

文章编号: 1001-4632 (2026) 04-0066-14

引用格式: 尧俊凯, 蔡德钧, 闫宏业, 等. 含黄铁矿高速铁路基填料氧化反应细观演化规律与膨胀机理[J]. 中国铁道科学, 2026, 47(4): 66-79.

Citation: Yao Junkai, Cai Degou, Yan Hongye, et al. Micro-scale evolution and expansion mechanism of pyrite oxidation in high-speed railway subgrade fills[J]. China Railway Science, 2026, 47(4): 66-79.

含黄铁矿高速铁路基填料氧化反应细观演化规律与膨胀机理

尧俊凯, 蔡德钧, 闫宏业, 张 栋

(中国铁道科学研究院集团有限公司 高速铁路轨道系统全国重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 含黄铁矿高速铁路基填料的氧化膨胀是导致路基上拱病害的重要原因, 但该填料在水-气-热耦合作用下细观演化规律与变形机制尚不清晰。为探明含黄铁矿高速铁路路基上拱的变形规律及填料宏细观演化机制, 以含黄铁矿路基填料为研究对象, 通过调控氧气浓度与温度开展控制试验, 监测 SO_4^{2-} 等离子的溶出行为, 结合 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 等技术手段, 追踪矿物转化过程与孔隙结构演化特征, 分析氧气、温度对黄铁矿氧化速率与产物生成的影响规律, 揭示氧化反应引发的微结构劣化机理及膨胀变形演化过程。结果表明: 氧气浓度是影响黄铁矿氧化反应初期速率的关键因素, 高温显著促进反应产物的生成和结构劣化进程; 在高氧高温耦合条件下, 样品中 SO_4^{2-} 浓度大幅升高, 内部产生大量微裂隙与片状次生矿物沉积, 结构由致密趋于疏松, 发生明显膨胀变形; 膨胀过程同时伴随着碳酸盐溶解、胶结破坏和铁盐沉积等多重作用机制, 进一步加剧材料结构松散与体积膨胀; 含黄铁矿的铁路路基填料在水-气-热耦合作用下易发生氧化膨胀反应, 引发局部土体结构扰动、体积胀大, 最终造成高速铁路基出现上拱变形。研究成果可为高速铁路基上拱病害预防与工程治理提供理论依据与技术支持。

关键词: 高速铁路; 路基上拱; 黄铁矿氧化; 含硫填料; 膨胀变形机制

中图分类号: U216.41 **文献标识码:** A

doi: 10.3969/j.issn.1001-4632.2026.04.05

路基是高速铁路线下基础的重要组成部分, 路基上拱导致轨道结构变形将对列车运行造成不利影响^[1]。传统研究认为路基上拱主要由蒙脱石等膨胀性黏土矿物吸水导致^[2-3], 但近年发现非膨胀土区段也存在路基上拱现象^[4], 其成因与含硫矿物氧化密切相关。

含黄铁矿的岩层广泛分布于我国多地, 黄铁矿在环境作用下易与氧气和水发生化学反应, 生成硫酸和铁离子^[5]。黄铁矿氧化过程不仅污染水环境, 同时生成的硫酸会溶解矿物组分, 使得含有黄铁矿的地质体及工程材料的物理力学性质发生改变, 进而影响其工程性质^[6-7]。Taylor^[8]通过对英国煤系泥岩的研究进一步指出, 黄铁矿氧化会导致体积膨胀和岩石崩解, 显著降低岩体的抗剪强度。当高铁

路基填料中含有一定比例的黄铁矿时, 黄铁矿发生氧化膨胀将会引发路基上拱变形等一系列工程问题。

黄铁矿的氧化机制涉及复杂的化学与生物过程。在氧气和水的作用下, 黄铁矿表面原子结构发生破坏, 形成高活性的悬键, 进而引发连锁氧化反应^[9]。Moses等^[10]的研究表明, Fe^{3+} 和氧气是黄铁矿氧化的主要氧化剂, 而水溶液中高浓度 Fe^{2+} 在特定条件下会抑制氧化速率。此外, 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌等微生物的参与可显著加速氧化过程, 其催化效率甚至可提升近百万倍^[11]。黄铁矿氧化受多种环境因素调控, 包括温度、pH值、粒径和氧气浓度等^[12]。Long等^[13]研究发现, 在 170~230 °C 的高温条件下, 黄铁矿的氧化速率显著增

收稿日期: 2025-09-30; 修订日期: 2026-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U2469206); 中国铁道科学研究院科技研究开发计划课题 (2023QT002)

第一作者: 尧俊凯 (1992—), 男, 江西南昌人, 副研究员。E-mail: Yao_junkai@126.com

加; Sun等^[14]则指出, 温度从30℃升至75℃时, 黄铁矿的溶解率从初始值迅速提升至92%。粒径对黄铁矿氧化的影响同样不可忽视, Evangelou等^[15]发现较大颗粒的氧化速率高于较小颗粒, 而Nemati等^[16]的研究表明, 过小的粒径可能损害微生物细胞结构, 反而抑制氧化能力。

尽管温度、pH值和粒径等因素已被广泛研究, 氧气浓度作为黄铁矿氧化的关键驱动因素, 其影响机制尚未得到充分探讨。氧气直接参与并主导黄铁矿的氧化反应, 较高的氧气浓度可能显著加速氧化进程^[17]。Ye等^[18]的研究显示, 低海拔环境中较高的溶解氧含量会加剧黄铁矿表面氧化; Gleisner等^[19]进一步证实, 黄铁矿的氧化速率与溶解氧浓度、 Fe^{3+} 浓度和细菌浓度呈正相关。Elberling^[20]对北极矿山尾矿的研究发现, 氧气消耗速率随氧气浓度降低而减少, 表现出明显的幂函数关系。然而, 现有研究多集中于黄铁矿单体的氧化行为, 而实际工程中黄铁矿通常赋存于岩层的复杂矿物体系中, 其氧化过程可能受到共存矿物的显著影响。岩层中的碳酸盐矿物会与氧化生成的硫酸发生中和反应, 从而改变反应路径和速率。

目前, 关于含黄铁矿岩层的研究主要集中于风化前后的状态分析, 而对氧化过程本身的动态研究相对不足。特别是在高速铁路高平顺性要求下, 高铁无砟轨道对变形极为敏感, 微小的路基膨胀即可导致轨道几何形位显著变化^[21]。因此, 深入揭示路基填料中黄铁矿氧化的环境驱动机制, 对于特殊地区环境下高铁路基平顺性保持具有重要意义。

基于以上研究背景, 本文以高速铁路典型含黄铁矿路基填料为研究对象, 分析不同氧浓度和温度环境下黄铁矿氧化动力学的时空演化规律, 探究氧化产物迁移与次生矿物结晶的微观机理, 进而揭示路基变形机制。研究成果将完善特殊地质条件下路基变形理论体系, 并为高铁工程的设计标准修订和维护规程制定提供科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

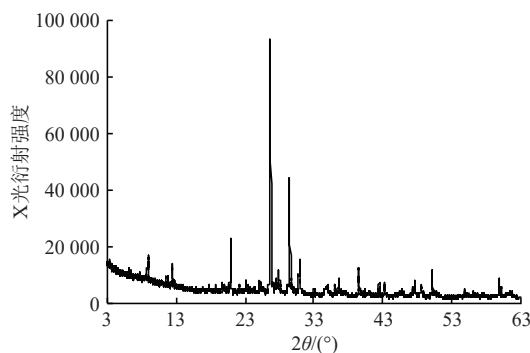
研究中国南方典型含黄铁矿岩层分布区, 区域属亚热带季风气候, 年平均气温15.9℃, 年温差达40℃。区域地质以寒武系沉积岩为主, 岩性主要为泥质灰岩和薄层灰岩, 夹少量白云岩及泥质白

云岩。岩体呈灰黑至黑色, 质地坚硬, 方解石脉发育良好, 富含具有金属光泽的条带状或块状黄铁矿矿物。

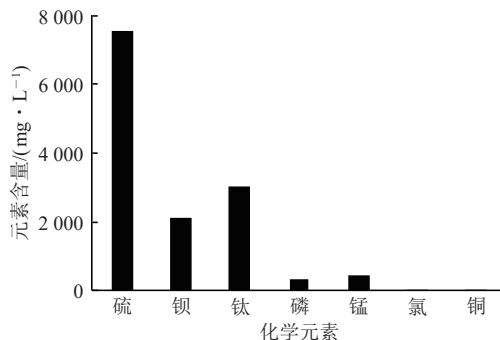
研究采用的样品为含黄铁矿路基填料。样品取自路基填筑断面, 经系统取样后立即采用3层保护措施进行封装: 内层为聚乙烯薄膜密封, 中层采用铝箔包裹, 外层使用防潮样品袋保护。实验室样品制备过程严格规范, 首先使用颚式破碎机将原始填料破碎至适当粒径, 随后采用去离子水反复冲洗至电导率变化稳定, 以去除表面氧化产物及可溶性盐分。经105℃烘箱干燥48h后, 通过标准振动筛分选取不同粒径组作为试验样品。为满足不同测试需求, 将样品分为3组处理: 第1组筛选颗粒粒径2~5mm的样品用于氧化动力学试验, 这在保证足够反应速率的同时, 减少了粉末效应对传质的影响; 第2组样品研磨至200目即75μm以下用于矿物学分析; 第3组样品作为基准对照组保留原始状态。

通过综合微观测试手段对路基填料样品进行了系统表征。填料样品物质组分与微观特性如图1所示。

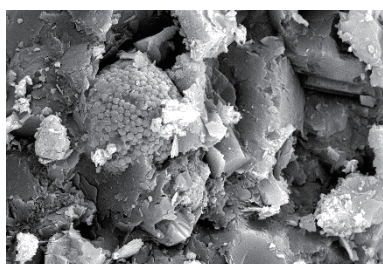
X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)定量分析结果(图1(a))表明, 该样品主要矿物组成为: 石英32.74%、方解石19.84%、白云石10.03%和伊利石17.42%, 同时含有1.19%的黄



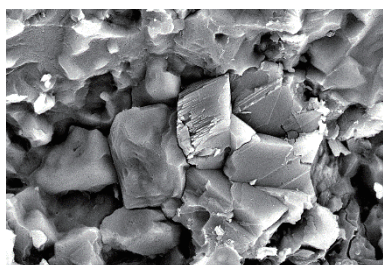
(a) XRD 图谱



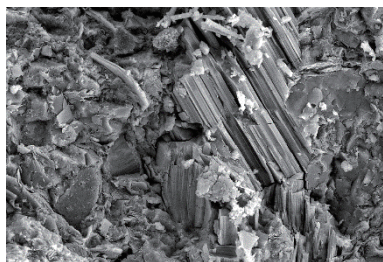
(b) XRF 结果



(c) 黄铁矿SEM图像



(d) 方解石SEM图像



(e) 石膏SEM图像

图1 填料样品物质组分与微观特性

铁矿和2.02%的石膏。黏土矿物中,除伊利石外还检测到5.73%的绿泥石,而未检测出蒙脱石。

X射线荧光光谱(X-ray Fluorescence, XRF)测试结果(图1(b))显示,样品中硫元素含量高达 $7\,566.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,显著高于其他元素,这一结果与XRD检测到的黄铁矿和石膏含量相吻合。特别值得注意的是,样品中检测到的铜元素含量为 $43.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这可能与黄铁矿中常见的铜杂质有关。

扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测结果表明,样品中的黄铁矿主要呈现2

种形态:①粒径 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 的完整球状颗粒,表面光滑度较高(图1(c));②粒径 $5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 的疏松团聚体,表面存在明显的微裂隙。方解石矿物呈现典型的菱面体解理特征,粒径分布范围为 $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ (图1(d))。石膏晶体则多呈板状结构,长度约 $30\sim 60\text{ }\mu\text{m}$,常沿矿物颗粒间隙分布(图1(e))。

1.2 试验方法

为研究氧气浓度和温度等环境条件对路基填料样品氧化过程的影响,结合路基所处地区的气候特征和路基填料赋存条件,分别设计了3种不同氧浓度条件和3种不同温度条件下的水解氧化试验,试验流程如图2所示。

其中,氧浓度影响试验在恒温($25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下进行。试验条件设置如下。

(1)低氧浓度组(L组):采用真空泵将密闭容器抽至 -0.1 MPa ,模拟深部低氧环境;

(2)中氧浓度组(M组):样品完全浸没于去离子水中,氧供给来源于水中溶解氧;

(3)高氧浓度组(H组):样品部分浸没于去离子水,部分暴露于空气中,控制水固比为 $1:1$,以确保有约50%的样品表面积暴露于空气中,模拟干湿交替环境。

温度影响试验条件设置如下。

(1)高温组($35\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$):采用恒温水浴槽模拟夏季高温环境;

(2)常温组($25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$):在恒温实验室环境下进行;

(3)低温组($4\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$):采用恒温冷藏箱模拟冬季低温环境。

试验过程中,每组称取 140.0 g 的样品,置于 500 mL 反应容器中,加入 300 mL 去离子水。在反应过程中,分别于不同反应时刻进行取样。取样时,使用注射器抽取 8 mL 溶液,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,将样品稀释400倍,过滤稀释后的样品在

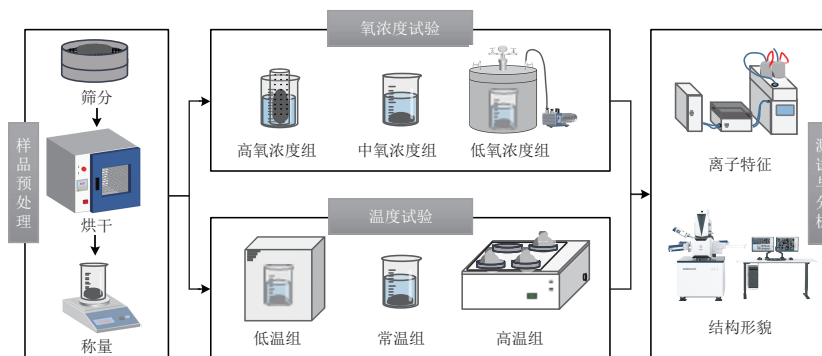


图2 考虑氧浓度和温度的含黄铁矿填料水解氧化试验

4℃下避光保存,并于24 h内完成测试。采用离子色谱仪测定溶液离子浓度,离子色谱仪在使用前经标准溶液校准,测量误差小于5%。通过对比不同氧浓度条件下溶液的化学变化,探讨 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等关键离子的生成规律,分析氧浓度和温度对含黄铁矿路基填料反应速率及机制的影响。

2 试验结果与分析

2.1 关键离子浓度变化特征

2.1.1 氧浓度对离子变化规律的影响

通过离子色谱分析路基填料样品在3种氧浓度条件下的离子溶出特征。不同氧浓度水平下 SO_4^{2-} 浓度变化曲线如图3所示。由图3可知, SO_4^{2-} 浓度在所有氧浓度组均呈现显著增长趋势,氧浓度对 SO_4^{2-} 的生成具有显著调控作用。在高氧浓度(H)条件下, SO_4^{2-} 浓度在反应初期即呈现快速上升趋势,前101 h内快速增至 $1\,350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,约占总量77%,这种快速反应主要归因于充足的氧气供应促进了黄铁矿的氧化过程;随着反应进行, SO_4^{2-} 生成速率逐渐减缓,最终浓度稳定在 $1\,750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。中氧浓度(M)和低氧浓度(L)条件下的 SO_4^{2-} 生成曲线较为接近,二者终值均接近 $1\,750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这种现象可能与溶解氧的传质限制有关,当中等氧浓度环境中的溶解氧量不足以维持持续快速反应时,其氧化速率与低氧浓度条件的差异将显著减小。

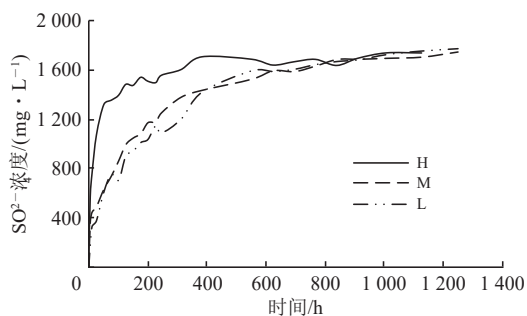
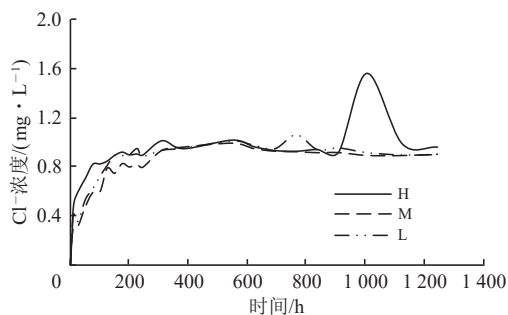


图3 不同氧浓度水平下 SO_4^{2-} 浓度变化曲线

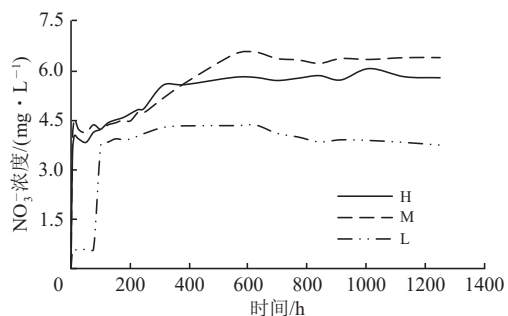
虽然不同氧浓度条件下的最终 SO_4^{2-} 浓度相近,但达到平衡所需时间存在明显差异,高氧浓度组在200 h左右即趋于稳定,而中低氧浓度组需要更长时间才能达到相同浓度水平。 SO_4^{2-} 变化趋势符合典型的对数函数减速增长模式,表明反应过程受扩散控制机制主导。基于XRF分析结果,试验所用样品的初始总硫含量为 $7\,566.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。取试验

样品 140.0 g ,则初始总硫质量约为 1.059 mg 。在反应结束时,溶液中的总硫质量约为 525 mg 。据此估算,约有49.6%的硫在试验期内被氧化并溶出。未完全转化的原因在于部分硫可能以中间态硫化物或元素硫形式存在,同时部分生成的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合形成次生硫酸盐矿物沉淀于固体残渣中,未进入溶液。

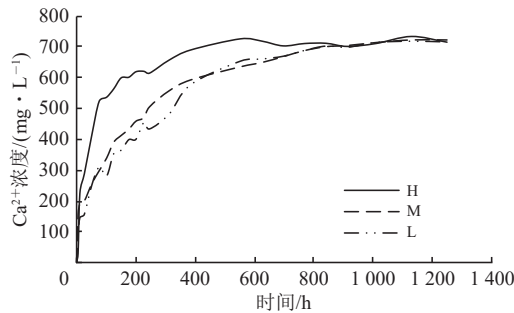
其他离子浓度变化曲线如图4所示。可知, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度变化最为显著。高氧组 Ca^{2+} 在前101 h内迅速上升至 $521\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随后增速放缓并趋于稳定; Mg^{2+} 浓度最终稳定在约 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对比图4可以发现, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的浓度变化趋势高度一致,这主要归因于黄铁矿氧化生成的 H_2SO_4 对碳酸盐矿物的溶解作用。 Cl^- 浓度变化幅度最小(小于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO_3^- 在高氧和中氧条件下初期略有增长,但最终浓度维持在 $3\sim 7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 K^+ 在不同氧浓度下的变化差异不显著,稳定后约为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



(a) Cl^-



(b) NO_3^-



(c) Ca^{2+}

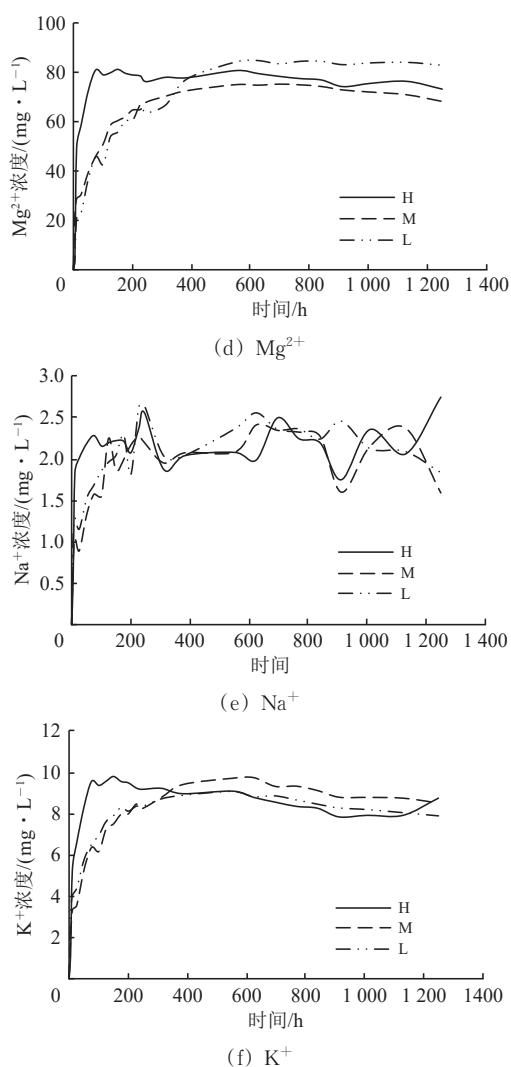
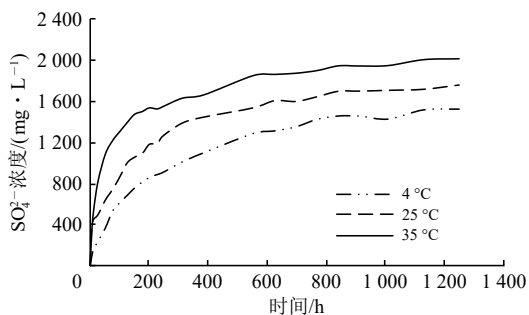


图4 不同氧浓度水平下离子浓度变化曲线

2.1.2 温度对离子变化规律的影响

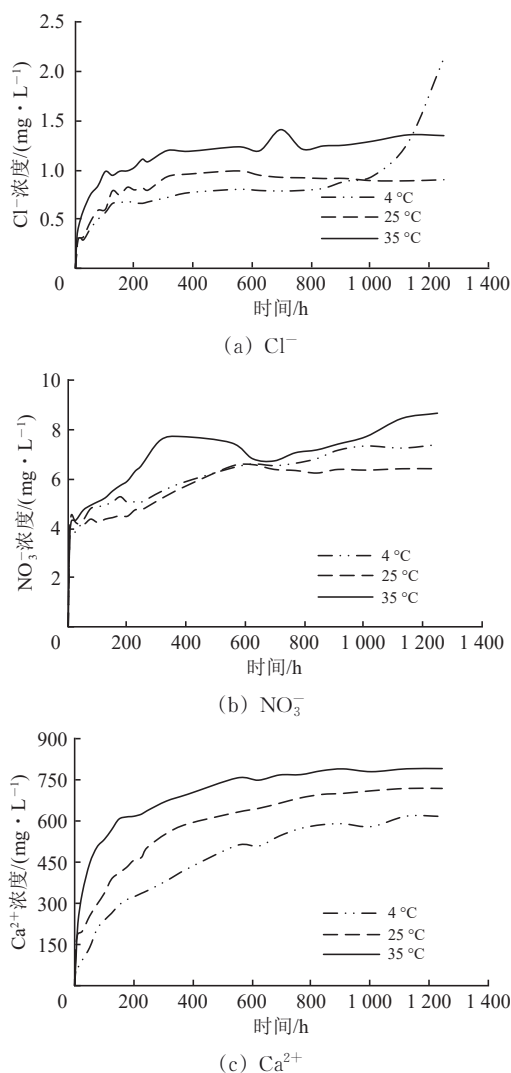
温度条件对 SO_4^{2-} 离子溶出过程的影响如图5所示。路基填料样品在35, 25和4℃条件下表现出显著的温度依赖性。35℃高温组的 SO_4^{2-} 生成速率最快, 在384 h达到1 660 $mg \cdot L^{-1}$, 最终浓度约2 012 $mg \cdot L^{-1}$; 25℃常温组的最终浓度为1 750 $mg \cdot L^{-1}$; 而4℃低温组的反应速率明显减缓, 384 h浓度仅为1 100 $mg \cdot L^{-1}$, 最终达到1 527 $mg \cdot L^{-1}$ 。

图5 不同温度下 SO_4^{2-} 浓度变化曲线

这种温度效应符合阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程描述的化学反应动力学特征, 温度升高显著提高了黄铁矿氧化反应的速率。

SO_4^{2-} 浓度变化曲线同样呈现典型的减速增长模式, 接近对数函数关系。值得注意的是, 高温条件不仅加速了初期反应速率, 还提高了最终平衡浓度, 这可能与温度对矿物溶解平衡的调控作用有关。在35℃条件下, 更高的反应温度促进了 H_2SO_4 对碳酸盐矿物的溶解, 从而解除了酸性环境对黄铁矿氧化的抑制作用, 使得系统能够达到更高的 SO_4^{2-} 平衡浓度。相比之下, 低温条件同时抑制了黄铁矿氧化和中和反应这两个竞争过程, 但前者受温度影响更为显著, 导致整体 SO_4^{2-} 生成量减少。

不同温度下离子浓度变化情况如图6所示。由图6可知, 阳离子溶出同样受温度调控。35℃条件下 Ca^{2+} 浓度超过700 $mg \cdot L^{-1}$, Mg^{2+} 在300 h后迅速上升至接近100 $mg \cdot L^{-1}$ 。值得注意的是, 25℃组 Mg^{2+} 浓度在反应后期出现下降, 这可能是由于



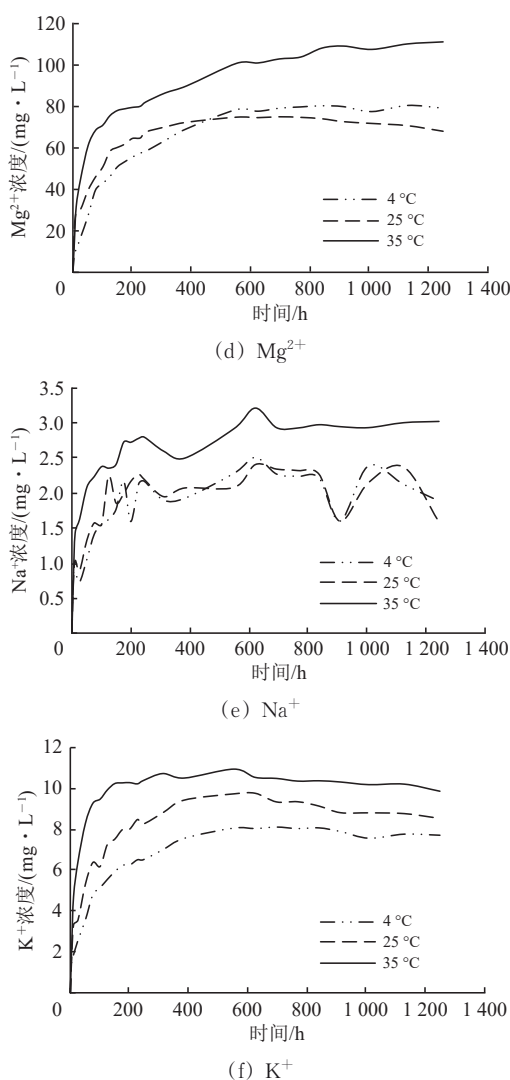


图6 不同温度下离子浓度变化曲线

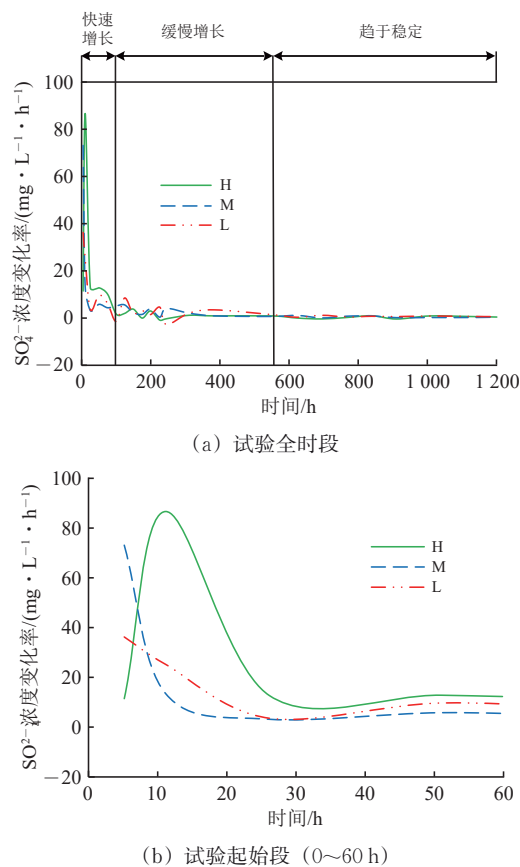
SO_4^{2-} 积累导致形成 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 而 4 °C 组因 SO_4^{2-} 浓度较低限制了该矿物的生成, 使得 Mg^{2+} 浓度相对较高。Cl⁻ 浓度变化可忽略不计, NO_3^- 最终浓度维持在 6~8 mg·L⁻¹, Na^{+} 和 K^{+} 的溶出受温度影响较小。这些结果表明, 温度变化主要通过调控黄铁矿氧化速率来影响 SO_4^{2-} 的生成, 进而改变 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的溶出行为。

2.2 SO_4^{2-} 生成速率特征

2.2.1 氧浓度对 SO_4^{2-} 生成速率的影响

路基填料样品在不同氧浓度环境下的 SO_4^{2-} 浓度变化率如图7所示。由图可知, 其氧化过程呈现明显的3阶段特征。在初始反应阶段 (0~101 h), 高氧浓度组 (H) 的 SO_4^{2-} 生成速率在前 5 h 内快速上升, 达到峰值 86 mg·L⁻¹·h⁻¹, 随后逐渐下降。中氧浓度组 (M) 和低氧浓度组 (L) 的峰值速率分别为 73 和 35 mg·L⁻¹·h⁻¹。值得注意的是, 高

氧浓度组在最初 5 h 内的反应速率并非最高, 这可能与试验条件下样品部分浸水、部分暴露的设计有关, 水分需要一定时间才能充分渗透至矿物内部。

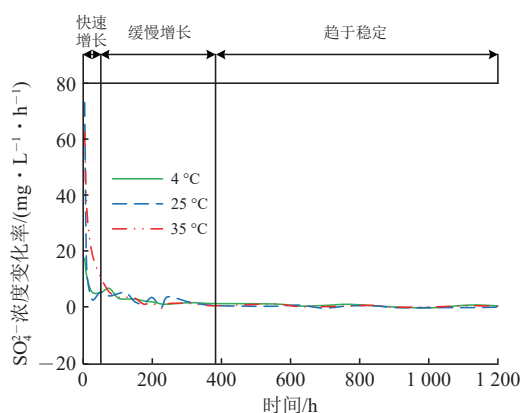
图7 不同氧浓度下 SO_4^{2-} 浓度变化率

进入反应中期 (101~552 h) 后, 各组的反应速率均显著下降。高氧浓度组的速率稳定在约 5 mg·L⁻¹·h⁻¹, 中氧浓度组和低氧浓度组也呈现相似的下陷趋势。这一变化主要归因于矿物表面形成的氧化产物层阻碍了氧气和水分子的进一步接触, 同时易反应矿物的逐渐消耗也导致反应速率降低。

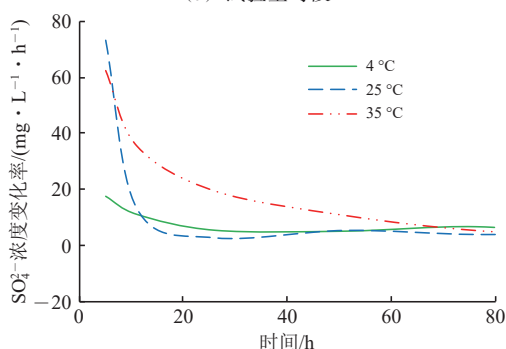
在反应后期 (552 h 后), 所有氧浓度条件下的反应速率均趋于稳定, 维持在较低水平 (0.5~1.2 mg·L⁻¹·h⁻¹)。这表明矿物氧化反应已基本完成, 表面形成的稳定氧化物层有效阻止了进一步的氧化反应。

2.2.2 温度对 SO_4^{2-} 生成速率的影响

不同温度条件下路基填料样品的 SO_4^{2-} 浓度变化率如图8所示。在初期快速氧化阶段 (0~51 h), 35, 25 和 4 °C 条件下的平均浓度变化率分别为 23.86, 14.48 和 10.46 mg·L⁻¹·h⁻¹, 表现出明显的温度依赖性。高温促进了矿物表面活性位点与



(a) 试验全时段



(b) 试验起始段0~80 h

图8 不同温度下 SO_4^{2-} 浓度变化率

氧气的反应速率。

在中期减速阶段 (51~384 h), 各温度组的 SO_4^{2-} 浓度变化率均快速下降, 从初期峰值降至 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下。这是由于矿物表面逐渐被生成的硫酸盐和铁氧化物覆盖, 阻碍了氧气和水分子的进一步渗透, 导致氧化速率下降。另外, 随着反应的进行, 溶液中的氧气和水分子逐渐消耗, 反应物浓度下降, 也使得反应速率放缓。

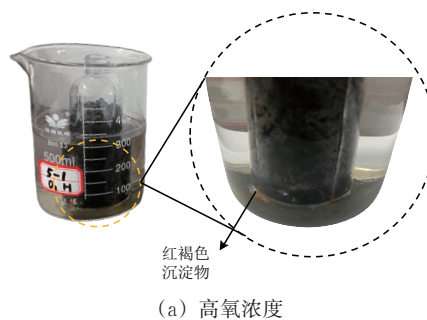
进入后期稳定阶段 (384 h后), 各温度条件下的 SO_4^{2-} 浓度变化率均趋于平衡, 维持在约 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的稳定水平。此时矿物表面的氧化层已完全形成, 有效阻止了氧气和水分的进一步渗透, 反应基本达到动态平衡状态。

2.3 反应过程中的宏观表现特征

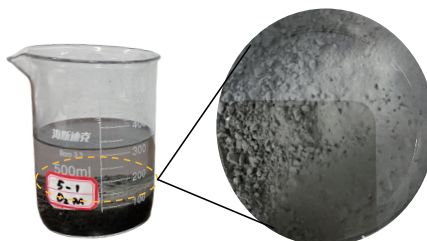
2.3.1 氧浓度对宏观形貌的影响

经过52天的氧化试验, 路基填料样品在不同氧浓度条件下表现出显著的宏观形貌差异, 如图9所示。高氧浓度组(H)中, 烧杯底部形成了大量铁锈色沉积物, 其形成机制主要涉及2个关键过程: 首先, 充足的氧气促进了黄铁矿的快速氧化, 使 Fe^{2+} 大量释放; 然后, 在高氧环境下, Fe^{2+} 迅速被进一步氧化为 Fe^{3+} , 并与水中的 OH^- 结合生成

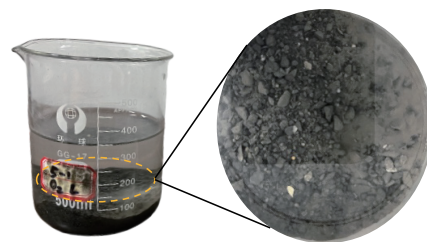
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。这种氢氧化铁沉淀物呈现出典型的红褐色, 其生成量与氧浓度呈正相关。



(a) 高氧浓度



(b) 中氧浓度



(c) 低氧浓度

图9 不同氧浓度水平下样品宏观表征

相比之下, 中氧浓度组(M)和低氧浓度组(L)的沉积现象明显减弱。在中氧条件下, 仅观察到少量褐色沉淀; 而低氧组几乎未见明显沉积物。这种差异源于氧限制条件下 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化的不完全性, 以及可能存在的 Fe^{3+} 还原过程。值得注意的是, 中氧组和低氧组的宏观表现差异较小, 这与两者溶解氧含量相近有关, 进一步证实了氧浓度对黄铁矿氧化过程的决定性作用。

2.3.2 温度对宏观形貌的影响

温度对路基填料样品宏观形貌的影响如图10所示。在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温条件下, 样品表面形成了厚实的灰色粉末层, 覆盖面积超过75%; $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下粉末层覆盖约50%表面区域; 而 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温组仅出现少量分散的粉末沉积。这种温度依赖性主要与2个因素相关: 一是高温加速了黄铁矿氧化速率, 导致更多的铁氧化物 (如 Fe_2O_3 和 FeOOH) 生成; 二是高温促进了次生矿物如绿泥石、伊利石的风化分解。

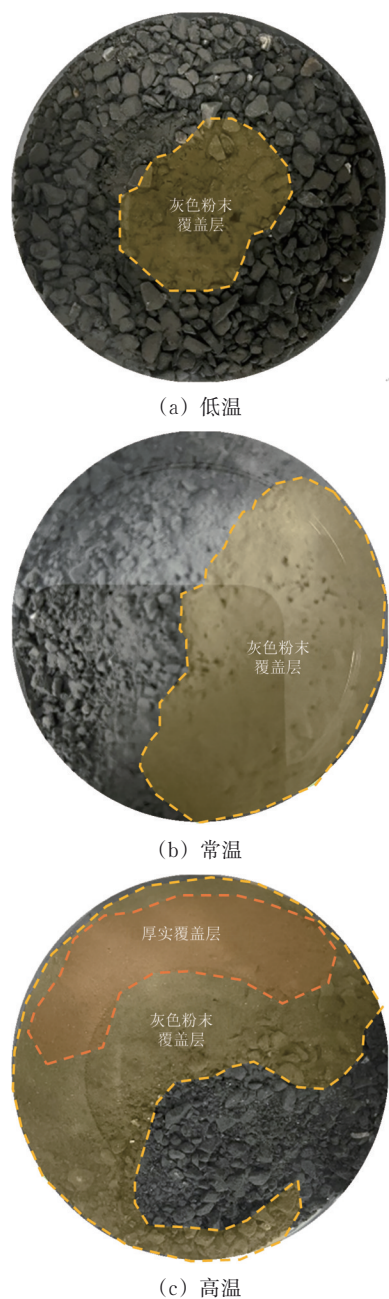


图 10 不同温度条件下样品宏观表征

灰色粉末的组成分析表明，其主要成分为铁氧化物与硅酸盐矿物的混合物。高温条件下形成的粉末层结构更为致密，这与氧化产物的快速沉积和重结晶有关。值得注意的是，虽然方解石和白云石本身呈白色，但在氧化环境中与铁氧化物的相互作用可能导致其表面着色，这也是灰色粉末层形成的重要原因之一。不同温度组的宏观形貌差异直观地反映了温度对矿物氧化和风化过程的显著影响。

2.4 微观形貌特征

2.4.1 氧浓度对微观结构的影响

通过扫描电子显微镜观察发现，路基填料样品

在不同氧浓度条件下表现出明显的微观形貌差异，如图 11 所示。高氧浓度组（H）样品表面呈现出显著的裂隙网络结构，在 300 倍放大下可见发育良好的微裂隙，长度为 10~20 μm ，这些裂隙相互连接形成网状结构。在 8 000 倍高倍镜下，可观察到裂隙边缘存在大量粒径为 50~200 nm 的纳米级颗粒状氧化产物，可见晶粒状方解石和大量的晶间孔隙，以及溶蚀产生的方解石晶内孔隙，反映了较为剧烈的氧化反应导致的矿物结构破坏。

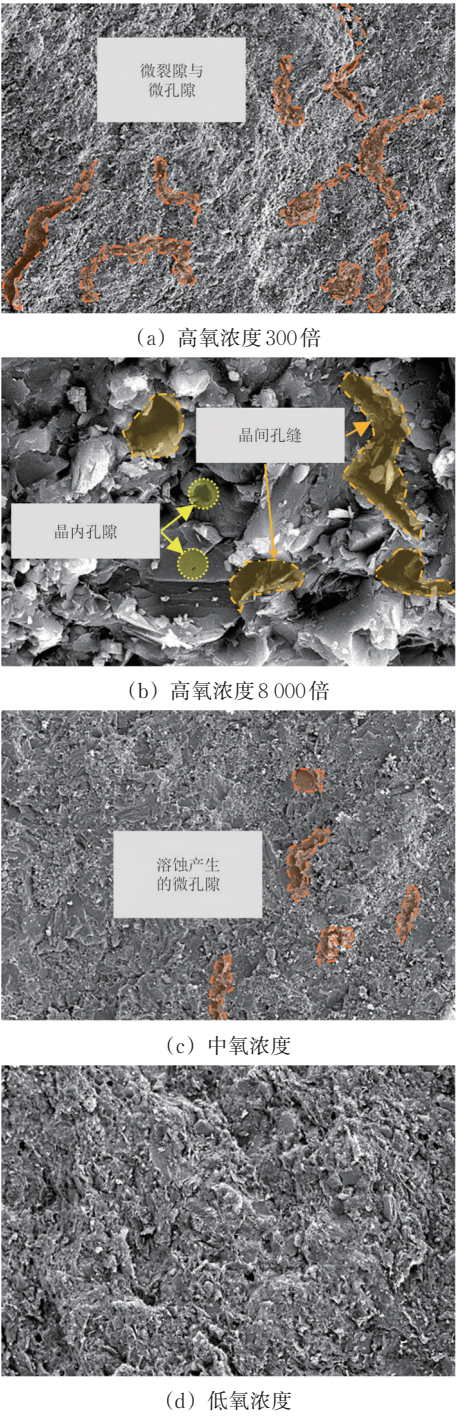


图 11 不同氧浓度水平下样品微观形貌

中氧浓度组(M)和低氧浓度组(L)的微观形貌变化相对温和,主要特征为分散分布的孔隙结构,孔径为 $3\sim 10\ \mu\text{m}$,未见明显较大微裂隙发育。高倍观察显示孔隙内壁较为光滑,表面沉积的氧化产物较少。这种差异表明,在较低氧浓度条件下,氧化反应主要导致矿物颗粒边界处的选择性溶解,而不足以产生导致宏观裂隙的体积膨胀应力。

2.4.2 温度对微观结构的影响

温度试验后的微观分析结果如图12所示。由图可知,路基填料样品的孔隙率与温度呈显著正相关。通过ImageJ软件定量分析,35℃组的孔隙率达到9.162%,明显高于25℃组的7.299%和4℃组的5.578%。高温条件下样品表面出现2种典型特征:一是产生了大量的微裂隙,微裂隙长度大于 $50\ \mu\text{m}$,宽度为 $3\sim 8\ \mu\text{m}$;二是大量孔径为 $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 的新生孔隙聚集分布。

在3700倍放大倍数下,可清晰观察到温度对氧化产物形貌的影响。35℃组中,铁氧化物呈现典型的片状-纤维状交织结构,这种疏松的堆积方式直接导致了孔隙率的增加。相比之下,4℃组的氧化产物主要为致密的颗粒状集合体,结构完整性较好。这种微观结构的差异与宏观观测到的粉末层厚度变化具有良好的一致性,共同证实了温度通过影响氧化反应速率进而调控微观结构演变的机制。

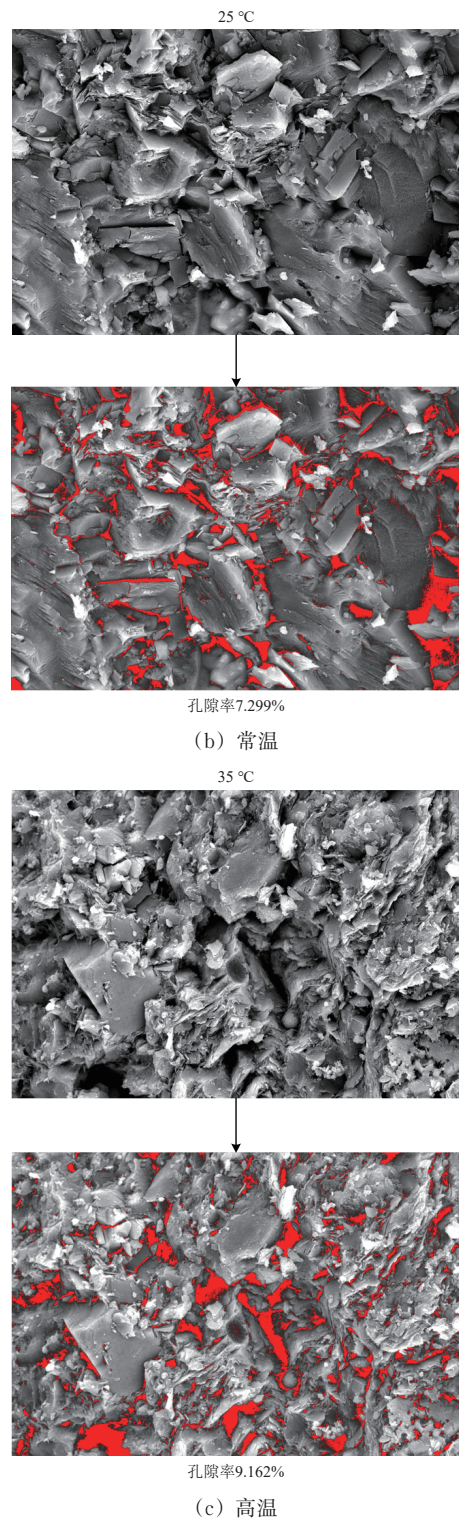
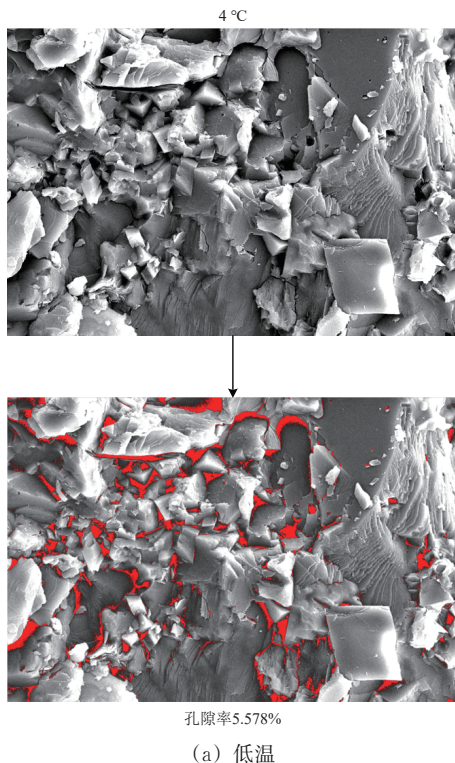


图12 不同温度条件下样品微观特征

3 含黄铁矿填料高铁路基氧化环境影响机制

3.1 氧浓度影响机制

本研究通过系统的氧化试验揭示了氧浓度对含

黄铁矿路基填料氧化过程的显著影响。试验结果显示,高氧浓度条件下路基填料的 SO_4^{2-} 生成速率在前101 h内达到 $86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的峰值,显著高于中氧和低氧条件下的73和 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这一现象与Williamson等^[22]提出的黄铁矿氧化速率方程高度吻合,该方程明确表明氧化速率与溶解氧浓度的0.5次方成正比。

值得注意的是,试验初期高氧组的反应速率并非最高,这与样品的部分浸水设计直接相关。水分渗透的滞后效应导致氧化反应初期受水分子扩散控制,这一发现为理解气-液-固多相反应机制提供了重要参考。随着反应进行,不同氧浓度组的 SO_4^{2-} 浓度最终趋于相近,均为约 $1750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这是反应产物层的物理阻隔效应,以及溶液中 Fe^{3+} 浓度因pH值升高而达到沉淀平衡,导致氧化链式反应终止而共同决定的。这与Gleisner等^[19]的研究结果一致,表明在长期氧化过程中,矿物表面产物层的形成和碱性矿物的中和作用会逐渐抵消初始氧浓度差异的影响。

矿物转化过程的分析显示,黄铁矿氧化可产生显著的体积膨胀效应。黄铁矿转化为绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)时体积增加536%,转化为无水硫酸亚铁时增加350%。本研究中观察到的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶出行为与 SO_4^{2-} 变化高度一致,证实了方解石和白云石在酸性环境下的溶解过程。这一发现与Penner^[23]和Matheson等^[24]的研究相互印证,他们分别报道了黄钾铁矾和石膏的生成导致体积增加而造成的工程问题。

氧浓度对含黄铁矿路基填料氧化的影响规律可总结为在短期表现为显著的浓度梯度效应,氧化速率与氧浓度呈正相关;而在长期则趋于一致的最终氧化程度。这种双阶段特征源于氧浓度对初期表面反应的控制作用逐渐让位于后期扩散控制机制。工程实践中,这种特征意味着高氧环境会加速初期氧化破坏,但长期来看,不同氧环境下的总氧化量差异有限。

3.2 温度影响机制

温度对含黄铁矿路基填料氧化的影响表现出复杂的动力学特征。试验数据显示,35℃条件下含黄铁矿路基填料样品的 SO_4^{2-} 平均生成速率为 $23.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,是4℃条件下($10.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的2.3倍,这一温度敏感性与Elberling在高于-2℃条件下观察到的结果一致^[20]。然而,本研究的温度效应相对较弱,这主要归因于路基填料样品

含26.18%方解石和5.2%白云石,这种复杂矿物组成导致的扩散限制效应,使反应机制从表面反应控制转变为扩散控制。

微生物催化作用在温度影响机制中扮演重要角色。Boon等^[25]的研究表明,嗜酸微生物可使黄铁矿氧化速率提升近百万倍。考虑到这些微生物的最适生长温度多在30~45℃之间^[26],本研究中35℃条件下观察到的加速效应可能部分源于微生物活性的增强。这一机制在4℃条件下受到明显抑制,导致氧化速率显著降低。

次生矿物的形成过程也表现出显著的温度依赖性。高温条件下观察到的 Mg^{2+} 浓度异常变化与七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)的形成直接相关。这一现象在25℃时最为明显,而在4℃条件下由于 SO_4^{2-} 浓度不足受到抑制。这种温度依赖性的矿物相变行为与Sutton等^[27]关于膨胀率与温度正相关的发现相互印证,有益于理解温度对岩层结构破坏的影响机制。

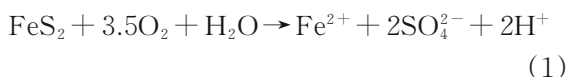
总之,温度的升高显著提高了反应速率。这种温度效应通过3重机制实现:直接加速化学反应动力学、增强微生物催化活性以及改变次生矿物相变路径。值得注意的是,在含碳酸盐矿物的复杂体系中,温度效应会因扩散限制而减弱,这导致实际工程环境中的温度敏感性可能低于实验室纯矿物体系。工程防护措施应重点针对年平均温度较高区段,并考虑温度波动导致的加速效应。

4 路基上拱形成机制

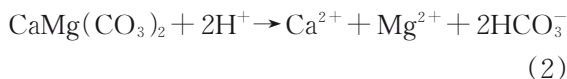
路基上拱是一个典型的环境-化学-力学多场耦合过程。从环境触发因素来看,地下水位的周期性波动构成了病害发展的先决条件。在旱季水位下降期间,路基岩层暴露于富氧环境,孔隙气体中氧气浓度可达21%,接近大气水平。这种富氧环境极大地促进了黄铁矿的氧化反应,其反应速率较缺氧环境可提高2~3个数量级。氧化反应生成的 Fe^{3+} 在pH值处于2~4范围内具有催化作用,能进一步加速黄铁矿的氧化过程,形成自催化循环。而雨季水位回升时,虽然溶解氧浓度降低至5%以下,但水分的渗透作用促进了氧化产物的迁移扩散,将反应前沿向岩层深部推进。这种干湿交替的环境不仅加速了氧化反应的进行,还造成了反应产物的不均匀分布,为不均匀膨胀变形提供条件。

季节性温度变化是另一个关键的环境调控因素。温度对氧化过程的影响主要体现在3个方面：①根据 Arrhenius 方程，温度每升高 10 °C，黄铁矿氧化反应的速率常数增加 2~3 倍；②高温条件下，嗜酸性氧化亚铁硫杆菌等铁氧化菌的代谢活性显著增强，其通过 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的氧化还原循环，可使黄铁矿氧化速率显著提升；③温度升高还加速了水分蒸发-凝结循环，促进了盐分在孔隙中的结晶-溶解过程。现场监测数据显示，夏季路基内部温度超过 40 °C，此时氧化速率达到冬季的 2~3 倍，这种差异直接反映在病害发展的季节性特征上。

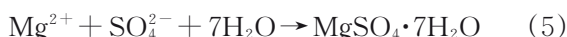
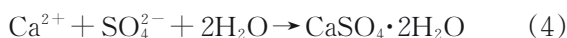
在化学转化层面，黄铁矿氧化产生的硫酸与岩层中的碳酸盐矿物发生一系列反应，构成了病害发展的核心化学路径。黄铁矿氧化首先生成强酸性硫酸盐溶液，pH 可低至 2~3，这些酸性流体沿岩体固有的微裂隙和颗粒边界组成的渗流网络渗透迁移。涉及的化学反应如下。



在此过程中，酸性溶液持续溶解沿途的白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 和方解石 (CaCO_3)，其溶解速率受表面反应控制，涉及的化学反应如下。



溶解过程中释放的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与溶液中的 SO_4^{2-} 在特定物理化学条件下重新结合，形成次生硫酸盐矿物。涉及的化学反应如下。



次生硫酸盐矿物的生成是导致体积膨胀的直接原因。其膨胀潜力可通过摩尔体积的变化进行估算。其中，黄铁矿（摩尔体积 $23.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ）最终可转化为石膏（摩尔体积 $74.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ），假设 Ca^{2+} 由方解石溶解提供，忽略水体积，则该路径的理论体积膨胀率高达 213%，同理，生成泻利盐（摩尔体积 $146.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ），理论膨胀率可达 512%。这些次生矿物在岩体孔隙和裂隙中结晶生长，会产生巨大的结晶压力，可达 2~10 MPa，其大小可根据以下热力学公式估算。

$$P_{\text{cs}} = \frac{RT}{V_{\text{m}}} \ln S \quad (6)$$

式中： R 为理想气体常数，取值 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ； T 为绝对温度，K； V_{m} 为矿物的摩尔体积，

$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ； S 为溶液的过饱和度。

这一化学转化过程具有显著的自催化特性：初期形成的次生矿物导致岩体产生微裂隙，比表面积可增加 50%~100%，为后续反应提供更多活性位点；同时，新生成的裂隙网络改善了流体传输条件，使反应物供给更加充分。这种正反馈机制使得氧化-膨胀过程呈现加速发展趋势。试验显示，在反应进行超过 50 天后，试样内部的连通孔隙率明显增加，充分证实了这一自催化效应。此外，不同矿物相的膨胀行为存在明显差异：石膏倾向于沿特定结晶学方向生长，产生各向异性膨胀应力；而泻利盐则易发生反复的结晶-溶解。这种复杂的化学-力学耦合行为是导致路基不均匀上拱的重要原因，研究表明含黄铁矿路基填料的硫化物含量（以 SO_4^{2-} 计）不应超过 0.8% [28]。

从工程现象发展来看，持续的化学变化最终表现为路基结构的劣化。次生矿物的体积膨胀在岩体内部形成不均匀应力场，初期在材料薄弱处产生局部微裂纹。随着氧化前沿向深部发展，这些微裂纹逐渐扩展连通，在填料内部形成裂缝网络。在约束条件下，这种内部膨胀表现为路基表面的渐进式上拱变形。变形发展趋势空间上表现为波长数米的波形起伏，时间上则呈现加速-稳定交替的发展特征。这种上拱变形直接改变轨道基础支承条件，导致轨道几何形位持续恶化，影响列车正常运行。黄铁矿氧化引起的路基上拱变形问题，由于其发展的自催化特性使得早期干预尤为重要，一旦进入快速发展阶段，处治难度和成本将显著增加。

基于研究成果，提出以下工程建议：①在建设阶段，严格控制路基填料中的黄铁矿含量；②在运维阶段，针对含黄铁矿氧化引起路基上拱的区段，需加强高温季节的变形监测，避免变形过快引发安全问题；③同时采取氧隔绝、改变酸性环境等措施切断黄铁矿氧化化学反应路径，减少相应危害。

5 结 论

(1) 含黄铁矿路基填料的氧化膨胀是造成上拱变形的重要原因。黄铁矿在水-气环境下氧化生成酸性溶液，进而溶蚀碳酸盐胶结物，释放 SO_4^{2-} 及 Fe^{3+} ，进而诱发膨胀性矿物的生成，同时导致结构松散、裂隙扩展与体积增长，填料层局部发生不均匀膨胀，受限条件下积累应变并逐渐推动上覆结构

上拱变形。

(2) 氧浓度是控制黄铁矿氧化速率的主导因子之一。在高氧条件下, SO_4^{2-} 的初始生成速率显著高于中、低氧环境, 前期反应速率分别提升约1.2倍与2.5倍; 但长期观察表明, 最终氧化程度趋于一致, 反映出氧浓度控制下的“初快后缓”双阶段演化特征。

(3) 温度显著影响氧化反应速率与产物分布。35℃条件下样品 SO_4^{2-} 平均生成速率约为4℃条件下的2.3倍, 且诱发更多 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀和表面粉化现象; 高温亦加速了碳酸盐矿物的溶解及次生矿物的生成, 改变孔隙结构与力学性能。

(4) 在高氧高温耦合条件下, 样品内部产生大量微裂隙与片状次生矿物沉积, 结构由致密趋于疏松, 表现出明显膨胀特征。氧化过程同时伴随碳酸盐溶解、胶结破坏与铁盐沉积等多重作用, 进一步加剧材料结构松散与体积膨胀。含黄铁矿路基填料的氧化膨胀具有明显的自催化特性。建议经检测含有黄铁矿成分的填料禁止作为路基填料使用; 对已完成填筑的含有黄铁矿成分路基, 应重点监控填料性状变化, 并务必在施工期内尽早采取专项处治措施, 切断黄铁矿氧化化学反应路径, 减少黄铁矿氧化反应造成的危害。

参 考 文 献

- [1] Shan Yao, Albers B, Savidis S A. Influence of different transition zones on the dynamic response of track-subgrade systems[J]. Computers and Geotechnics, 2013, 48: 21-28.
- [2] 戴张俊, 郭建华, 周哲, 等. 川中红层高铁路基长时上拱变形反演与预测[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(增刊2): 3538-3548.
Dai Zhangjun, Guo Jianhua, Zhou Zhe, et al. Inversion and prediction of long-term uplift deformation of high-speed railway subgrade in central Sichuan red-bed[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(S2): 3538-3548.
- [3] Huang Kang, Yu Fei, Zhang Wei, et al. Relationship between capillary water absorption mechanism and pore structure and microfracture of red-layer mudstone in central Sichuan[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2023, 82: 100.
- [4] Duan Junyi, Yang Guolin, Hu Min, et al. Heave performance of a ballastless track subgrade of double line high-speed railway filled with micro-expansive andesite under water immersion[J]. Construction and Building Materials, 2020, 252: 119087.
- [5] 邓逆涛, 陈锋, 张千里, 等. 含黄铁矿填料的高速铁路路基上拱特性与机理[J]. 中国铁道科学, 2024, 45(4): 12-21.
Deng Nitao, Chen Feng, Zhang Qianli, et al. Characteristics and mechanisms of heave of high-speed railway subgrade containing pyrite filler[J]. China Railway Science, 2024, 45(4): 12-21.
- [6] Czerewko M A, Cripps J C. Investigation of destructive ground heave attributed to pyritic fill affecting new-build properties in the Dublin area of Ireland[J]. Engineering Geology, 2022, 299: 106534.
- [7] Chigira M. A mechanism of chemical weathering of mudstone in a mountainous area[J]. Engineering Geology, 1990, 29(2): 119-138.
- [8] Taylor R K. Coal measures mudrocks: composition, classification and weathering processes[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology, 1988, 21(1): 85-99.
- [9] 蒋文瑞, 涂志红, 周姝, 等. 黄铁矿表面氧化机理及动力学影响因素研究进展[J]. 金属矿山, 2021(3): 88-102.
Jiang Wenrui, Tu Zhihong, Zhou Shu, et al. A brief overview on the mechanism and kinetic influencing factors of the pyrite surface oxidation[J]. Metal Mine, 2021(3): 88-102.
- [10] Moses C O, Herman J S. Pyrite oxidation at circumneutral pH[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(2): 471-482.
- [11] Singer P C, Stumm W. Acidic mine drainage: the rate-determining step[J]. Science, 1970, 167(3921): 1121-1123.
- [12] Wang Hang, Dowd P A, Xu Chaoshui. A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 345-355.
- [13] Long Hu, DIXON D G. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study[J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(3/4): 335-349.
- [14] Sun Heyun, Chen Miao, Zou Laichang, et al. Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential[J].

- Hydrometallurgy, 2015, 155: 13-19.
- [15] Evangelou V P, Grove J H, Rawlings F D. Rates of iron sulfide oxidation in coal spoil suspensions[J]. Journal of Environmental Quality, 1985, 14(1): 91-94.
- [16] Nemati M, Lowenadler J, Harrison S T L. Particle size effects in bioleaching of pyrite by acidophilic thermophile *sulfolobus metallicus* (BC)[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, 53(2): 173-179.
- [17] Weber P A, Stewart W A, Skinner W M, et al. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(12): 1953-1974.
- [18] Ye Guangke, Miao Yan, Liu Dezhi, et al. Investigation into the impact of high-altitude conditions on the characteristics and flotation performance of pyrite grinding products[J]. Minerals Engineering, 2024, 209: 108629.
- [19] Gleisner M, Herbert R B, Frogner Kockum P C. Pyrite oxidation by *acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen[J]. Chemical Geology, 2006, 225(1/2): 16-29.
- [20] Elberling B. Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings[J]. Cold Regions Science and Technology, 2005, 41(2): 121-133.
- [21] Zhu Shengyang, Luo Jun, Wang Minze, et al. Mechanical characteristic variation of ballastless track in high-speed railway: effect of train-track interaction and environment loads[J]. Railway Engineering Science, 2020, 28(4): 408-423.
- [22] Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(24): 5443-5454.
- [23] Penner E. Floor heave due to biochemical weathering of shale[C]//Proceedings of the 8th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Moscow, U.S.S.R. National Academic Press, Washington, DC, 1973: 151-158.
- [24] Matheson G D, Jones G L. The habit and form of gypsum crystals in Irish mudstone aggregate affected by pyrite-induced swelling[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 2015, 48(3/4): 167-174.
- [25] Boon M, Heijnen J J. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(1): 27-41.
- [26] 卢涛,魏德洲,张瑞洋,等.一株嗜酸氧化亚铁硫杆菌的鉴定及浸矿性能[J].东北大学学报(自然科学版),2016,37(1): 89-93.
- Lu Tao, Wei Dezhou, Zhang Ruiyang, et al. Identification and bioleaching capacity of an *acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2016, 37(1): 89-93.
- [27] Sutton D, McCabe B, O'Connell A, et al. A laboratory study of the expansion of an Irish pyritic mudstone/siltstone fill material[J]. Engineering Geology, 2013, 152(1): 194-201.
- [28] 张栋,陈锋,尧俊凯,等.高速铁路路基填料硫含量控制标准与检测方法[J].中国铁道科学,2025,46(4):48-55.
- Zhang Dong, Chen Feng, Yao Junkai, et al. Control standards and testing methods for sulfur content in high-speed railway subgrade fill materials[J]. China Railway Science, 2025, 46(4): 48-55.

Micro-scale evolution and expansion mechanism of pyrite oxidation in high-speed railway subgrade fills

Yao Junkai, Cai Degou, Yan Hongye, Zhang Dong

(National Key Laboratory of High-Speed Railway Track System, China Academy of Railway Sciences Corporation Limited, Beijing 100081, China)

Abstract: Oxidation-induced expansion of pyrite-bearing railway subgrade filler is a significant cause of subgrade heaving diseases, yet its meso-scale evolution patterns and deformation mechanisms under the coupled effects of water, air, and heat remain unclear. To investigate the heaving deformation characteristics of pyrite-bearing high-speed railway subgrade and the meso-macro evolution mechanisms of the filler, this paper takes pyrite-bearing subgrade filler as the research object. Controlled variable tests are conducted by regulating oxygen

concentration and temperature, monitoring the leaching behavior of ions such as SO_4^{2-} . Combined with techniques including X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), the mineral transformation processes and pore structure evolution characteristics are tracked. The influence patterns of environmental factors on the pyrite oxidation rate and product formation are analyzed, revealing the microstructural deterioration mechanism and the evolution process of expansion deformation induced by the oxidation reaction. The results show that oxygen concentration is the dominant factor affecting the initial oxidation rate of pyrite, while high temperatures significantly accelerate product formation and structural degradation. Under high-oxygen and high-temperature conditions, the SO_4^{2-} concentration in the samples increased markedly, accompanied by the formation of numerous microcracks and flaky secondary mineral precipitates, and the internal structure transitioned from dense to loose, exhibiting distinct expansive characteristics. The oxidation process was also accompanied by carbonate dissolution, cementation breakdown, and iron salt precipitation, which further intensified the disintegration and volumetric expansion of the material. Under the coupled effects of water, air, and heat, pyrite-bearing subgrade fillers are prone to oxidation-induced expansion, resulting in local structural disturbance and volume growth, ultimately causing subgrade heave deformation of high-speed railway. The research results can provide a theoretical basis and technical support for the prevention and engineering treatment of subgrade heave disease in high-speed railways.

Key words: High-speed railway; Subgrade heave; Pyrite oxidation; Sulfur-bearing filler; Expansive deformation mechanism

(责任编辑 王蕴嘉)