄铁矿曾经被用作制造硫酸的原料,应用于冶金和医疗等领域。随着人类的相关工程活动,包括矿产资源的开采利用、涵洞管线的修筑、铁路公路等交通网络的发展、水利水电设施和城市建设等,黄铁矿风化所导致的地质工程问题目前已经引起科学界的高度关注。黄铁矿氧化过程中的铁硫元素释放及其地球化学赋存状态的变化所导致的一系列对工程建筑的酸性腐蚀和非均匀性膨胀破坏等,严重影响了人类生命财产的安全,特别是在赋存环境发生明显变化的情况下,黄铁矿的氧化和腐蚀速度成倍增加,因而对工程的破坏程度也更加严重(Steward *et al.*, 1983; Cripps and Edwards, 1997; 汪海涛等, 2007)。虽然在这方面已经开展了很多富有成效的科学研究,但是仍然存在一些值得探索和研究的重要问题,例如黄铁矿风化过程的细节和影响因素,黄铁矿原位精细场测试和黄铁矿风化防治措施等,特别是应用有效的地球化学手段对这些问题进行机理研究还比较欠缺,因此很有必要对前人研究成果进行总结,展望面临的新问题和新挑战。

1 黄铁矿的组成和结构

黄铁矿是各种地质体中最为常见的一种金属硫化物矿物,在地质体中常呈现多种多样的结晶形态。结晶黄铁矿的表面一般呈铜黄色、黄褐色、褐色等,具有强金属光泽,弱导电性,硬度 3.50~4.50,相对密度为 4.60~4.70。岩石中的黄铁矿大多呈块状集合体出现,有的发育成立方体单晶。利用扫描电镜

和光学显微镜对沉积型黄铁矿晶体进行观察发现,其晶形有草莓状、粒状、针状以及树枝状等(林禾杰等, 1983)。在自然界,黄铁矿常以自形晶形态出现,最常见的晶形主要有{100}立方体、{210}五角十二面体、{111}八面体单形及它们相互间形成的聚合体(Vaughan and Craig, 1978; 徐国风等, 1980; McKay and Longstaffe, 2003)。

黄铁矿的化学分子式为 FeS_2 , 晶体结构是 NaCl 型结构的衍生,与方铅矿相似,即哑铃状对硫离子 $[\text{S}_2]^{2-}$ 代替方铅矿结构中简单硫离子的位置, Fe^{2+} 代替 Pb^{2+} 的位置。其中 Fe 和 S 的距离为 2.26 \AA , 比理论值 2.62 \AA (Fe^{2+} 和 S^{2-} 的半径之和)短得多,说明在黄铁矿构造中 Fe—S 键基本上是共价键(Bragg, 1913; 王濮等, 1982)。铁原子和硫原子界面常形成极性表面。极性表面很不稳定,具有很强的表面活性,一般通过表面聚合,或通过拉开表面占位态与非占位态的间隙,形成孤立表面达到稳定。然而在大多数自然过程中,矿物表面是通过与介质中离子或分子反应形成孤立表面以达到稳定的(吴大清等, 2000),如黄铁矿容易与介质中钙离子等发生反应形成石膏等达到稳定,但在这一过程中矿物体积会发生明显的膨胀(>5 倍)(Cripps and Edwards, 1997)。当自然界中分布广泛而不均匀的黄铁矿与钙离子结合形成石膏时,由于反应物(黄铁矿)与生成产物(石膏)之间的体积膨胀,就会导致大范围的不均匀凸起,产生很多工程地质问题。

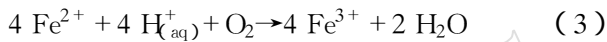
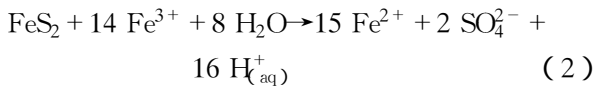
2 风化过程与工程地质意义

黄铁矿的风化过程主要表现为黄铁矿-水-氧体系的相互作用,在这一相互作用过程中黄铁矿逐渐被氧化。黄铁矿的氧化作用大致可以分为两大类:一类是在含氧(游离氧)大气中黄铁矿表面发生氧化,形成赤铁矿或者磁铁矿;另一类是在黄铁矿内部的情性环境中,矿物自身发生热裂解形成磁黄铁矿。地表和近地表环境中黄铁矿的风化主要是矿物表面的氧化作用所致(Doyle and Mirza, 1996; Riley and Daniel, 2009),所以本文重点探讨黄铁矿表面的氧化作用。

黄铁矿表面的氧化一般可分为 3 个阶段:初始反应阶段、近中性介质条件下的反应阶段、酸性介质条件下的反应阶段(Nordstrom, 2000; 吴大清等, 2000; 卢龙等, 2001)。初始阶段黄铁矿中 Fe^{2+} 首先

从晶格扩散到晶体表面与氧发生反应生成 FeOOH ：
 $4\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 + 15\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOOH} + 8\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)
 然后含氧水或氧气穿过 FeOOH 层与 S_2^{2-} 或 S^{2-} 反应形成 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} 。

在近中性条件下,由于 Fe^{3+} 的溶解性降低(当 $\text{pH} > 4$ 时, Fe^{3+} 的溶解性急剧下降)(Goldhaber, 1983; Janzen *et al.*, 2000), 溶氧水的氧化作用将占主导地位。在此条件下,由于溶氧水有限, Fe^{3+} 与黄铁矿的反应不能持续进行, Fe^{3+} 被优先吸附在黄铁矿表面, 吸附的 Fe^{2+} 与溶解氧之间发生电荷传递, Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 从黄铁矿表面获得电荷而被还原成 Fe^{2+} , 所以黄铁矿表面吸附 Fe 的氧化还原构成了黄铁矿的基本氧化机理(Moses *et al.*, 1987; Moses and Herman, 1991)。



在酸性介质条件下,溶氧水与黄铁矿反应十分缓慢,但是 Fe^{3+} 在酸性条件下的溶解性较强,成为主要的氧化剂。 Fe^{3+} 与黄铁矿之间的反应机理为阴-阳极电化学反应,阳极发生黄铁矿的氧化反应,阴极

发生 Fe^{3+} 的还原反应(Goldhaber, 1983; Wiersma and Rimstidt, 1984; Holmes and Crundwell, 2000)。这一步也是黄铁矿发生氧化最重要和显著的反应形式和过程。该过程将导致水体不断酸化(pH 值可以达到 2),不论是工程建筑,还是像岩溶地貌类的地质景观,都会因此受到严重破坏(Nordstrom, 2000; 张伟等, 2010)。

另外,赋存环境不同,黄铁矿的氧化过程和结果也会不同。潮湿饱和的环境中,黄铁矿将被氧化形成硫酸和高价硫酸盐,呈溶解状态,容易随流水迁移;潮湿不饱和的环境条件下,黄铁矿氧化释放的 SO_4^{2-} 容易与环境中的 Ca^{2+} 结合,形成石膏,并伴随矿物体积的膨胀。而干燥环境一般不利于黄铁矿的氧化。

总体来讲,黄铁矿氧化反应速度的影响因素主要包括环境水的溶氧度(溶解氧浓度)、温度(T)、酸碱度(pH 值)、氧化还原电位(E_h)、细菌等微生物、生成气体压力和颗粒大小等等(Pridmore and Shuey, 1976; Jiang *et al.*, 2000; Abraitis *et al.*, 2004; Hu *et al.*, 2005; Hong and Fegley, 2010)。不同的地质地理背景条件下,黄铁矿的氧化过程和产物也将不同(表 1)。

表 1 不同条件下黄铁矿的氧化过程和产物

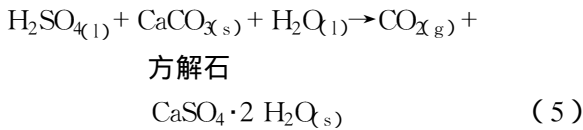
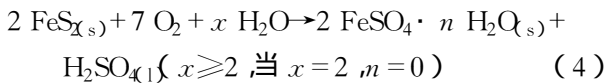
Table 1 Oxidation process and products of pyrite under different conditions

含氧量	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	细菌	残留氧化物	反应方程式	文献
富氧	<1173~1273			Fe_2O_3	$2\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 5.5\text{O}_{\text{X(g)}} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{\text{X(s)}} + 4\text{SO}_{\text{X(g)}}$	Hu <i>et al.</i> , 2005
贫氧	>1173~1273			Fe_3O_4	$3\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 8\text{O}_{\text{X(g)}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{\text{X(s)}} + 6\text{SO}_{\text{X(g)}}$	Hu <i>et al.</i> , 2005
贫氧	<873~923			FeSO_4	$\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 3\text{O}_{\text{X(g)}} \rightarrow \text{FeSO}_{\text{X(s)}} + \text{SO}_{\text{X(g)}}$	Hu <i>et al.</i> , 2005
富氧	<873~923			$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$2\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 7\text{O}_{\text{X(g)}} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{\text{X(s)}} + \text{SO}_{\text{X(g)}}$	Hu <i>et al.</i> , 2005
		<4.0		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$2\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 7\text{O}_{\text{X(g)}} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{\text{X(s)}} + \text{SO}_{\text{X(g)}}$	Jiang <i>et al.</i> , 2000; Hu <i>et al.</i> , 2005
		>4.0		FeSO_4	$\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 3\text{O}_{\text{X(g)}} \rightarrow \text{FeSO}_{\text{X(s)}} + \text{SO}_{\text{X(g)}}$	Jiang <i>et al.</i> , 2000; Hu <i>et al.</i> , 2005
			氧化铁细菌	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$2\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+_{\text{aq}}$	Quispel <i>et al.</i> , 1952; Coleman <i>et al.</i> , 1993
			还原铁细菌	FeSO_4	$2\text{FeS}_{\text{X(s)}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+_{\text{aq}}$	Quispel <i>et al.</i> , 1952; Coleman <i>et al.</i> , 1993

综上所述,黄铁矿风化的工程地质意义不仅是其氧化物硫酸对工程产生酸性腐蚀,更重要的是黄铁矿中 S_2^{2-} 被氧化后的 SO_4^{2-} 与地质体中的 Ca^{2+} (如方解石)或/和建筑材料(如水泥混凝土)中的 Ca^{2+} 等结合,形成石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)时,黄铁矿的硫转化成等摩尔数的石膏,其矿物体积将会膨胀 5 倍以上,诱发岩石或混凝土的结构破坏,从而导致工程建筑损坏。更重要的是自然界中的黄铁矿分布往

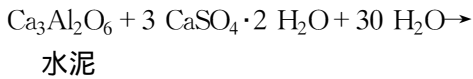
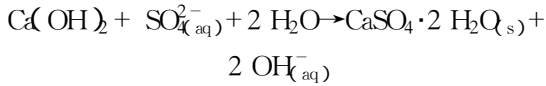
往极度不均匀,这种不均匀膨胀造成的地质工程破坏更严重。另一方面黄铁矿氧化形成的硫酸又与水泥和伊利石等粘土矿物中的硅钙离子等反应形成易溶于水的黄钾铁矾及叶绿矾、针绿矾、水绿矾、石棉石等,这一系列反应过程见(4)~(8)式(Czerewko *et al.*, 2003)。这些矿物结构上常形成小空洞,成为地下流体的通道,对边坡、隧道等工程的破坏更是雪上加霜。因此研究黄铁矿的风化作用和过程有着非常

重要的工程地质意义。

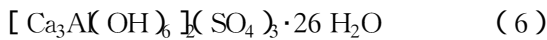


方解石

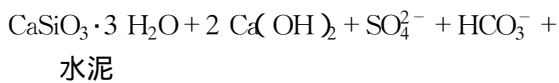
石膏



水泥



钙矾石



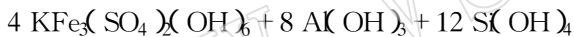
水泥



硅灰石膏



伊利石



黄钾铁矾



3 工程地质灾害

黄铁矿引发的工程地质问题非常多,这和黄铁矿在自然界广泛分布是分不开的。人类工程活动对自然的不断改造,也诱发了黄铁矿赋存环境的改变,明显加快了黄铁矿的风化进程。黄铁矿引发的工程地质灾害主要包括地面凸起导致的房屋、厂房破坏以及溃坝、涵洞壁顶凸起、边坡崩塌、矿山安全和滑坡等。

3.1 地面凸起

由于硫酸盐还原菌具群居性,由此生成的沉积型黄铁矿在自然界中分布也很不均匀,因此沉积型黄铁矿在风化过程中发生的体积膨胀(黄铁矿中的硫转化成同摩尔石膏中的硫时,其体积膨胀5倍以上)会引起地面不均匀凸起和沉降,从而导致路面破坏,房屋、厂房等变形乃至坍塌。如Floyd等通过对英国蓝色石灰岩地区高速公路路面破坏情况的调查和研究发现,主要因为公路开挖建设,黄铁矿被暴露

或者被混合到杂填土中铺垫到路基中,黄铁矿被加速氧化形成石膏的同时体积发生膨胀,使地面凸起,阻碍交通(Crammond, 2002; Floyd *et al.*, 2003)。黄铁矿导致矿区房屋、厂房等变形破坏的事例非常多,此处不再赘述。

3.2 坝体稳定和溃坝

1998年,西班牙塞维利亚Aznaicóllar尾矿坝的突然溃坝事件引起科学界和工程界的高度关注,事后开展的一系列调查研究发现,是大坝地基处黄铁矿风化后形成石膏,体积大幅度膨胀,导致岩体破碎,使原有的孔隙变大,逐渐发展为裂隙,致使大坝结构渐被破坏,最后发生溃坝(Sassoon, 1998; Antonio *et al.*, 2009)。另一方面,大坝主体材料为混凝土,黄铁矿风化后形成的石膏和混凝土中的硅酸盐水泥($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)发生反应,生成硅灰石膏 $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6]_x[\text{CO}_3]_y[\text{SO}_4]_z \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$,从而导致水泥的粘聚力失效,混凝土中的粗骨料散体,更容易发生管涌和流土,从而使坝体强度大幅度下降,最终出现溃坝(Hu *et al.*, 2006)。

3.3 隧道、涵洞壁顶凸起

黄铁矿风化后膨胀常使隧道和涵洞等壁顶发生凸起,导致衬砌等发生破坏。当隧道、涵洞等围岩中含有黄铁矿时,隧道和涵洞的开挖将黄铁矿暴露在空气中被氧化,或者由于隧道施工把含有黄铁矿的岩石作为混凝土骨料,都会因为黄铁矿的氧化风化而使其发生膨胀,导致隧道和涵洞等壁顶发生凸起,衬砌等发生破坏,影响隧道等的稳定性和安全性。如黄铁矿风化导致中国铁路枝柳线上的罗依溪隧道和红砂溪隧道衬砌变形破坏(王鹰等, 2004)。另外黄铁矿风化形成的酸性流体对隧道的混凝土衬砌产生的腐蚀作用也降低了衬砌结构的耐久性,使得该区工程建成不到5年就发生明显的洞顶中央掉块现象,衬砌腐蚀深度达到20 cm,衬砌结构大部分遭受破坏(马建秦等, 2003)。

3.4 边坡崩塌

黄铁矿对边坡稳定性的影响表现在黄铁矿氧化分解后通常形成易溶于水的黄钾铁矾及绿帘石、绿泥石、石棉等次生矿物,这些矿物溶蚀后在结构上形成小空洞甚至架空,同时由于热成因黄铁矿脉多为顺构造软弱层面热液侵入结晶形成,带内物质松软破碎,局部经过长期的水流作用后,次生矿物被冲走形成规模较大的裂缝,从而可能形成集中渗漏通道,造成边坡不稳定,导致灾害的发生(Vahid and Ray-

mond, 2008)。如英国硅灰石膏专家组通过对英国 Exter 地区的黑色岩层中黄铁矿的研究,发现黄铁矿风化形成含硫酸根的酸性地下水使岩层的胶结物发生溶解,促使岩石的孔隙度和透水性能增高,同时形成矾类矿物,如黄钾铁矾 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$,使地下水通道更为畅通,水-岩相互作用更加强烈,岩层更加破碎,造成边坡岩体的抗剪强度显著降低而导致边坡失稳(Thaumasite Expert Group, 1999)。在中国湖南西部的古丈县,也发现一些类似的边坡失稳现象。

3.5 矿山安全

黄铁矿造成的矿山安全隐患很常见,主要包括巷道安全和矿区边坡稳定性降低。在含黄铁矿的矿区,一般巷道内岩体都含有一些黄铁矿,矿区开挖导致黄铁矿暴露在空气中,而巷道内一般情况下都比较潮湿,很容易引起黄铁矿的氧化,从而导致岩体凸起、破碎,给矿区安全带来很大的威胁;同时,黄铁矿氧化产生的酸性流体沿岩体的破坏面会流到巷道一般为钢铁或混凝土等材料制成的支护结构上,从而对支护结构产生酸性腐蚀,影响巷道的安全(Crammond, 1985, 2002)。在中国安徽铜陵硫铜矿场此类现象比较常见。黄铁矿风化导致矿区边坡失稳的例子也很常见,其破坏机理和边坡崩塌基本一致,此处不再阐述。

3.6 滑坡

除了破坏边坡的稳定性外,黄铁矿的风化作用还会加速滑带内次生粘土矿物的生成,降低滑动面力学性质,导致滑坡灾害的发生,如日本很多滑坡灾害的发生就是由于黑色岩层风化壳内的黄铁矿风化所致(Chigira and Sone, 2001)。酸性腐蚀导致基岩力学性质下降,黄铁矿风化形成的黄钾铁矾等成为地下水的良好通道,也将导致滑坡的活动。另一方面,滑带内次生黄铁矿是良好的地球化学环境指标剂,郑国东等研究了日本富山县中田浦滑坡滑带内的黄铁矿,其剖面中产出以立方体为主要晶形的微小黄铁矿颗粒,它们多沿滑带土中的细裂缝分布。黄铁矿的产出状况、晶体形态以及滑带土的岩矿、地球化学特征均显示这些黄铁矿是滑带岩石粘土化作用过程的伴生产物,揭示滑带内为还原性条件(郑国东等 2006; Zheng *et al.*, 2010)。

除了以上所罗列的工程地质灾害外,黄铁矿氧化后产生的酸性流体对房屋、地下厂房、隧道衬砌及厂房器械设备等均会产生酸性腐蚀,影响建筑物的

耐久性(Hill *et al.*, 2003; French, 2005; Jorgensen *et al.*, 2009)。

4 防治措施

黄铁矿对地质工程的破坏作用一直是困扰科学家和工程师的技术难题,如何既能治理地质工程危害又能节省工程费用,这也是一个永无止境、不断优化的探索课题。根据黄铁矿的风化过程和工程实践经验,黄铁矿的治理方法大致包括以下几个方面:

(1)改善黄铁矿的赋存环境,减弱(阻止)黄铁矿的氧化反应速度。黄铁矿的氧化反应主要受含氧量、细菌、pH值、温度和氧化还原电位等条件的影响,因此:①可以尽量减少黄铁矿与空气的接触;②加入碱性物质提高pH值,使溶液呈中性乃至碱性;③尽量降低反应溶液的温度;④降低细菌的繁殖速度,细菌作为一种微生物,生存繁殖受很多因素的影响,如pH值、溶液浓度和氧化还原电位等。另外不同的菌类,繁殖速度的影响因素一般也不同,但整体来讲,保持赋存环境干燥可减少细菌的繁殖;⑤提高氧化还原电位,加长氧化过程,减缓腐蚀速度。此类治理方法近几年也有个别文章报道,例如将油酸钠溶液涂到黄铁矿的表面,形成一层氧化膜,就能明显阻止黄铁矿的氧化进程(Hong and Fegley, 2010)。

(2)加强针对性监测预防。从工程角度来讲,需重视前期勘察工作,全面调查分析论证,了解岩层中黄铁矿的分布规律。重大工程应开展黄铁矿的现场监测,与富含黄铁矿岩石接触的工程部位采用防渗材料和耐腐蚀材料,若发现相关工程问题应该及时治理和维修。

5 挑战和希望

黄铁矿在自然界分布的广泛性决定了它的危害性,黄铁矿几乎无处不在,必须引起科学界和工程界的高度重视。当然,这有赖于科学技术的进步和发展,以下几方面有望成为研究的新方向和新视野:

(1)理论方面,重视黄铁矿的地球化学机理研究,特别是水-岩相互作用。含黄铁矿岩土体强度的变化本质上受物质组成和结构的控制,水-岩相互作用又是导致岩土体物质组分和结构改变的重要因素,因此研究水-岩相互作用对解释岩土体的强度变化至关重要。另一方面需要开展黄铁矿的原位性质

测试和研究。目前对黄铁矿的性质和风化机理的认识是基于室内实验抽象的理论模型的,离开黄铁矿实际的赋存环境导致基础理论并不能付诸于实践。对于黄铁矿的组成研究,应该重点解释所含微量元素的含量及其变化,了解黄铁矿的发育过程以及与周围环境的相互作用,从结构特征方面获取地质体活动状况,逐步了解和建立黄铁矿原位性质的演化机制。

(2) 实践方面,黄铁矿的工程处理一直没有很好的对策,大多数以避开黄铁矿和加强防腐材料性能为主,但效果欠佳有待开展多种技术的综合治理,特别是生物化学处理方法,通过先进的生物化学手段,改变黄铁矿的赋存环境,减弱乃至阻止黄铁矿的氧化反应。

总之,黄铁矿风化作用所导致的工程地质问题亟待科研和实践的相结合,逐步提出可靠可行的理念和防治措施,减少甚至杜绝黄铁矿带给人类的危害。

致谢 感谢中国科学院“百人计划”项目(2007年度择优支持)(2006060)的资助。

References

- Abraitis P K, Patrick R A D and Vaughan D J. 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: A review [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4): 41~59.
- Allen E T, Crenshaw J L and Johnston J. 1992. The mineral sulphides of iron; with crystallographic study by E. S. Larsen [J]. *American Journal of Science*, 33(4): 169~236.
- Antonio M, Álvarez V, Reinaldo S, et al. 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(1): 87~94.
- Berner R A. 1985. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 315(1): 25~38.
- Bragg W L. 1913. The reflection of X-rays by crystals [J]. *Royal Society of London*, 89(1): 476~478.
- Chigira M and Sone K. 1991. Chemical weathering mechanisms and their effects on engineering properties of soft sandstone and conglomerate cemented by zeolite in a mountainous area [J]. *Engineering Geology*, 30(2): 195~219.
- Coleman M L, Hedrick D B, Lovely D R, et al. 1993. Reduction of Fe (III) in sediments by sulphate reducing bacteria [J]. *Nature*, 361: 436~438.
- Crammond N J. 1985. Thauasite in failed cement mortars and renders from exposed brickwork [J]. *Cement Concrete Research*, 15(6): 1039~1050.
- Crammond N J. 2002. The occurrence of thauasite in modern construction—a review [J]. *Cement & Concrete Composites*, 24(3/4): 393~402.
- Cripps J C and Edwards R L. 1997. Some geotechnical problems associated with pyrite bearing rocks [A]. Hawkins A B. *Proceedings of International Conference on the Implications of Ground Chemistry/Microbiology for Construction* [C]. Rotterdam: Balkema, 77~85.
- Czerewko M A, Cripps J C, Reid J M, et al. 2003. Sulfur species in geological materials—sources and quantification [J]. *Cement & Concrete Composites*, 25(7): 657~671.
- Doyle F M and Mirza A H. 1996. Electrochemical oxidation of pyrite samples with known composition and electrical properties [J]. *Electrochemical Proceedings*, 9(6): 203~214.
- Floyd M, Czerewko M A, Cripps J C, et al. 2003. Pyrite oxidation in Lower Lias Clay at concrete highway structures affected by thauasite, Gloucestershire, UK [J]. *Cement & Concrete Composites*, 25(8): 1015~1024.
- French W J. 2005. Presidential Address 2003: Why concrete cracks—geological factors in concrete failure [J]. *Proceedings of the Geologists' Association*, 116(2): 89~105.
- Goldhaber M B. 1983. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6~9 and 30 degrees [J]. *American Journal of Science*, 283(1): 193~217.
- Hill J, Byars E A, Sharp J H, et al. 2003. An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete [J]. *Cement & Concrete Composites*, 25(8): 997~1003.
- Holmes P R and Crundwell F K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 263~274.
- Hong Y and Fegley B. 2010. The kinetics and mechanism of pyrite thermal decomposition [J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 101(12): 1870~1881.
- Hu G L, Johansen K D, Wedel S, et al. 2005. Decomposition and oxidation of pyrite [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3): 295~314.
- Hu M Y, Long F M and Tang M S. 2006. The thauasite form of sulfate attack in concrete of Yongan Dam [J]. *Cement and Concrete Research*, 36(10): 2006~2008.
- Janzen M P, Nicholson R V and Scherer J M. 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for non-oxidative dissolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1511~1522.
- Jiang C L, Wang X H and Parekh B K. 2000. Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1-4): 305~318.
- Jorgensen C J, Jacobsen O S and Elberling B. 2009. Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment

- [J]. *Environmental Science and Technology*, 43(13): 4 851 ~ 4 857.
- Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, *et al.* 2001. The surface reaction of sulfide minerals and its application to the study of mine environment[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 387~394 (in Chinese with English abstract).
- Ma Jianqin and Chen Wanchun. 2003. Dominant factors influencing the erosion of anchor systems for underground structure in sulfide-bearing wall rocks[J]. *Journal of Engineering Geology*, 11(4): 378~394 (in Chinese with English abstract).
- McKay J L and Longstaffe F J. 2003. Sulphur isotope geochemistry of pyrite from the Upper Cretaceous Marshybank Formation, Western Interior Basin[J]. *Sedimentary Geology*, 157(3~4): 175~195.
- Moses C O and Herman J S. 1991. Pyrite oxidation at circum neutral pH [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2): 471~482.
- Moses C O, Nordstrom D K, Herman J S, *et al.* 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6): 1 561~1 571.
- Nordstrom K D. 2000. Advances in the hydrochemistry and microbiology of acid mine waters[J]. *International Geology Review*, 42(6): 499~515.
- Pridmore D F and Shuey R T. 1976. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite[J]. *American Mineralogist*, 61(3~4): 248~259.
- Quispel A, Harmsen G W and Otzen D. 1952. Contribution to the chemical and bacteriological oxidation of pyrite in soil[J]. *Plant and Soil*, 4(1): 43~55.
- Riley M and Daniel R S. 2009. Surface reactivity of pyrite and related sulfides[J]. *Surface Science Reports*, 64(1): 1~45.
- Sassoon M. 1998. Los frailes aftermath[J]. *Mining Environmental Management*, 6(4): 8~12.
- Thaumasite Expert Group. 1999. The Thaumasite form of Sulfate Attack: Risks, Diagnosis, Remedial Works and Guidance on New Construction[M]. London: Department of the Environment, Transport and the Regions.
- Vahid R O and Raymond N Y. 2008. Ettringite formation and behaviour in clayey soils[J]. *Applied Clay Science*, 42(1~2): 258~246.
- Vaughan D J and Craig J R. 1978. *Mineral Chemistry of Metal Sulfides* [M]. Cambridge: Cambridge University Press.
- Wang Haitao, Peng Liang and Cui Dong. 2007. Analysis of rules of distribution of pyrites at dam site and their impacts on dam[J]. *Water Resources Planning and Design*, 52(4): 40~41 (in Chinese with English abstract).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1982. *Systemic Mineralogy* [M]. Beijing: Geology Publishing House (in Chinese).
- Wang Ying, Wei Youyi and Luo Jian. 2004. Research on oxidization of pyrite tunnel host rock and its effect on durability of tunnel concrete lining[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(1): 39~42 (in Chinese with English abstract).
- Wiersma C L and Rimstidt J D. 1984. Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1): 85~92.
- Wilkin R T and Barnes H L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2): 323~339.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Wei Junfeng, *et al.* 2000. Surface function groups and surface reactions of minerals[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 35~37 (in Chinese with English abstract).
- Xu Guofeng and Shao Jieliang. 1980. The typomorphic peculiarities of pyrite and its valuable significance[J]. *Geological Review*, 26(6): 541~546 (in Chinese with English abstract).
- Ye Rong, Tu Guangzhi, Ma Jiasheng, *et al.* 2005. The surface micro-morphology of minerals in hydrothermal ore deposits and growth environments of crystal[J]. *Earth Science Frontiers*, 12(2): 240~246 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Liu Congqiang, Liu Taoze, *et al.* 2010. Sulfur species and isotopic compositions in limestone soils on slopes of karst regions[J]. *Geochimica*, 35(2): 201~210 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Guodong, Liang Shouyun, Lang Yuhua, *et al.* 2010. Pyrite in sliding mud: A potential indicator of landslide development[J]. *Journal of Earth Sciences*, 21(6): 954~960.
- Zheng Guodong, Xu Sheng, Lang Yuhua, *et al.* 2006. Pyrite in sliding mud of the Nakataura Landslide in Toyama Prefecture, Japan[J]. *Geochimica*, 35(2): 201~210 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 林禾杰, 陈丽华. 1983. 论自生显微球体黄铁矿扫描电子显微镜研究的意义[J]. *中国科学*, 13(1): 56~64.
- 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 2001. 硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境研究中的应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 387~394.
- 马建秦, 陈万春. 2003. 影响含硫化物的地下工程围岩中锚固体系侵蚀的主要因素研究[J]. *工程地质学报*, 11(4): 378~394.
- 汪海涛, 彭亮, 崔东. 2007. 某坝址黄铁矿的分布规律及其对大坝工程的影响分析[J]. *水利规划与设计*, 52(4): 40~41.
- 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝. 1982. *系统矿物学* [M]. 北京: 地质出版社.
- 王鹰, 魏有仪, 罗健. 2004. 隧道围岩中黄铁矿的氧化对隧道混凝土衬砌耐久性的影响研究[J]. *矿物岩石*, 24(1): 39~42.
- 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 2000. 矿物表面基团与表面作用[J]. *高校地质学报*, 6(2): 35~37.
- 徐国风, 邵洁涟. 1980. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *地质论评*, 26(6): 541~546.
- 叶荣, 涂光炽, 马喆生, 等. 2005. 热液矿床矿物微形貌与晶体生长环境研究[J]. *地学前缘*, 12(2): 240~246.
- 张伟, 刘丛强, 刘涛泽, 等. 2001. 喀斯特坡地石灰土硫形态分布及其同位素组成特征[J]. *地球化学*, 35(2): 201~210.
- 郑国东, 徐胜, 郎煜华, 等. 2006. 日本富山县中田浦滑坡带内的黄铁矿[J]. *地球化学*, 35(2): 201~210.