製紙スラッジ焼却灰を用いた鉱山ブリの安定化^{*1}

和嶋隆昌^{*2} 池上康之

佐賀大学海洋エネルギー研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 11 (2008), pp. 903-910
© 2008 The Japan Institute of Metals

Stabilization of Mine Waste Using Paper Sludge Ash under Laboratory Condition

Takaaki Wajima^{*2} and Yasuyuki Ikegami

¹Institute of Ocean Energy, Saga University, Imari 849-4256

²Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

The leaching of potentially toxic elements or the generation of acidity from mine waste often creates significant environmental pollution. A great deal of research has been undertaken to find an effective solution to the problem of acid mine drainage. An attractive solution has been proposed, not only efficient but also economical, as it uses another waste material. The objective of this study was to investigate the feasibility of stabilizing acidic mine waste using alkaline industrial waste, paper sludge ash (PSA), produced by the pulp and paper industry, under laboratory conditions. By mixing mine waste with (PSA) (the weight ratio of mine waste to (PSA) is 10 : 4), the eluted solution became neutral, and the concentrations of almost all metals dropped below the Japanese effluent standard. The inhibition of acid mine drainage with addition of PSA is sustainable. Although Radish sprouts did not grow on mine waste, they could be grown on the waste mixed with PSA. These results suggest that it is possible to use PSA for the remediation of a mine waste site.

(Received July 15, 2008; Accepted August 20, 2008)

Keywords: acid mine drainage, paper sludge ash, mine waste, neutralization, hazardous metals, remediation

1. 緒 言

鉱山および産業廃棄物の埋立地や工場跡地などから流出する排水は、しばしば環境問題を引き起こし問題となっている。操業を停止した金属鉱山では、雨水や地下水がズリ・廃石などの堆積場に浸入し、ズリ・廃石中の黄鉄鉱(FeS_2)などと反応することで、硫酸酸性で鉄、銅、亜鉛などの重金属を含む酸性鉱山廃水(AMD)を発生させる¹⁻³⁾。このような廃水が周辺河川に流入すると、漁業・農業に悪影響を及ぼし、周辺住民の健康な生活に被害をあたえる。対応策として、さまざまなものが講じられているが、溶出した有害物質を含む排水の無害化処理が主体であるため、半永久的な管理が必要となることが多く、毎年費やされる維持費も莫大になる¹⁾。その根本から溶出を断つ防止策として、シリカ、リン酸塩などを用いてズリと浸透水との接触を断ち溶出を防止する方法やカルサイトを用いて中和する方法が研究されている⁴⁻⁸⁾。

一方で、近年、紙のリサイクルが推進され、そのリサイクル過程より製紙スラッジが産業廃棄物として大量に発生している。その発生量は、日本において年間約 470 万トンと言われており、毎年増加している。現在は減容化のため焼却処

理され、製紙スラッジ焼却灰(PSA)として埋め立て処分されているが、埋め立て処分場の確保が困難になりつつあり、PSAの有効利用法が望まれている。

製紙スラッジ焼却灰は主に珪素・アルミニウム・カルシウムからなるアルカリ性の焼却灰であり、コンクリートの添加剤^{9,10)}や環境材料への利用が研究されている¹¹⁻¹⁶⁾。PSAは他の焼却灰と比べて有害微量元素が少なく、AMDの中和処理に用いられるカルシウム分を多く含む特徴があり¹⁷⁾、鉱山ブリの処理に利用できる可能性がある。現在、AMDは日本の多くの廃鉱山で発生しており、その処理のため中和施設が建設されている。PSAを用いた鉱山ズリ処理は、ズリ堆積場の緑化と安定化を行える可能性を秘めており、中和施設が不要になる可能性がある。さらに、ズリ堆積場はPSAの埋立地として利用できる。ズリ堆積場の鉱山ブリの量はPSA発生量よりはるかに大きく、日本のズリ堆積場の一部をPSAにより処理することでPSAの埋立地を簡単に手に入れることができ、AMDの防止とPSAの埋立地の確保という二つの問題を解決することができる。また、リサイクルの観点からも、鉱山における産業廃棄物を他の産業廃棄物を用いて処理することは望ましい。

そこで、本研究では、PSAを用いた鉱山ブリの安定化について検討を行った。PSA添加による鉱山ズリからのAMD発生抑制効果を検討し、さらに、鉱山ズリをPSA処理したものをを用いて植物の生育試験を行い、鉱山跡地緑化の可能性を調べた。また、鉱山ズリにPSAを添加した際の反

^{*1} Mater. Trans. 48(2007) 3070-3078 に掲載

^{*2} 佐賀大学海洋エネルギー研究センター研究員、現在：秋田大学 (Researcher, Saga University, Present Address: Akita University)

応機構について考察を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

鉱山ズリは、岩手県の旧松尾鉱山のズリ堆積場から採取した岩石を 1 mm 以下に粉碎し、空气中で十分乾燥したものをを用いた。そのため、本研究で用いたサンプルは酸化され高い反応性をもつ。PSA は静岡県富士地区にある製紙会社から排出された焼却灰を用いた。粒子の平均直径は約 10 μm である。本研究では、PSA を 60 $^{\circ}\text{C}$ で一晩乾燥させて実験に用いた。

2.2 溶出試験

2.2.1 PSA による鉱山ズリからの AMD 発生抑制効果

溶出試験を用いて PSA 添加による鉱山ズリからの AMD 発生抑制効果を調べた。溶出試験は次のように行った。100 g の鉱山ズリと 0–50 g の PSA を混合し、100 mL の蒸留水とともに 200 mL の三角フラスコに添加した。三角フラスコを 60 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温槽に設置し、6 時間振盪後、濾過し、濾液の pH および濾液中の元素を測定することで、混合物から溶出した元素組成を測定した。

2.2.2 PSA 添加による抑制効果の安定性

PSA 添加による鉱山ズリからの AMD の発生抑制効果の安定性を調べた。40 g の PSA を 100 g の鉱山ズリと混合し、混合物を 100 mL の蒸留水とともに 200 mL の三角フラスコに添加した。フラスコを 60 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温槽に設置し、6 時間振盪を行い、濾過を行った。濾過後の固体残渣を、新たに用意した 100 mL の蒸留水に再び添加し、同様の手順で 6 回繰り返した。それぞれの処理回数における濾液の pH および混合物からの溶出元素を測定し、抑制効果の安定性を調べた。

2.2.3 PSA によるズリ堆積場の緑化

溶出試験の後、PSA と鉱山ズリの混合物上で植物の生育を試みた。供試植物にはカイワレ大根を用い、10 日間栽培を行った。トレイ (10 cm $\times$ 7 cm $\times$ 1 cm) に広げられた鉱山ズリと混合物上に、それぞれ 50 個の種をまき、噴霧器により、1 日に 1 回、トレイ上の種に蒸留水を与え栽培を行った。

2.3 分析方法

濾液の pH は、pH メーター (MA-130, HORIBA) により測定した。濾液中の主成分と微量成分は、ICP-AES (ICPS-7500, SHIMADZU) により測定し、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ (DX-120, DIONEX) により測定した。固体サンプルは X 線回折法 (XRD, ZSX101e, RIGAKU)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR, FTIR-8400s, SHIMADZU)、走査型電子顕微鏡法 (SEM, TOPCOM, SM-200) により分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 鉱山ズリと PSA

Table 1 に鉱山ズリと PSA の化学組成を、Fig. 1 に鉱山

ズリと PSA の X 線回折パターンを示す。鉱山ズリは黄鉄鉱とクリストバライトから成り、主に Fe_2O_3 , SO_3 , SiO_2 を主成分としている。PSA は主にゲーレンナイトと灰長石から成り、 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO を主成分としている。なお、両方のサンプルにおける他の含有元素は微量であった。

3.2 PSA 添加による AMD 発生抑制

PSA の添加による鉱山ズリからの AMD 発生抑制効果を検討した。Fig. 2 に PSA を添加した鉱山ズリから溶出した溶液の pH を示す。横軸は鉱山ズリに添加した PSA の重量パーセントを表している。PSA 無添加の場合、溶液の pH

Table 1 Chemical compositions of mine waste and PSA.

Oxide (%)	Mine waste	PSA
Fe_2O_3	23.4	2.5
SO_3	27.9	0.6
SiO_2	44.4	24.2
Al_2O_3	0.9	17.8
Na_2O	—	—
K_2O	0.3	0.2
MgO	0.3	5.0
CaO	0.6	44.7
TiO_2	1.9	3.5
Total	99.6	98.5

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mine waste and PSA.

Fig. 2 pH of solution eluted from mine waste with addition of PSA.

Table 2 pH of the solution and the elements eluted from mine waste and the mixture.

	Eluted elements (mg/L)												pH
	Al	Si	Ca	B	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
Mine waste	8.9	2.2	26.8	7.3	1.4	1.6	272	3.4	2.3	8.3	0.15	0.11	1.9
Mine waste + PSA (40%)	0.3	3.7	318	0.05	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	0.06	0.08	N.D.	0.08	6.4
Quality standard of waste water				<10	<2	<10	<10	<3	<2	<0.1	<0.1	<0.1	5.8-8.6

N.D. = Not determined

Fig. 3 Change of pH of the solution eluted from mine waste and the mixture as a function of number of elution tests.

は酸性(約 pH 2)であった。PSA の添加量が増加するにつれて溶液の pH は徐々に増加し、PSA 添加の重量パーセントが 40% のとき、溶液は中和した。Table 2 に鉱山ズリと混合物から溶出した溶液の元素組成と pH を示す。混合物は鉱山ズリ 100 g と PSA 40 g を混合したものを用いた。測定元素は、鉱山ズリ・PSA の化学組成と日本の排水基準を考慮し Al, Si, Ca, B, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb を選定した。様々な元素が鉱山ズリから溶出しており、Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb の濃度は下段に示される日本の排水基準以上であり、溶液の pH は強酸性(pH 1.9)であった。Al, Fe, As の溶出濃度はそれぞれ 8.8 mg/L, 270 mg/L, 8.3 mg/L であり、西山ら⁸⁾によって報告された松尾鉱山鉱山ズリの AMD の結果と一致した。一方で、混合物から溶出した全ての元素濃度は日本の排水基準以下であり、溶液の pH は pH 6.4 で中和されていた。混合物からの Si と Ca の溶出濃度は鉱山ズリのみの場合より高いが、これらの元素はヒトの健康や環境に対し問題になる元素ではない。これらのことより、PSA は溶出液を中和し、鉱山ズリからの多くの重金属の排出を日本の排水基準以下に抑制できることがわかった。

次に、PSA 添加による溶出抑制の安定性を検討した。Fig. 3 にそれぞれの操作回数における鉱山ズリと混合物からの溶出液の pH を示す。鉱山ズリの場合、溶液の pH は初め約 pH 2 で、約 pH 4 になるまで増加し一定になった。これは鉱山ズリが pH 4 で酸性溶液を生じ続けることを意味する。一方で、混合物の場合、溶液の pH は 6 付近で一定になった。これは、PSA 添加による中和が安定していることを意味している。Fig. 4 は鉱山ズリと混合物からの溶出液中の (a) B, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Cu, (f) Zn, (g) As, (h) Cd, (i) Pb, (j) Al の元素濃度を示す。点線は日本の排水基準を

Fig. 4 Change of element concentrations of (a) B, (b) Cr, (c) Mn, (d) Fe, (e) Cu, (f) Zn, (g) As, (h) Cd, (i) Pb, and (j) Al in the solution eluted from mine waste and the mixture as a function of number of elution tests. The dotted lines indicate Japanese effluent standards.

示している。鉱山ズリの場合、先に述べたように大量の元素が最初の溶出試験で溶液中に排出され、Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb の濃度が日本の排水基準以上であったが 2 回目以降の溶液は、わずかな検出量の元素しかなかった。これは鉱山ズリが高い溶解性をもつため、最初の溶出試験で溶液中にほとんど全ての溶解性元素を溶出したことを意味する。一方、混合物の場合、混合物から溶出した全ての元素の濃度が、操作回数に関係なく日本の排水基準以下であった。これは PSA の添加による AMD の抑制効果が維持されることを意味する。

これらの結果から、鉱山ズリと PSA を 10 : 4 の重量比で

Table 3 Chemical compositions of mine waste and the mixture after elution test.

Oxide (%)	Mine waste after elution test	The mixture after elution test	The mixture before elution test (calculated)
Fe ₂ O ₃	6.1	11.2	17.5
SO ₃	26.4	20.7	20.2
SiO ₂	62.9	40.6	38.9
Al ₂ O ₃	1.3	9.2	5.8
Na ₂ O	0.2	—	—
K ₂ O	0.3	0.2	0.2
MgO	0.1	2.0	1.6
CaO	0.2	13.0	13.3
TiO ₂	2.1	2.4	2.3
Total	99.5	99.4	100.0

混合することで、溶出液は中性になり、ほとんどの溶出金属の濃度は日本の排水基準以下になることがわかった。また、PSA 添加による AMD の抑制効果は維持されることもわかった。

3.3 混合物の特性

溶出試験後の混合物の特性を調べた。Table 3 に溶出試験後の鉱山ズリと混合物の化学組成を示す。3 列目に Table 1 の化学組成から予測される溶出試験前の混合物の化学組成を表示している。溶出試験後の鉱山ズリの Fe 含有量は、Table 2 に示すように Fe が大量に溶出するため減少したが、混合物は、溶出試験前とほとんど同じ含有量だった。このことより、混合物からの元素溶出が少量のため混合物の化学組成は維持されていると考えられる。

Fig. 5 に鉱山ズリと溶出試験後の混合物の SEM 写真を示す。Fig. 5(a)で示されるように鉱山ズリは断片状の岩石であるが、Fig. 5(b)で示される溶出試験後の混合物では、板状結晶と断片の表面にゲル状物質が観察された。溶出試験後の断片の大きさは溶出試験前とほとんど同じであった。

Fig. 6 に溶出試験後の混合物の X 線回折パターンを示す。鉱山ズリの結晶相のピークとほとんど同じピークを持ち、PSA 中のゲーレンナイトと灰長石のピークは消失し、新たに石膏のピークが確認された。このことより鉱山ズリの結晶相は維持されており、Fig. 5 で示された板状結晶は石膏であると考えられる。

Fig. 7 に鉱山ズリ、PSA、溶出試験後の混合物の FT-IR スペクトルを示す。混合物のスペクトルは鉱山ズリとほぼ同様であり、PSA のスペクトル、例えばゲーレンナイトや灰長石¹⁸⁾のスペクトルは混合物中では消失していた。混合物のスペクトルに関しては、10.95, 7.95, 6.23 m⁻¹でのクリストバライトの結合、4.15 m⁻¹の黄鉄鉱の結合は鉱山ズリから維持され、35.49, 34.96, 34.04, 16.85, 16.60 m⁻¹で石膏の結合が現れる¹⁸⁾。これらは Fig. 6 で示された XRD パターンと良い一致を示す。Wajima らの報告によると¹⁷⁾、33.8 m⁻¹に集まった広帯地はそれぞれ Si-OH 結合と OH 結合を現す 35.0 と 32.0 m⁻¹での 2 つの結合による吸収と一致する。16.4 m⁻¹の結合は OH bending を、11.0 m⁻¹での強い結合は Si-OH シラノールを、9.2 m⁻¹は Si-O 結合を示している。これらのことより、結合はシリカゲルに起因すると考え

Fig. 5 Scanning electron micrographs of (a) raw mine waste and (b) the mixture after elution test.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the mixture after elution test.

られ、原料の鉱山ズリと PSA には見られなかった 4 つの結合が混合物で観察された。このことより、FT-IR スペクトルは混合物でのシリカゲル(Si(OH)₄)の形成を明らかにしている。これは 2 つのケイ酸塩であるゲーレンナイト、灰長石が分解したにもかかわらず Si が固体中に含まれる理由とも

考えられる。

3.4 栽培試験

ズリ堆積場の緑化への PSA 添加法の適用を検討した。Fig. 8 に栽培試験の結果を示す。栽培試験に用いた土は、黒色の鉱山ズリと茶白色の混合物である。カイワレ大根は鉱山ズリ上では育たなかったが、PSA で処理した混合物上では育った。このことより、ズリ堆積場の緑化に PSA 処理法は利用可能であることが示唆された。

Fig. 7 FT-IR spectra of raw mine waste, paper sludge ash and the mixture after elution test.

Fig. 9 Change of element concentrations in the solution eluted from mine waste with addition of PSA as a function of pH of the solution. (a) Fe and As, (b) Al and Si, (c) Ca and SO_4^{2-}

Fig. 8 Observation of raw mine waste and the mixture before and after 10-days growing of *Raphanus sativus*. Raw mine waste (a) before and (c) after 10-days growing of *Raphanus sativus*; The mixture (b) before and (d) after 10-days growing of *Raphanus sativus*.

3.5 反応機構

鉱山ズリに PSA 添加した際の反応機構について考察した。
Fig. 9 に、溶出試験後の溶出液の pH と溶出液中の (a) Fe,

As (b) Al, Si (c) Ca, SO_4^{2-} の濃度の関係を示す。主に鉱山ズリから生じる Fe, As, SO_4^{2-} の濃度を黒塗りで、主に PSA から生じる Ca, Si, Al の濃度は白抜きで示している。Fig. 9 (a) の点線は Fe と As の日本の排水基準を示している。PSA

Fig. 10 Proposed mechanism of inhibition of AMD with addition of PSA. The dashed arrow indicates dissolution, the solid arrow indicates reaction, and the solid bold arrow indicates precipitation.

無添加の場合、溶液の pH は約 2 であった。溶出された Fe, As, SO_4^{2-} の濃度は高く(それぞれ 250 mg/L, 15 mg/L, 5000 mg/L), Si, Al, Ca の濃度は低かった(2 mg/L, 8.9 mg/L, 26.8 mg/L)。Fe, As, SO_4^{2-} などの溶出元素は硫化鉱物、黄鉄鉱、硫ヒ鉄鉱から主に生じている。酸素と水が存在する場合、黄鉄鉱の溶解は以下の反応によって表すことができる。

(2) の反応はバクテリアによって促進され、 Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+ の含有量を増加させる。硫ヒ鉄鉱の酸化は次の通りである。

(5) の反応もまたバクテリアで促進され、 Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H_3AsO_3 , H^+ の含有量を増加させる。(2) と (5) の反応によれば、黄鉄鉱と硫ヒ鉄鉱の分解は溶液中に Fe^{3+} を供給し、(3) と (6) の反応により、黄鉄鉱と硫ヒ鉄鉱の分解が促進される。同時に、他の硫化鉱物、例えば黄銅鉱、ウルツ鉱、閃亜鉛鉱、硫マンガングル、方鉛鉱でも同様の酸化反応が起きる。これらの結果、溶液の pH は酸性であり(約 pH 2)、溶出される元素濃度は高くなる。溶液の Fe と As は、酸化により Fe^{3+} , As^{5+} としてほとんど存在していると考えられる^{19,20)}。

PSA を添加すると、PSA の溶解により Si, Al, Ca の濃度が増加する。ゲーレンナイトや灰長石のようなケイ酸塩の分解は、プロトン(H^+)を消費し、酸を中和する。これらの溶出速度は中性の pH 領域では遅く pH の減少により急速に溶解する。次のような酸性条件の下では、さらに酸を中和する²¹⁾。

鉱山ブりは溶液の中で簡単に溶解し、強酸になる。PSA の添加で、PSA のケイ酸塩は分解し強酸を中和させ、Fig. 6 で示したように溶出試験後、消滅する。

PSA 溶解による溶液の pH 増加で、Fe と As の溶出濃度はそれぞれ pH 5.3 と pH 4.6 で日本の排水基準以下まで減少し(Fig. 9(a)), Al と Si の濃度もまた減少した(Fig. 9(b))。水酸化鉄や他の金属(Cu, Zn, Pb, Al, Cd)の溶解度は pH の増加とともに減少し、水酸化物化し中性溶液中に固体として沈殿する^{22,23)}。溶液中の多量の Fe は水酸化鉄として沈殿し、溶液中のアニオン金属は水酸化鉄と共沈する^{24,25)}。さらに、pH が中性へ増加することで、触媒となるバクテリア活性の減少や遅延がおり、鉱山ブりに存在している硫黄の生物学的酸化の速度を減少できる²⁶⁾。一方、溶液の pH が増加するにつれて Ca の濃度は約 300 mg/L と一定になり、 SO_4^{2-} の濃度は減少した(Fig. 9(c))。同じ pH 領域における PSA の HCl 溶液への Ca の溶解量は約 1500 mg/L と報告されている¹⁷⁾。溶解された Ca^{2+} は石膏を形成するため SO_4^{2-} と反応し、Ca 濃度が約 300 mg/L で平衡に保たれると考え

られる。すなわち、300 mg/L 以上の多量に溶解した Ca は溶液中の SO_4^{2-} と反応し SO_4^{2-} の濃度を減少させる。

Fig. 10 に、PSA による鉱山ぶり処理におけるメカニズムを示す。鉱山ブりの場合、黄鉄鉱や硫黄などの可溶性相は水に溶解し、溶液の pH は減少する。結果として、重金属を含む硫酸酸性の AMD が発生する。PSA を添加した鉱山ブりの場合、PSA はアルカリ性であり、水にはほとんど不溶であるが、ブりが酸性溶液を生じるため、PSA が溶解する。ケイ酸塩の結晶相であるゲーレンナイト、灰長石は溶液の pH を中和しながら酸性溶液に溶解し、溶液が中和されることで As, Fe など鉱山ぶりから溶出した金属と PSA から溶出した Si, Al は水酸化物化し、沈殿、共沈する。沈殿において、Si は Al, Fe や他の金属と反応しゲルを生成する²⁷⁾。ゲルは重金属を保持し、ブりと水、酸素との接触を妨げるように鉱山ブりの表面を覆う。これは、以前報告されたシリカ被膜と同様の現象である⁴⁻⁶⁾。さらに、pH の増加は触媒の働きをするバクテリア活性を減少させ、鉱山ブりの酸化速度を遅くする。これらの現象が硫黄鉱物の酸化と溶解を抑制すると考えられる。一方、PSA から溶出した Ca は鉱山ブりの SO_4^{2-} と反応し石膏を発生させる。そのため PSA を添加した鉱山ブりの溶出試験後の色は茶白色で、茶色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と白色の石膏を混合した色である。これらの結果から、PSA を混ぜた鉱山ブりはぶり堆積場の緑化のために用いることができる特性をもつと考えられる。

4. 結 論

本研究では、製紙スラッジ焼却灰を用いた鉱山ブりの処理を検討した。PSA を添加することによる鉱山ぶりから排出される AMD の抑制効果を検討した。また、ぶり堆積場の緑化を目指し PSA とブりの混合物上での植物の生育試験を行った。

結果、製紙スラッジ焼却灰と鉱山ブりを重量比 10 : 4 で混合することで、溶出液は中性になり、発生する溶液中のほとんどの重金属濃度は日本の排水基準以下になった。また、PSA 添加による AMD の排出抑制効果は維持されることがわかった。カイワレ大根は鉱山ぶり上では育たなかったが、製紙スラッジ焼却灰を混合した混合物上では育てることが出来た。これらの結果は、鉱山ぶり堆積場の修復に製紙スラッジ焼却灰の利用が可能であることを示唆している。

文 献

- 1) B. Gazea, K. Adam and A. Kontopoulos: Miner. Eng. **9**(1996) 23-42.
- 2) D. Feng, C. Aldrich and H. Tan: Miner. Eng. **13**(2000) 623-642.
- 3) D. M. Nicola and M. G. Stapleton: Environ. Pollut. **119**(2002) 303-315.
- 4) M. M. Vandiviere and V. P. Evangelou: J. Geochem. Explor. **64**(1998) 161-176.
- 5) V. P. Evangelou: Ecol. Eng. **17**(2001) 165-178.
- 6) K. Fytas and P. Bousquet: CIM Bull. **95**(2002) 96-99.
- 7) Y. L. Zhang and V. P. Evangelou: Soil Sci. **163**(1998) 53-62.
- 8) T. Nishiyama, T. Hodo, M. Yamada and M. Bessho: J. Jpn. Soc. Eng. Geol. **43**(2003) 390-395.
- 9) M. Singh and M. Garg: Cem. Concr. Res. **29**(1999) 309-314.

- 10) R. Kikuchi: Resour. Conserv. Recycl. **31**(2001) 137-147.
- 11) T. Henmi: Memoirs of the Faculty of Agriculture, Ehime University **33**(1989) 143-149.
- 12) H. Ishimoto and M. Yasuda: NTT Rev. **9**(1997) 51-56.
- 13) H. Ishimoto, T. Origuchi and M. Yasuda: J. Mater. Civil Eng. **12**(2000) 310-313.
- 14) H. Ishimoto, M. Yasuda and O. Sasaki: NTT Rev. **15**(2003) 43-47.
- 15) S. P. Mun and B. J. Ahn: J. Ind. Eng. Chem. **7**(2001) 292-298.
- 16) N. Murayama, H. Ishimoto and J. Shibata: Shigen-to-Sozai **116**(2000) 31-36.
- 17) T. Wajima, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada and T. Nishiyama: Am. Mineral. **89**(2004) 1694-1700.
- 18) V. C. Farmer: *The Infrared Spectra of Minerals* (Mineralogical Society, London, 1974) pp.111-370.
- 19) Y. Tomioka, N. Hiroyoshi and M. Tsunekawa: Shigen-to-Sozai **121** (2005) 399-406.
- 20) Y. Tomioka, N. Hiroyoshi and M. Tsunekawa: Resour. Process. **52**(2005) 145-150.
- 21) A. K. Lapakko: 3rd Int. Conf. on Abat. Acidic Drain. (1994) pp. 129-137.
- 22) J. Kragten: *Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution*, (Ellis Horwood Limited, 1978).
- 23) V. A. Metzner: Water Sew. Work. **124**(1977) 98.
- 24) S. Tokunaga: J. Jpn. Soc. Water Environ. **20**(1997) 452-454.
- 25) M. Bessho, T. Wajima, K. Nakazawa and T. Nishiyama: Shigen-to-Sozai **116**(2000) 131-135.
- 26) G. J. Zagury, S. K. Narasiah and R. D. Tyagi: Environ. Technol. **15**(1994) 517.
- 27) R. K. Iler: *The Chemistry of Silica*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979) pp. 25-30.