

論文 硫化鉄を含有する骨材を使用したモルタルの内部膨張要因の評価

宮本 慎太郎*1・吉田 夏樹*2・安藤 陽子*3・川端 雄一郎*4

要旨：海外の一部地域で *pyrrhotite* をはじめとした硫化鉄を含有する骨材を使用したコンクリートの内部膨張劣化が報告されている。本研究では当該劣化に対する促進試験を行い供試体の膨張挙動と内部の相組成変化を観察した。その結果、劣化した供試体で *ettringite* 等は観察されなかったが、*pyrrhotite* の酸化反応によって *goethite* や水酸化鉄が生成した部分で骨材からセメントマトリックスまで延伸するひび割れが生じていた。なお、本研究で行った促進試験では *pyrrhotite* の酸化の過程でセメントマトリックスに漏出した硫酸イオンが供試体外まで溶出してしまうことが判明したため、促進試験の方法を改善する必要があることがわかった。

キーワード：硫化鉄，内部膨張，*pyrrhotite*，酸化反応，硫酸塩劣化

1. はじめに

カナダやヨーロッパの一部地域では硫化鉄である *pyrrhotite* (磁鉄鉱： Fe_{1-x}S の化学式で表され、 x は 0～0.125 の範囲を取る非化学量論的化合物である) を含有する骨材をコンクリート用骨材として使用したことに起因するコンクリートの劣化が問題となっている^{1)~4)}。当該劣化はポップアウトを起こすようなものだけでなく内部膨張に起因したひび割れを起こすものまで幅広く確認されている。日本では *pyrite* (黄鉄鉱： FeS_2) が骨材に含有していたことが原因でコンクリート表面にポップアウトが生じた事例が幾つか報告されている⁵⁾ が、*pyrrhotite* での事例は報告されていない。劣化の変状の違いについては使用された硫化鉄の岩種の違いが強く影響しているようであり、著者らの調査では、特に *pyrrhotite* を含有する岩種を使用した場合に、ひび割れを伴う大規模な劣化が生じていることを報告している⁶⁾。

Pyrrhotite がコンクリートの内部膨張を引き起こすメカニズムについては諸説考えられている。まず一つ目は骨材自身の膨張によるものである。*Pyrrhotite* は酸化反応の過程において *goethite* (針鉄鉱： $\text{FeO}(\text{OH})$) や水酸化鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) が二次鉱物として生成される⁷⁾。この *pyrrhotite* と *goethite* や水酸化鉄の体積差により膨張が生じるというものである。実際に、幾つかの既報で膨張が生じたサンプルから *goethite* や水酸化鉄が観察されている^{8)~10)}。*Schmidt* らは *pyrrhotite* が酸化して *goethite* や水酸化鉄が生成された場合、この二つの二次鉱物の生成割合が 1 : 1 の場合で骨材の最大膨張率が 0.07 % であり、この膨張率は十分に骨材にひび割れが発生するレベルであることを論拠に内部膨張の主要因は *pyrrhotite* の酸化によるものと報告している⁸⁾。

二つ目の仮説については、*goethite* や水酸化鉄の生成に伴う膨張に加え、硫化鉄から溶出した硫酸イオンが液相中の硫酸イオン濃度を上昇させることで *ettringite* や *thaumasite* が二次鉱物として生成し膨張が助長されるというものである。この仮説について、*Tagnit-Hamou* らはまず *pyrrhotite* の酸化によって *goethite* と水酸化鉄が生成されることで一次膨張が生じ、その後、*pyrrhotite* から溶出した硫酸イオンの影響によって *ettringite* が生成されることで二次膨張が生じると考察している⁹⁾。カナダのラヴァル大学のチームでは、硫化鉄骨材に起因するコンクリートの内部膨張劣化について促進試験を提案している。この研究チームでは、当該劣化により損傷を受けたサンプル中に *thaumasite* が含まれていたことに着目し、促進試験では硫化鉄の酸化を促進させるために中～高温でかつ中湿度の環境にサンプルを暴露する第 1 フェーズと *thaumasite* の析出を促す目的で低温環境に曝露する第 2 フェーズに分けて実験することを提案している^{10)~12)}。

以上のように、現時点においても *pyrrhotite* を骨材として使用した場合に生じるコンクリートの内部膨張劣化についての発生メカニズムに関する議論は続いている。本研究では当該劣化の発生メカニズムを明らかにすることとラヴァル大学が提案している硫化鉄含有骨材を使用したモルタルバーを用いた促進試験¹⁰⁾の妥当性を明らかにする目的で、*pyrrhotite* を含む硫化鉄を細骨材として使用してラヴァル大学のチームが提案している促進試験を実施し、膨張率の推移とセメントマトリックスと骨材の相組成の変化を偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて観察し、当該劣化の発生メカニズムを整理することを試みた。

*1 東北大学 大学院工学研究科土木工学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

*2 一般財団法人 日本建築総合試験所 博士 (工学) (正会員)

*3 (株) 太平洋コンサルタント 博士 (工学) (正会員)

*4 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 博士 (工学) (正会員)

表－１ 研究用ポルトランドセメントの化学組成（wt%）

Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
0.97	21.41	4.84	3.20	65.01	1.08	2.02	0.33	0.43	0.24	0.18	0.10	0.009

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では研究用普通ポルトランドセメント（N，セメント協会製。密度：3.16 g/cm³，比表面積：3,260 cm²/g）を結合材として，Nに炭酸カルシウム特級試薬（関東化学製）を10%内割で添加した。表－1に研究用普通ポルトランドセメントの化学組成を示す。なお，炭酸カルシウムを添加した理由については，既報において当該劣化が生じたサンプルに thaumasite が析出していたとの報告があったため，thaumasite を組成する炭酸イオンを系内に供給するためである。また，骨材は pyrrhotite と pyrite（黄鉄鉱：FeS₂）を含むカナダ産の硫化鉄含有骨材（紫蘇輝石斑レイ岩）で，粒径 5 mm 以下に調整したものを実験に使用した。なお，本研究では硫化鉄含有骨材を 100 %使用した細骨材と硫化鉄含有骨材と標準砂を 1：1 の質量比率で混合した細骨材の 2 水準用意した。

2.2 供試体の作製方法

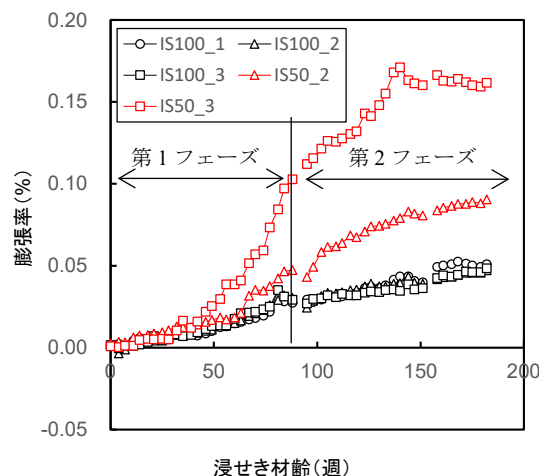
水結合材比（W/B）について，既報により W/B が高い住宅基礎コンクリートにおいて当該劣化が発生したとの報告があることから，住宅基礎コンクリートを想定して，W/B＝0.65 に設定した¹⁾。加えて，結合材と細骨材の質量比率は 1：2.73 としてモルタルを練り混ぜた，なお，硫化鉄含有骨材を 100 %使用して作製したモルタルについては IS100 と，硫化鉄含有骨材を 50 %使用して作製したモルタルについては IS50 と呼称する。

練り混ぜたモルタルは内寸 25 × 25 × 285 mm の鋼製型枠に打ち込み，両端には膨張量測定用のステンレスプラグを埋設した。なお，Rodrigues らの報告ではチタンプラグを使用しているが，本研究ではステンレスプラグを使用した。打ち込み後の供試体は 20 ± 2 °C の湿気箱内で 72 時間養生して，その後脱型して促進試験に供した。

2.3 促進試験の手順

促進試験は Rodrigues らの報告を参考にした¹²⁾。促進試験は第 1 フェーズと第 2 フェーズに分かれており，第 1 フェーズは硫化鉄の酸化反応を目的としたものであり，第 2 フェーズは thaumasite の生成を促進させることが目的である。なお，促進試験については IS100 と IS50 の両方についてそれぞれ三つの供試体を試験に供したため，一部のグラフの表記については，IS100_1 の様に供試体名の後ろに供試体ナンバーを付記している。

第 1 フェーズでは供試体を 80 °C，R.H. 80 %の環境に 88 日間曝露し，第 2 フェーズでは供試体を 4 °C，R.H.



図－１ 促進試験における供試体の膨張率の推移

100 %の環境に 94 日間曝露した。なお，この曝露の間に 1 週間に 2 度，供試体を 20 °C に設定した恒温室に移動し，6 %次亜塩素酸ナトリウム溶液に 3 時間浸せきして pyrrhotite の酸化を促した。このとき，6 %次亜塩素酸ナトリウム溶液は浸せきの度に交換した。加えて，6 %次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸せき後の供試体はドラフトチャンバー内で 3 時間静置した後に長さ変化測定器で供試体の膨張率を測定し，各フェーズの曝露環境に移動した。このとき，膨張率を測定する前に毎回ステンレスプラグに生じた錆をやすりで除去した。

2.4 測定項目

促進試験において第 1 フェーズと第 2 フェーズが終了した供試体は偏光顕微鏡でひび割れ状況や含有鉱物を観察した後，同一の鏡面研磨薄片を用いて走査型電子顕微鏡（SEM）による反射電子像（BSE）およびエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）によって得られた元素量の比較から生成物を同定した。以下に，偏光顕微鏡と SEM による測定の概要を示す。

観察用試料には，切断したモルタルをエポキシ樹脂で包埋した後，厚さ 20 μm まで研磨した鏡面研磨薄片を用いた。偏光顕微鏡観察で pyrrhotite の同定には透過光に加え，反射光も用いた。SEM・EDS には，鏡面研磨薄片に導通のために炭素蒸着を施した。

3. 実験結果と考察

3.1 促進試験における膨張率の推移と外観

図－1 に促進試験における供試体の膨張率の推移を示



図－２ ステンレスプラグの腐食状況



図－３ ポップアウトの発生状況（IS50）

す。なお、IS50_1については促進試験中に破損したため膨張率のデータが取得できなかった。図－１より、すべての供試体において膨張が確認できた。なお、IS50の方がIS100と比較して膨張率が大きくなっている傾向が読み取れるが、図－２に示すように次亜塩素酸ナトリウムの影響によりステンレスプラグが腐食したため、この影響も膨張率の値に影響している可能性がある。加えて、硫化鉄骨材の混合率と膨張率の関係に関する既往の研究は確認できなかったため、硫化鉄骨材の混合率と膨張率の関係についてはチタンプラグなど腐食の影響を受けないプラグなどを用いて再度データを取得して信頼性を高める必要があると考えられた。

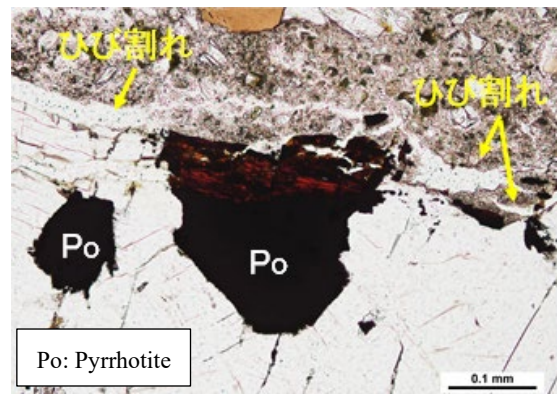
次に、図－３に促進試験後の供試体の外観を示す。図－３より、促進試験を行うことで供試体の表層においてポップアウトが生じている様子が観察できた。加えて、ポップアウトが生じた部分では錆汁が滲出している様子も観察できた。したがって、ポップアウトが生じた原因については硫化鉄が酸化反応によって膨張したためと考えられたが、膨張の直接的な原因については goethite や水酸化鉄が生成したためか、硫化鉄からの硫酸イオンの漏出によって ettringite などの水和物が生成されたかについては外観の観察からは特定はできなかった。

3.2 偏光顕微鏡および SEM による劣化部の観察

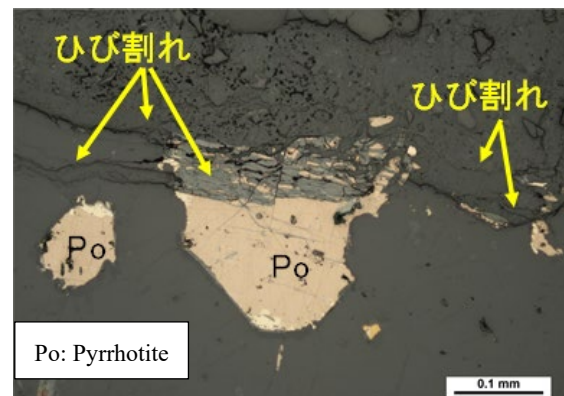
(1) 内部膨張によるひび割れ状況の観察

本研究では、硫化鉄が膨張した直接的な原因を明らかにする目的で偏光顕微鏡および SEM・EDS 分析を実施した。ひび割れ箇所の偏光顕微鏡観察を行ったところ、ひび割れの起点となる部分には反射光により紅クリーム色で同定される pyrrhotite が、錆の生成を伴って認められた（図－４、図－５）。なお、偏光顕微鏡下ではひび割れ内に膨張の原因となる生成物を確認することはできなかった。

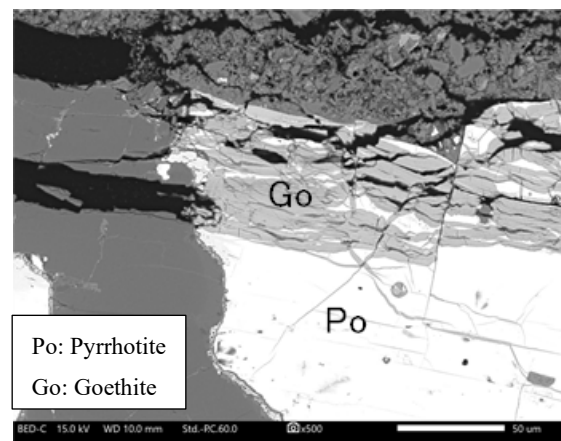
図－６に pyrrhotite の同一箇所を SEM で観察した BSE 像を示し、表－２に EDS で取得した化学組成を示す。なお、分析箇所を図－７、図－８に示した。図－６より硫化鉄部分においても輝度が高い部分と低い部分に分かれ



図－４ 硫化鉄が酸化した部分の偏光顕微鏡写真（単ニコル）（IS100）



図－５ 硫化鉄が酸化した部分の偏光顕微鏡写真（反射光）（IS100）



図－６ 酸化した硫化鉄の BSE 像（IS100）

表—2 EDS で取得した硫化鉄およびその近傍の化学組成 (wt%)

Spot	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Total
E1 *	0.12	0.00	0.01	59.06	0.00	0.00	0.69	0.13	0.10	36.39	0.01	0.08	96.58
E2	0.34	0.00	0.03	63.68	0.01	0.03	12.20	0.71	0.02	2.91	0.00	2.01	79.93
E3	7.53	0.15	14.04	4.94	0.00	0.18	39.65	0.48	1.36	1.36	0.00	8.00	69.69
E4	1.42	0.28	13.90	2.21	0.04	0.15	40.15	0.18	0.65	0.65	0.15	10.43	59.78

*E1 は、酸化していない金属として、元素の質量濃度を示した。

< 鉱物ごとに理論値に基準化した組成式 >

E1 : pyrrhotite $\text{Fe}_{0.93}\text{S}_{1.00}$

E3 : friedel's salt $(\text{Ca}_{3.35}, \text{Na}_{0.05})_{3.40} (\text{Al}_{1.30}, \text{Si}_{0.59}, \text{Fe}_{0.29})_{2.19} [(\text{2Cl})_{0.53}, (\text{SO}_4)_{0.08}, (\text{2OH})_{0.39}]_{1.00} \text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

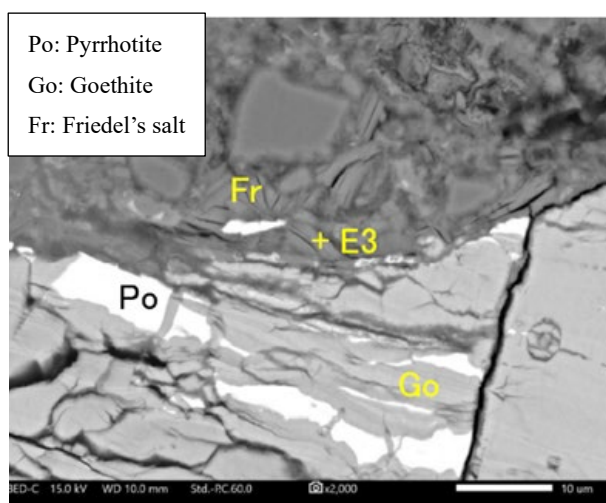
E4 : friedel's salt $(\text{Ca}_{4.08}, \text{Na}_{0.02})_{4.10} (\text{Al}_{1.56}, \text{Si}_{0.13}, \text{Fe}_{0.16})_{1.85} [(\text{2Cl})_{0.84}, (\text{SO}_4)_{0.05}, (\text{2OH})_{0.11}]_{1.00} \text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ていることが確認できた。また、この傾向としては硫化鉄内部に輝度が高い部分があり、外側は輝度が低い部分で占められていることがわかった。輝度の高い部分 (E1) は EDS の成分分析の結果から $\text{Fe}_{0.93}\text{S}$ の鉱物組成が得られることから、pyrrhotite であることが確認され、輝度の低い部分は酸化物の合計が 80 % 程度であることから、pyrrhotite が酸化して生成された goethite や水酸化鉄である可能性が高いと考えられた。

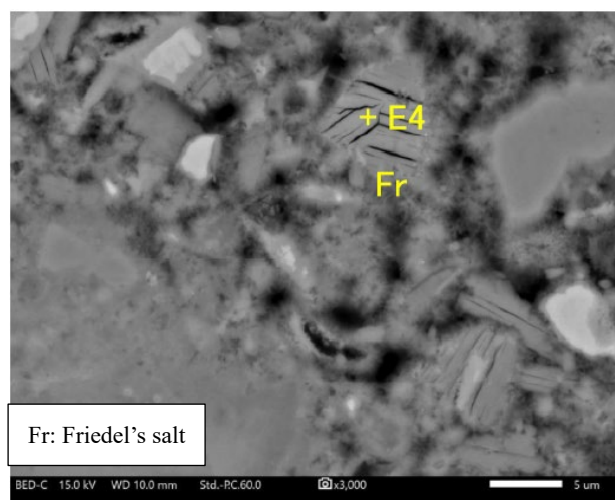
次に、サンプルのひび割れ状況を観察する。図—6 より、反射電子像においても、goethite や水酸化鉄が生成されている部分において非常に多くのひび割れが生じていることが確認でき、このひび割れの一部はセメントマトリックスにまで延伸していることが確認できた。しかしながら、電子顕微鏡下においても、ひび割れ内に生成物は確認されなかった。これらの結果に基づくと、ひび割れは pyrrhotite の酸化反応によって生成した goethite や水酸化鉄の部分の起点として生じ、その一部がセメントマトリックスにまで延伸したと考えられた。加えて、pyrrhotite (E1) と goethite や水酸化鉄 (E2) の化学組成を比較すると、pyrrhotite は酸化した過程で SO_3 濃度が急激に低下していることがわかる。また、pyrrhotite の酸化によって構造が粗くなったため、セメントマトリックス部にカルシウムイオンが浸透し、goethite や水酸化鉄の部分において CaO 濃度が増加していることも確認できた。しかしながら、ettringite を組成する Al_2O_3 濃度や thaumasite を組成する SiO_2 の急激な増加は確認できなかったことから pyrrhotite が酸化した部分において ettringite や thaumasite が生成し膨張を助長してひび割れが生じたということは考えられなかった。すなわち、pyrrhotite が酸化した部分に生じているひび割れは、pyrrhotite の酸化反応によって生成した goethite や水酸化鉄の影響であると考えられた。

(2) 内部膨張によるひび割れ発生メカニズムの整理

これまでの観察では、pyrrhotite の酸化反応によって生成した goethite や水酸化鉄の影響でひび割れが発生した

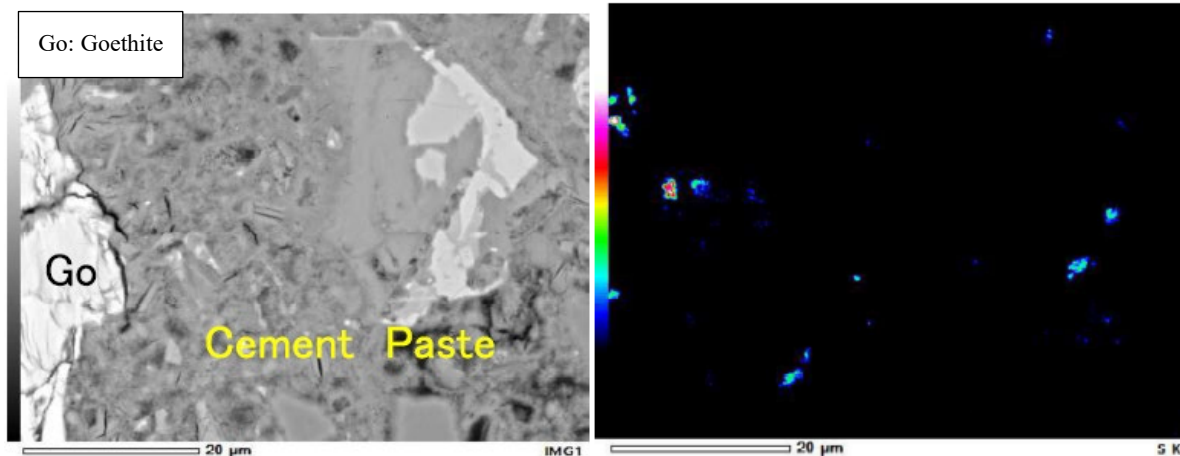


図—7 セメントマトリックスと骨材の界面部の BSE 像 (IS100)



図—8 セメントマトリックス部の BSE 像 (IS100)

可能性が高いと考えられた。ただし、セメントマトリックスと骨材の界面やセメントマトリックス部においても pyrrhotite の酸化による硫酸イオンの溶出によって ettringite が生成され、これが膨張に寄与している可能性



(a) EDS マッピングした対象部分

(b) 対象部分における硫黄の濃度分布

図－9 酸化した硫化鉄近傍における硫黄の濃度分布 (IS100)

も考えられた。このような理由からセメントマトリックスと骨材の界面とセメントマトリックス部にも着目することとする（図－7 の E3，図－8 の E4）。

まず，セメントマトリックスと骨材界面に生成した水和物を観察するため，界面部（図－7 の E3）の化学組成を EDS により取得した（表－2）。その結果，酸化剤として使用した次亜塩素酸ナトリウムの影響と考えられる塩化物イオンが 8.00 % 存在していた。また，この部分の化学組成の比率を観察すると， $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.82$ ， $\text{Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.57$ ， $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$ であったため，この比率を踏まえると *ettringite* と同様に Al_2O_3 に組成される水和物としては *friedel's salt* が多く生成していることが確認でき，加えて $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ が非常に小さいことから *ettringite* が生成している可能性は非常に低いと考えられた。

次に，セメントマトリックスに生成した水和物を観察するため，セメントマトリックス部（図－8 の E4）の化学組成を EDS により取得した（表－2）。その結果，塩化物イオンは界面部と比較して濃度が高く 10.43 % 存在していた。また，この部分の化学組成の比率を観察すると， $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.89$ ， $\text{Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.75$ ， $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.05$ であり，界面部と比較してより *friedel's salt* の比率が大きい可能性が考えられた。加えて $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ が界面部よりも小さいことから，界面部と比較してより *ettringite* が生成している可能性は低いと考えられた。

このように，セメントマトリックスと骨材の界面部やセメントマトリックス部においても硫酸イオン濃度は非常に低い結果となっており，*ettringite* が生成する可能性は非常に低いことが考えられた。最後に，この考察をより信頼性の高いものにするため，*pyrrhotite* が酸化して *goethite* や水酸化鉄が生成した部分とセメントマトリックス部分の広範囲について EDS マッピングを行い，硫黄の濃度分布を観察した。その結果，対象領域に硫黄はほ

とんど存在していないことがわかった。これらの結果を総合的に判断すると，硫化鉄を含有する骨材を使用したモルタルの内部膨張メカニズムについては，Schmidt らが主張しているように，硫化鉄の酸化によって *goethite* や水酸化鉄が生成したことが主要因と考えられた⁸⁾。

(3) 促進試験方法に関する課題

ラヴァル大学のチームが提案している促進試験を行った結果，*goethite* や水酸化鉄の部分，界面部，セメントマトリックス部において硫黄がほとんど存在していなかったことが明らかになった。当該現象については以下の理由が考えられた。

促進試験では次亜塩素酸ナトリウムを硫化鉄の酸化剤として用いたが，次亜塩素酸ナトリウムには塩化物イオンが含まれる。したがって，硫化鉄の酸化とともに供試体内部に塩化物イオンが浸透することが考えられた。塩化物イオンが供試体内部に浸透し，塩化物イオンの濃度が上昇するとセメントマトリックスの相組成は *ettringite* ではなく *friedel's salt* で安定することが考えられた。そして *friedel's salt* で相組成が安定した場合，供試体内部に存在する硫酸イオンは液相中に存在することになる。さらには，硫化鉄の酸化により生じたひび割れの影響で供試体は粗な構造になることも相まって，供試体内外におけるイオンの授受が速やかに進むようになり，供試体外に硫酸イオンが溶出したと考えられた。

ただし，本研究で行った促進試験では *ettringite* が生成する可能性は低いことがわかったが，Tagnit-Hamou らの研究では実際に硫化鉄の使用による内部膨張が起こったサンプルにおいて *goethite* の他に *ettringite* の生成も確認している⁹⁾。加えて，Tagnit-Hamou らは *pyrrhotite* の酸化による *goethite* などの生成は一次的な膨張であり，*ettringite* の生成により二次的な膨張が生じると報告している。すなわち，Tagnit-Hamou らが実施した実際に当該

劣化が顕在化した部材のサンプルを分析したケースとは異なり、本研究で適用した促進試験では次亜塩素酸ナトリウムの影響によって硫酸イオンが供試体外に溶出してしまうため二次的な膨張を再現できてない可能性が考えられた。これらを踏まえると、酸化剤の種類や酸化の方法などいくつかの要素を検討して促進試験の方法を改善していく必要があることが示唆された。

4. 結論

本研究では、硫化鉄を含有する骨材をコンクリートに使用した場合の内部膨張によるひび割れのメカニズムを明らかにする目的でラヴァル大学のチームが提案している促進試験を実施して膨張率を測定し、促進試験終了後の供試体を SEM および EDS によって観察した。以下に得られた知見を示す。

1) 硫化鉄含有骨材を使用したモルタルの内部膨張に起因するひび割れ発生メカニズムについて

硫化鉄含有骨材を使用した供試体を促進試験に供したところ、コンクリート表面においてポップアウトが生じ、さらには、表面から深さ 5 mm 程度までに存在している pyrrhotite は酸化反応により goethite や水酸化鉄に変化していた。この時、SEM-EDS の結果から、ひび割れが発生している部分において ettringite や thaumasite の析出は認められなかったことから、pyrrhotite の酸化反応による goethite や水酸化鉄の生成が硫化鉄含有骨材に生じるひび割れの直接的な要因と考えられた。

2) 本研究で適用した促進試験が有する課題について

促進試験が終了した供試体について、pyrrhotite が酸化した近傍、セメントマトリックスと骨材の界面およびその周囲のセメントマトリックスには硫酸イオンはほとんど存在していなかった。これは次亜塩素酸ナトリウムに供試体を浸せきした際に、供試体内に塩化物イオンが浸透し、ettringite ではなく friedel's salt が相組成として安定したため、硫酸イオンは液相中に存在し供試体外に溶出してしまったためと考えられた。したがって、本研究で行った促進試験では ettringite や thaumasite の生成による膨張の評価が困難であるため、硫化鉄の新たな酸化方法を検討する必要があることがわかった。

謝辞

本研究で行った実験は日本コンクリート工学会の 2020 年度研究助成を受けて行ったものである。また、本研究で使用した硫化鉄含有骨材を入手するにあたり、ラヴァル大学の Fournier 教授と国立環境研究所の山田一夫博士に多大な助力を頂いた。加えて、JCI-TC211A 委員会では関友則博士、扇嘉史氏をはじめ委員会メンバーから

貴重な意見を頂いた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Rodrigues A. et al. : Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms, *Cement and Concrete Research*, Vol.42, pp.1336-1347, 2012
- 2) Dose M : Cases in Sweden where sulphides minerals may contribute to damages in concrete, *Workshop Impact of sulphide minerals (pyrrhotite) in concrete aggregate on concrete behavior*, pp.24-29, 2018
- 3) Pyy H. : Cases in Finland where sulphide minerals in aggregate have caused damages in Concrete structures, *Workshop Impact of sulphide minerals (pyrrhotite) in concrete aggregate on concrete behavior*, pp.30-41, 2018
- 4) Moum J. and Rosenqvist I. Th. : Sulfate attack on concrete in the Oslo region, *Journal of American Concrete Institute*, Vol.56, pp.257-264, 1959
- 5) 寺内 伸 : 打放しコンクリート表面の汚染事例とその原因・対策, *日本大学生産工学部学術講演会講演概要*, Vol.38, pp.4~13, 2005
- 6) 宮本慎太郎, 安藤陽子, 川端雄一郎, 関 友則, 吉田夏樹 : 骨材に含まれる硫化鉄がコンクリートの膨張劣化に及ぼす影響, *コンクリート工学*, Vol.59, No.10, pp.894-900, 2021
- 7) Belzile N. : A review on pyrrhotite oxidation, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol.84, pp.65-76, 2004
- 8) Schmidt T. et al. : Physical and Microstructural Aspects of Iron Sulfide Degradation in Concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp.263-269, 2011
- 9) Tagnit-Hamou A., Saric-Coric M. and Rivard P. : Internal deterioration of concrete by the oxidation of pyrrhotitic aggregates, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp.99-107, 2005
- 10) Rodrigues A. et al. : Evaluation Protocol for Concrete Aggregates Containing Iron Sulfide Minerals, *ACI Materials Journal*, Vol.113, No.3, pp.349-359, 2015
- 11) Guirguis B. and Shehata M. H. : A new screening test to evaluate the presence of oxidizable sulphide minerals in coarse aggregates, *Construction and Building Materials*, Vol.154, pp.1096-1104, 2017
- 12) Rodrigues A., Duchesne J. and Fournier B. : A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.73, pp.96-110, 2015