

石灰石粉末懸濁水を利用した黄鉄鉱含有掘削ずりに起因する硫酸酸性水の発生抑制方法

城 まゆみ^{*1}・山本 肇^{*1}・青木 智幸^{*1}・今村 聡^{*1}

Keywords :Pyrite, Sulfuric acid, Lime slurry, Gypsum, Neutralization, Column tests

黄鉄鉱, 硫酸酸性水, 石灰石粉末懸濁水, 石膏, 中和, カラム試験

1. はじめに

日本列島に広く分布する堆積岩には、黄鉄鉱が含まれていることが多い。黄鉄鉱は、地中の還元環境下にある場合には安定した鉱物であるが、掘削等によって酸化環境下に曝されると、酸化溶解反応が進行し、硫酸を生成する。

従来より、黄鉄鉱に起因した硫酸酸性水等の対策は、鉱山分野では強酸性化した坑廃水の中和処理¹⁾、農業分野では酸性硫酸塩土壌の改良²⁾など、研究、および開発が進められてきた。

近年、環境汚染が人の健康へ与える影響について、社会的な関心が高まり、これに呼応して、土壌汚染対策法が施行された。土壌汚染対策法は、主に有害物質使用特定施設の廃止時に適用されるもので、人為由来の汚染土壌を対象としている。建設工事で主に遭遇する自然由来の重金属等を含有する岩盤（土壌）は土壌汚染対策法の対象ではないが、建設分野において発生する掘削ずりに対しても、同法律の基準を適用し、基準に適合しない場合には、同法律の定める方法によって処分されることが望まれていることが多い。そのため、重金属等の汚染物質を特に多量に含有する鉱山地域で発生したトンネルの掘削ずりなどについては、その都度、対策が検討され、実施されてきた³⁾。

本研究では、黄鉄鉱を含有した掘削ずりを無対策で盛土（または、埋土）したために、酸性水が後年になって発生した場合の事後対策として、石灰石粉末懸濁水の対象領域への注入による中和効果に着目し、その方法の実用化を目指してきた。同方法の適用性を室内試験により検討したので報告する。

2. 石灰石粉末懸濁水による中和方法

本研究で新規に開発した、石灰石粉末懸濁水の注入による中和対策は、硫酸酸性水を発生する可能性のある、または、既に発生した掘削ずりの盛土場（埋土場など）に、石灰石粉末の懸濁水を注入し、硫酸酸性水の発生を抑制する方法である。石灰石粉末懸濁水の対象領域への施用は、ボーリング孔等を利用して実施する。図-1に、本方法の概念図を示す。

中和材として石灰石を利用することの長所は、多量に施用した場合でも、pHは8~9程度までしか上昇せず、他の多くの中和材のようにpHの過剰な上昇によるアルカリ汚染を引き起こす可能性がないことにある。

本方法の開発課題は、①継続的な中和効果を得るために必要な石灰石粉末の量の把握、②石灰石粉末懸濁水を掘削ずりに施用した場合に生じる偏った充填状況が、中和効果に与える影響の確認の2点である。ここでは、上記課題を室内試験によって検討した結果を記す。

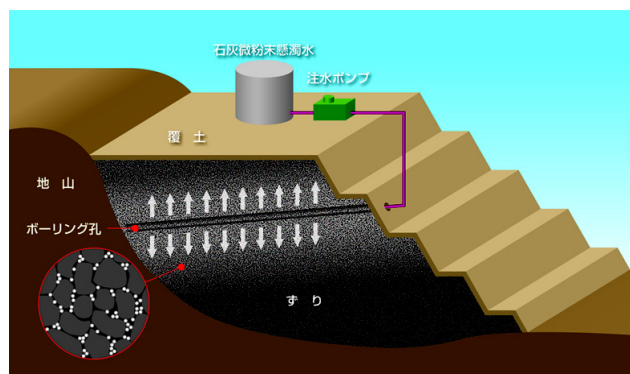


図-1 石灰石粉末懸濁水法のイメージ

Fig.1 Schematic view of the neutralization method using lime slurry.

*1 技術センター土木技術研究所地盤・岩盤研究室

3. 室内試験による中和効果の検討

3.1 試験目的

石灰石粉末を用いた懸濁水注入法での中和効果、およびその持続性を確認することを目的とし、次の室内試験（バッチ試験 1 種類、カラム試験 2 種類）を実施した。以下に各試験の目的を記す。

(1) バッチ試験

硫酸酸性水の中和に必要な石灰石粉末の量を求めるため、石灰石粉末と掘削ずりの混合比を変えた場合の中和効果の違いを調べる。

(2) カラム試験

(a) 混合試験

本試験は、石灰石粉末が掘削ずりに均一に充填されている場合に、より現実に近い条件である流水条件下で、硫酸酸性水を中和するために必要な石灰石粉末の量を把握する目的で実施する。特に、流水条件下で懸念される石灰石粉末の流出や、掘削ずりの粒径が大きくなることによる硫酸の生成速度の低下（細粒の方が比表面積が大きいいため、硫酸の生成速度は速いと考えられる）が、中和効果に与える影響を確認し、バッチ試験結果で得られた石灰石粉末量について、増減の必要性の有無を調べる。

(b) 懸濁水試験

本試験は、石灰石粉末懸濁水を実際の地盤に浸透させた際に生じる石灰石粉末の偏った充填状況が、中和効果に与える影響を把握する目的で実施する。

3.2 試験方法

(1) 試料

黄鉄鉱（ FeS_2 ）を含有する掘削ずりとして、石川県産の珪藻泥岩を使用した。岩石中の黄鉄鉱の含有率は、黄鉄鉱構成元素である硫黄イオン（S）を指標として求めた。硫黄の分析は、既往の研究⁴⁾に基づき、総量だけでなく、形態別でも行った。その結果、岩石に含まれる総硫黄（Total S）は水抽出硫酸塩硫黄（ $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}:\text{H}_2\text{O}$ 間隙水中に溶存、またはイオン交換される形態）と二硫化鉄硫黄（ FeS_2-S ）+炭素結合硫黄（ $\text{C}-\text{S bond}-\text{S}$ ）から成ることがわかった。水抽出硫黄は黄鉄鉱が酸化溶解したものと考えられるため、本岩石の黄鉄鉱の含有率は全硫黄の含有率から求めることとした。本岩石中の S 含有率は 1.3～1.9wt%であった。

中和材は、バッチ試験では山口県産の石灰石を使用し、産地を限定することによって、産地の違いによる反応特性のばらつきを少なくした。カラム試験では、建設工事で広く利用されている JIS 規格の舗装用石灰石粉を使用した。どちらの中和材も主要構成鉱物は方解石（ CaCO_3 ）である。

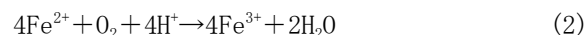
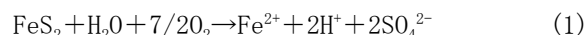
岩石中の CaCO_3 の含有率は、熱分析による減量を確認後、蛍光 X 線（XRF）により元素分析を行った。その結果、CaO は 56.4～56.6wt%であり、 CaCO_3 の含有率とすると 98.9～99.4wt%であった。

(2) バッチ試験

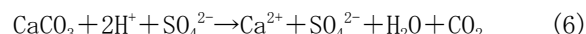
粒度調整した掘削ずり 50g（乾燥）と粒度調整した所定量の石灰石を、蒸留水 500g 中で反応させ、pH の経時変化を確認した。試験中、溶出成分の確認のため、複数回上澄み液を 1 回あたり 15cc 採取し、同量の蒸留水で補填した。採水は、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、検液として保存した。

黄鉄鉱の酸化経路⁵⁾と、方解石の中和反応を次の式に示す。

黄鉄鉱の酸化経路



方解石による中和反応式



(1) 式と (6) 式から、黄鉄鉱（ FeS_2 ）1 モルは方解石（ CaCO_3 ）1 モルで中和することがわかる。黄鉄鉱の指標として S イオン、方解石の指標として Ca イオンに着目すると、Ca と S のモル比（以降、Ca/S 比とする）は、理論上、1 : 2（ $\text{Ca}/\text{S}=0.5$ ）で中和する。したがって、本試験では、掘削ずりと石灰石の混合比は、 $\text{Ca}/\text{S}=0.5$ を中心に、石灰石の量を増減して設定した。また、石灰石の粒径による中和反応特性の違いを比較するため、粉末状にした石灰石を使った試験を 1 ケース（ $\text{Ca}/\text{S}=0.5$ ）を行った。表-1 に試験ケースを示す。

表-1 バッチ試験のケース

Table 1 Test cases of batch test

試験 ケース	掘削ずり (珪藻泥岩)		石灰石		混合物中の Ca/Sモル比
	粒径 (mm)	全重量(g) /Sの含有量(g)	粒径 (mm)	全重量(g) /Caの含有量(g)	
A-1	0~5	50 /0.785	0.425~ 0.85	0.25/0.098	0.1
A-2				0.74/0.294	0.3
A-3				1.23/0.491	0.5
A-4				2.45/0.981	1.0
A-5				3.68/1.472	1.5
B-1			0 ~0.075	1.23/0.491	0.5

表-2 カラム混合試験のケース

Table 2 Test cases of column test for mixture

掘削ずり (珪藻泥岩)			石灰石粉末	
粒径 (mm)	全乾燥重量(g) /Sの含有量(g)	細粒分*の混 合率 (%)	全重量(g) /Caの含有量(g)	混合物中の Ca/Sモル比
9.5 ~19.0	6748/128.2	0	0	0 (無添加)
			4.03/1.61	0.01
			20.16/8.06	0.05
			120.93/48.37	0.3
			201.55/80.62	0.5
0 ~19.0		20	201.55/80.62	0.5
		50		

*細粒分 $\phi 0 \sim 9.5\text{mm}$

(3) カラム試験

混合試験では、粒度調整後の掘削ずりを30分間蒸留水中に浸漬させ、排水後に表-2に示した量の石灰石粉末と混合した。これを、内径90mmの亚克力パイプに高さ約1.8mまで充填し、試験体とした。懸濁水試験では、同形状の亚克力パイプに、粒度調整、および30分間蒸留水に浸漬した後の掘削ずりのみを充填後、上部から表-3に示した石灰石粉末懸濁水（舗装用石灰石粉と蒸留水の混合物）を浸透させたものを試験体とした。これらの試験体は作成後12時間以上放置した。

なお、今回使用した珪藻泥岩は粒径が9.5mmよりも小さい場合には、水と接触すると泥濁化することが多く、粒度を調整して使用しても初期の粒度分布を保つことができないため、試験では粒径9.5mmよりも小さい粒径を細粒分として扱った。

試験方法は、両試験とも同様で、降雨量約30mm/h（10分間降水量約16mm）の激しい雨を想定し、蒸留水を1日1回、10cc/minの流量で20分間、カラム上部から滴下した。カラム内部を浸透した水は、カラム下部の排水孔で約1日（20~23時間）かけて回収した。採水はろ紙（No.5C）によってろ過し、検液として保存した。

(4) 検液の分析

バッチ試験によって得られた検液は、pH、 Ca^{2+} 濃度、 SO_4^{2-} 濃度を測定した。また、カラム試験によって得られた検液は、pH、 Ca^{2+} 濃度、 SO_4^{2-} 濃度、全鉄濃度（T-Fe）、無機炭素濃度（IC）を測定した。なお、pHはガラス電極法、 Ca^{2+} 濃度とT-Feは原子吸光法、ICは非分散赤外型赤外線分析法、 SO_4^{2-} 濃度はイオンクロマトグラフ法によって測定した。

3.3 試験結果と考察

(1) バッチ試験

表-3 カラム懸濁水試験のケース

Table 3 Test cases of column test for lime slurry and excavated rocks

実験 ケース	掘削ずり（珪藻泥岩）			石灰石粉末		懸濁水濃度 （石灰石粉末： 水）
	粒径範囲 （mm）	細粒分* の混合率（％）	全乾燥重量（g） /Sの含有量（g）	全重量（g） /Caの含有量（g）	混合物中の Ca/Sモル比	
b-1	0 ～19.0	20	6748 ／128.2	201.55/80.62	0.5	1：5
b-2		50		403.10/161.24	1.0	
b-3				403.10/161.24	1.0	1：5
b-4						

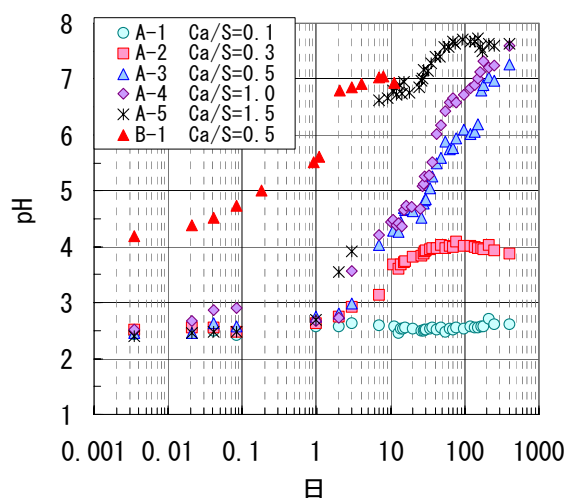
*細粒分 $\phi 0 \sim 9.5\text{mm}$ 

図-2 バッチ試験結果

Fig.2 Results of batch test.

バッチ試験におけるpHの経時変化を図-2に示す。図-2より、 $\text{Ca}/\text{S}=0.5$ 以上（A-3~A-5、B-1）であれば、石灰石の粒径によらず中和することがわかる。これは、理論と整合する結果であった。

試験終了後の固体試料について、X線回折粉末法により方解石と黄鉄鉱の残留の有無を確認した。典型例としてA-1~A-4の分析結果を表-4に示す。表-4よ

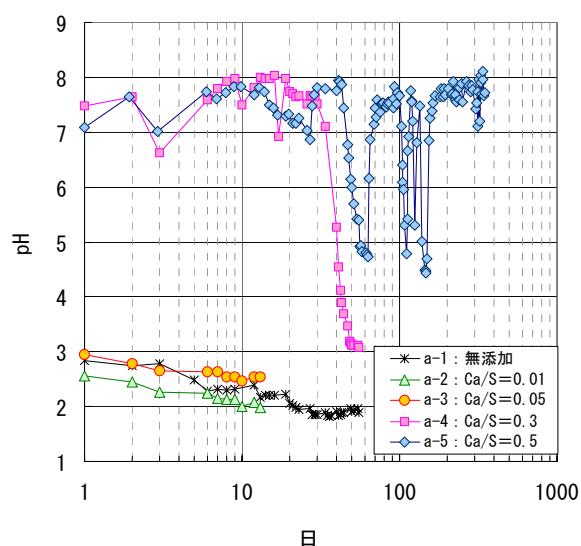


図-3 カラム混合試験結果
(掘削ずりの粒径：9.5～19.0mm)

Fig.3 Results of tests for mixture in column
(grain size of piles of excavated rocks:9.5～19.0mm)

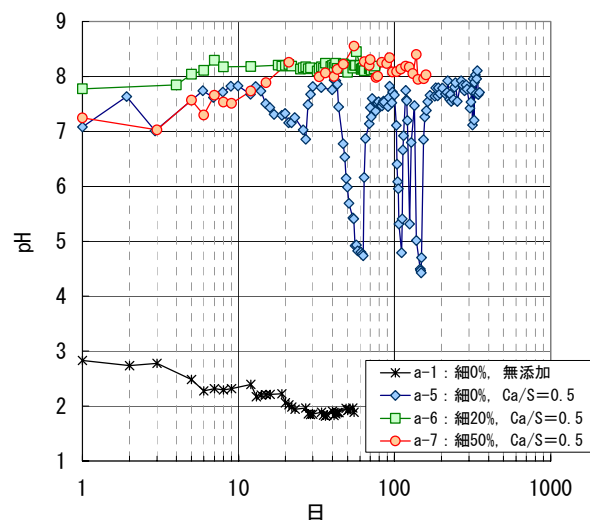


図-4 カラム混合試験結果
(Ca/S 比=0.5)

Fig.4 Results of tests for mixture in column
(Ca/S mol ratio=0.5).

表-4 X線回折粉末法の同定結果

Table 4 Calcite & pyrite minerals identified by XRD

鉱物名	A-1	A-2	A-3	A-4
黄鉄鉱	+++	-	-	-
方解石	-	-	±	+++

ピーク強度 +++: 強い, ±: 微弱, -: なし

り、中和しなかったケース (A-1, A-2) は、いずれも方解石は検出されず、消費されてしまっていることがわかる。一方、中和したケース (A-3, A-4) については方解石は検出されたが、黄鉄鉱は検出されなかった。これより、Ca/S=0.5 以上の場合の中和効果の持続性が確定できた。

(2) カラム試験

①混合試験

図-3 に、掘削ずりの粒径を礫サイズ (9.5～19.0mm) に統一し、Ca/S 比のみ変えたケース (a-1～a-5) の pH の経時変化を示す。図-3 より、Ca/S 比が 0.5 の場合 (a-5) については、試験の途中に何度か pH の低下がみられたものの、約 300 日間にわたり中和効果が継続していることがわかる。一方、Ca/S 比が 0.5 よりも小さいケースは、すべて中和効果は得られなかった。a-4 のケースについては約 30 日間中和効果が継続したが、最終的には低下した。

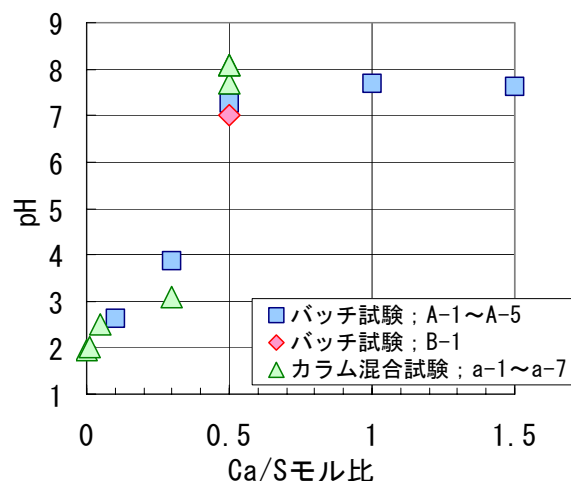
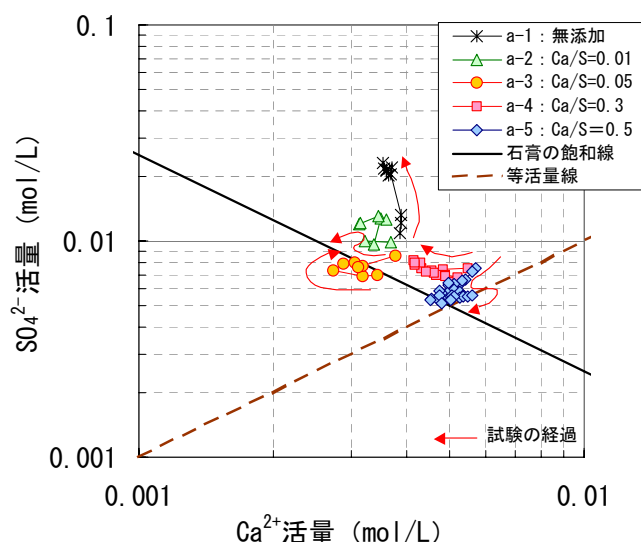


図-5 Ca/S 比と pH の関係

Fig.5 Relationship between Ca/S ratio and pH.

図-4 に、Ca/S 比は 0.5 と一定で、掘削ずりの粒度組成を変えたケース (a-5～a-7) における pH の経時変化を示す。図-4 より、Ca/S 比が 0.5 の場合には、掘削ずりの粒度組成の違いにかかわらず、中和効果 (pH≒8) が得られることがわかる。

カラム混合試験結果とバッチ試験の結果を比較するため、図-5 に Ca/S 比と pH の関係を示した。ここでバッチ試験の pH は、見かけ上平衡に達したと判断できる 200 日以降の pH の平均値とした。また、カラム混合試験の pH は、概ね一定と判断できる値の平均値とした。

図-6 Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量相関図Fig.6 Relationship between Ca^{2+} and SO_4^{2-} activity.

ただし、a-3 については、中和効果がなくなった時点の pH の値、a-5 については、一時的に低下した pH の値は除いて算出した平均値を採用した。図-5 より、カラム混合試験の結果はバッチ試験の結果と同じ傾向を示し、 $\text{Ca}/\text{S}=0.5$ 以上であれば pH は 7 以上となり、中和することがわかる。

以上より、 Ca/S 比が 0.5 より小さい場合には、全く中和しないか、中和しても効果が持続しないことがわかった。これは、石灰石粉末の施用量不足によるものと考えられる。

各ケースの石灰石粉末の消費量を確認するため、a-2～a-5 の検液の Ca^{2+} 濃度から、カラム下端から排出された Ca^{2+} の絶対量を計算した。その結果、排出した Ca^{2+} の量は、施用した石灰石粉末に含まれる Ca^{2+} 量の 9～75% であり、試験体中に Ca^{2+} が残留している可能性があることがわかった。

試験体中に残留している Ca^{2+} が、方解石として残留しているのか、新たな生成物として残留しているのかを検討した。前述の (6) 式で示される方解石と硫酸の反応によれば、検液中の Ca^{2+} と SO_4^{2-} は石膏 (CaSO_4) として析出する可能性があることがわかる。したがって、本試験の場合についても、 Ca^{2+} は石膏として試験体中に沈殿している可能性が高い。

次に、石膏が析出する可能性に着目し、検液中の Ca^{2+} と SO_4^{2-} の関係がどのような状態にあるかを確認するため、a-1～a-5 の検液の Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量を求め、両者の関係を調べた。図-6 に Ca^{2+} 活量と SO_4^{2-} 活量の

関係を示す。

活量は、溶液の化学反応を検討する際、溶液中のイオン濃度の測定値（分析濃度）を、実際の反応に寄与する濃度（実効濃度）に変換した量で、分析濃度に活量係数 (γ) をかけることによって求められる。今回、 γ を、各検液の主成分と考えられる Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 換算、 Fe^{3+} の 4 種についての分析濃度に基づき、以下に示す Davies の式より算出した。

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.3I \quad (7)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (8)$$

γ_i は活量係数、 A は圧力と温度に依存する定数、 Z_i は電荷数、 I はイオン強度、 m_i はイオン濃度 (mol/L) である。なお、添え字 i は溶液中の i 番目の成分イオンを示す。

Ca^{2+} と SO_4^{2-} の両イオンに対する γ は、a-1～a-3 のケースでは 0.27、a-4、a-5 のケースでは 0.4 となった。

参考のため、図-6 には、石膏の溶解度積 ($K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-5}$) による飽和線を示した。さらに、石灰石粉末が消費される過程を把握するため、 Ca^{2+} と SO_4^{2-} 、 $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1:1$ の線（等活量線）も併せて示した。

図-6 より、次のことが考えられる。石灰石粉末を添加したにもかかわらず中和しなかった a-2、a-3 のケースは、いずれも SO_4^{2-} の活量が Ca^{2+} の活量よりも高い状態（等活量線よりも上の領域）で、石膏の平衡状態（飽和線近傍）にあることがわかる。これは、石灰石粉末の量が最初から不足していたためと考えられる。

一方、試験初期には中和した a-4 については、最初は SO_4^{2-} の活量が Ca^{2+} の活量が同等（等活量線近傍）状態にあったが、試験時間の経過とともに、石膏の飽和線に沿いながら等活量線から Ca^{2+} が減少する方向に離れる傾向を示した。これは、石灰石粉末の消費状況を反映したもので、石灰石粉末の量が十分に存在している状況（試験初期段階）では等活量線近傍にあるが、石灰石粉末の消費に伴って SO_4^{2-} の活量が高い状態で飽和するようになったためと考えられる。

中和効果が継続した a-5 は、等活量線近傍を推移し、石膏の飽和線との交点近傍にとどまる傾向が見られた。これは石灰石粉末がまだ十分に残存しているためと考えられる。

なお、石灰石粉末を添加していない a-1 のケースに

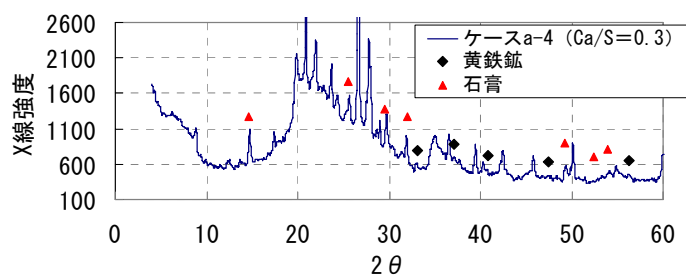


図-7 X線強度のピーク (ケース a-4)

Fig.7 Peak intensity by XRD(case a-4).

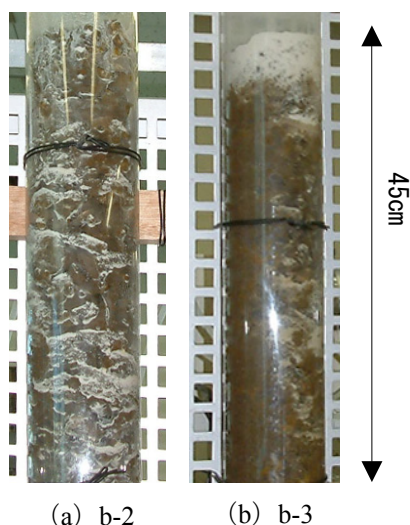


写真-1 石灰石粉末付着状況 (カラム上部)

Photo.1 Conditions of adherent of
limepowder (upper column).

については、試験初期は石膏の飽和線近傍にあったが、試験が経過しても、 Ca^{2+} の活量はあまり変化せず、 SO_4^{2-} の活量のみが増加する傾向にあることがわかる。本ケースにおける Ca^{2+} は、掘削ずり中に元来含有しているものであるために、試験が経過してもあまり変化がみられなかったと考えられる。

いずれのケースにおいても、最終的な検液は石膏の飽和領域内にあることから、試験体中に石膏が残留している可能性が高い。

中和効果が消滅した a-4 のケースの試料について、X線回折粉末法により、黄鉄鉱、方解石、石膏の同定を行った。結果を図-7 に示す。図-7 からわかるように、石膏と黄鉄鉱が同定された。一方、方解石は検出されなかった。この結果は、黄鉄鉱が消滅する前にすでに石灰石粉末が消費されたことを示している。また石膏が同定されたことにより、溶解した石灰石粉末の Ca^{2+}

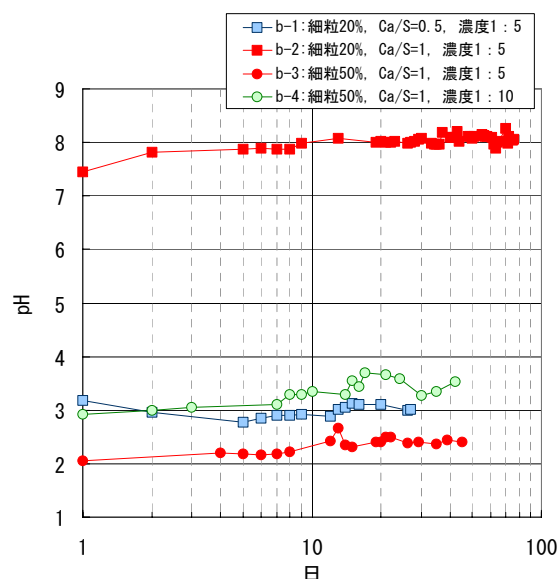


図-8 カラム懸濁水試験結果

Fig.9 Results of tests for lime slurry and
excavated rocks in column.

は石膏として沈殿したことが確認できた。

中和効果が持続している $\text{Ca/S}=0.5$ のケースにおける pH の一時的低下は、試験の継続上、やむを得ず蒸留水の滴下位置を移動させた際に発生していた。

石灰石粉末の付着にむらのある位置に水が滞留すると、黄鉄鉱と反応して強酸性化 ($\text{pH}=2\sim3$) する。突然の流路変更により、強酸性水が一度に押し流された場合、掘削ずり中を浸透する流速が速いため中和されないまま排出される。しかし、流路が定常化すれば、滞留した強酸性水は試験回数の増加に伴って薄められ、中和効果は回復すると考えられる。細粒分が混入している掘削ずりの場合には、滞留した強酸性水が一掃されても、掘削ずり中を浸透する速度が遅いため、中和反応に十分な滞留時間が確保されやすい。そのため a-6, a-7 は、pH の低下もみられず中和効果が持続していたと考えられる。

②懸濁水試験

懸濁水試験における pH の経時変化を図-8 に示す。中和効果が見られたのは、掘削ずりの細粒分が少なく、石灰石粉末の量が多い ($\text{Ca/S}=1$) ケース b-2 のみであった。掘削ずりと石灰石粉末を混合した場合には $\text{Ca/S}=0.5$ で中和効果が見られたのに対し、懸濁水試験の場合には $\text{Ca/S}=0.5$ で中和しないことがわかった。また、 Ca/S 比を 1 に増加した場合でも、細粒分が 50% と多いケースでは十分な中和効果が得られなかった。

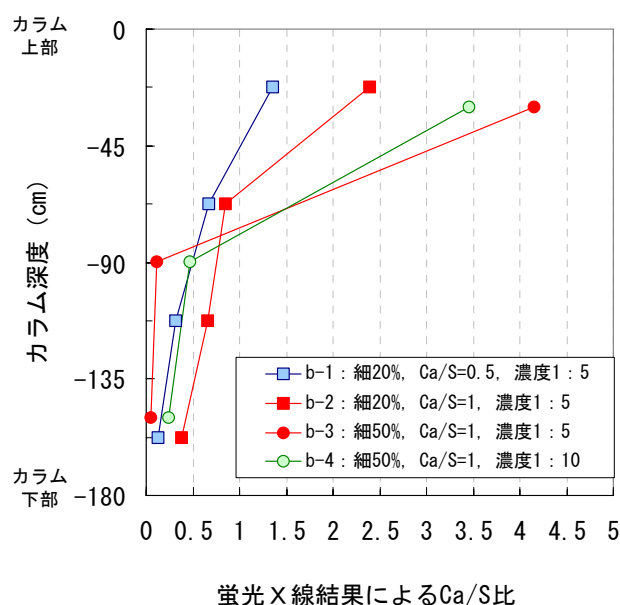


図-9 Ca/S 比

Fig.8 Ca/S mol ratio.

これは、掘削ずりの細粒分が多い場合、懸濁水中の石灰石粉末の多くがカラムの上部に沈積し、試験体全体に浸透しないことによって、石灰石粉末が部分的に不足したためと考えられる。

写真-1 に、b-2 と b-3 の試験体上部を示す。中和しなかった b-3 については、石灰石粉末が試験体上部に集積していることがわかる。

さらに、蛍光 X 線分析により、カラム内の Ca/S 比を定量的に把握した。b-1～b-4 の試験終了後、カラムの深度によって等分した試料について、蛍光 X 線分析から CaO と SO₃ の重量含有率を求め、これを Ca/S 比に換算した結果を図-9 に示す。この結果を見ると、b-2 を除くいずれのケースも、懸濁水の流入側であるカラム上部の Ca/S 比が大きく、下部では Ca/S 比が 0.5 よりも小さいことがわかる。特に pH の低かった b-3 では、カラムの半分から下部には全く石灰石粉末が浸透していなかったことがわかる。一方、中和した b-2 のケースは、カラム上部に石灰石粉末が沈積する傾向はあるが、概ね Ca/S 比が 0.5 程度であった。

以上より、石灰石粉末の量を Ca/S 比を 0.5 以上としても、石灰石粉末が偏って充填された場合には、中和効果はほとんど得られないことがわかった。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

掘削ずりと石灰石粉末が十分に混合している条件では、Ca/S (モル比) で 0.5 以上確保することにより、十分な中和効果 (pH≒8) が得られる。

石灰石粉末懸濁水を地盤に注入する場合には、地盤内での石灰石粉末の空間的分布の偏りを考慮し、Ca/S (モル比) を 0.5 よりも増やす必要がある。特に、懸濁水中の石灰石粉末が注入箇所を集積することを防ぐためには、懸濁水濃度の調整など、注入方法を工夫する必要がある。

今後は、長期的な中和効果の持続性に関し、新規生成物である石膏による目詰まりや、石膏が石灰石粒子表面を被うことによる中和反応の阻害⁶⁾⁷⁾の有無に着目し、屋外実験や現場実験などで適用性を検討していく予定である。

参考文献

- 1) 例えば, Bekin, Ali., 松岡功: 坑廃水処理における中和剤としての MgO の適用性について, 資源と素材, Vol.114, pp.553-559, 1998.
- 2) 例えば, 川崎弘: わが国の酸性硫酸塩土壌の分布と対策, 農業技術, Vol.44, No.9, pp.25-30, 1989.
- 3) 服部修一, 太田岳洋, 木谷日出男: 鉱山地域におけるトンネル掘削ずりの管理手法に関する検討, トンネル工学研究論文報告集, Vol.12, 2002.
- 4) 粕武, 鈴木尉元, 小玉喜三郎: 房総半島における上総層群泥質岩中の硫黄, 炭素, 塩素, 鉄の形態・組成と堆積環境, 地質調査月報, Vol.34, No.4, pp.191-206, 1983.
- 5) 笹木圭子: 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究, 鉱物学雑誌, Vol.27, No.2, pp.93-103, 1998.
- 6) 後藤達夫: 酸性水の石灰石による中和に関する化学特性 2, 水, Vol.43, No.6, pp.68-73, 2001.
- 7) 五十嵐敏文, 丸山悠, 朝倉國臣, 服部修一: 黄鉄鉱起因酸性水の抑制のための方解石含有岩石の利用に関する実験的研究, 応用地質, Vol.44, No.4, pp.234-242, 2003.