

非破壊分析の適用による土壤中の重金属移動と不溶化メカニズムの解明 Lead transport and immobilization mechanism in lead-contaminated soil applying the non-destructive analysis

小川翔平¹, 加藤雅彦², 佐藤健²

1 岐阜大学大学院・工学研究科生産開発システム工学専攻・kkgxq712@yahoo.co.jp

2 岐阜大学・工学部社会基盤工学科

概 要

不溶化処理は重金属の移動を抑制することが目的であるが、そのためには資材との反応による重金属不溶態の形成が不可欠である。しかし、実土壤中での重金属移動と資材との不溶化メカニズムの関係は未知である。本研究では、鉛の移動性が異なる模擬汚染土を用いて、不飽和状態での水分移動を介した Pb 移動を評価した。加えて、リン資材の混和による Pb 移動の抑制量を評価するとともに、Pb 不溶態である緑鉛鉱の形成量を X 線回折法による非破壊分析で定量した。Pb の移動性が高い土壌ほど緑鉛鉱の形成量が多く、資材添加で抑制された Pb 移動量は全て緑鉛鉱の形成によって説明された。以上のことから、Pb は溶解、移動する過程で資材と反応し緑鉛鉱が形成されることが明らかとなった。実汚染土壌でも資材が十分に混和されていれば、重金属の移動性が異なる土壌であっても、雨水等の浸透が生じ、重金属不溶態が形成され、それ以上の移動が抑制されることが示唆された。

キーワード：重金属，不溶態形成，不飽和条件，X 線回折，緑鉛鉱

1. はじめに

土壌中の重金属は、結晶や溶存イオンもしくは酸化鉱物や有機物との収着態として存在し、不飽和条件での水分移動を介して溶解、沈殿、収着、脱着、コロイド輸送を繰り返して移動する^{1),2)}。これにより、重金属は浸透拡散し、地下水や周辺河川へ浸出する危険性が高まる。そのため、重金属に汚染された土壌では、地下水経由で重金属が人体に摂取されることを防ぐため、汚染土壌の掘削除去、遮水工による重金属移動の未然防止、矢板や地中壁による重金属移動の経路遮断などの対策がとられる。なかでも、重金属の不溶化処理は、土壌への資材混和のみで重金属の移動性を低減できるため、他の対策よりも安価かつ簡便である。

不溶化処理による重金属の移動抑制の主要なメカニズムは、混和された資材と重金属の不溶化反応である。すなわち、土壌中での水分移動を介し移動した重金属が、混和された資材粒子と接触・反応し、溶解性の低い重金属形態（不溶態）に変換されることで、それ以上の移動が抑制される反応を指す。そのため、不溶化処理において不溶態を同定し、定量することは、重金属の移動が抑制されたことの裏付けとなり、処理の信頼性向上につながる。

重金属の地下水浸出の危険性は、環境省告示第 18 号に準拠した、固液比 1:10 での振とう操作により土壌から純水に移行した重金属量（溶出量）で評価される。不溶化処理の重金属の移動の抑制効果も、この溶出試験に基づき、

資材無しと資材有りの汚染土壌の溶出量を比較することで推定される。ところが、溶出試験では、飽和条件かつ土壌から純水への重金属の移行が平衡状態で再現される。実際の汚染土壌では、不飽和条件が一般的で、重金属の水への移行も平衡状態に達するとは限らない^{3),4)}。そのため、溶出試験後の不溶化土壌で不溶態の形成を確認しても、実際の汚染土壌で同様に不溶態が形成される確証はない。

また、不溶化処理における不溶態の同定と定量は、土壌からの重金属の抽出操作を伴う手法（逐次抽出法）が一般的である。しかし、逐次抽出法は、不溶態を相対的に同定、定量する手法であり^{5),6)}、かつ抽出操作によって水分移動を過大に模擬してしまうため⁷⁾、不飽和条件の土壌中での重金属不溶態の形成を正確に評価できない。

そのため、不飽和条件の土壌中で移動した重金属が、資材と接触し、どの程度が不溶態へ変化し、どの程度の移動が抑制されるか明らかにした例はこれまでに存在せず、実土壌中における重金属の移動と不溶化メカニズムの関係は未知である。前述のとおり、土壌中で重金属は様々な形態で存在するとともに、様々な反応が生じている。その結果として、土壌中での重金属の移動性が決まる。そのため、重金属の移動性は土壌中の構成物質質量や重金属形態によって大きく異なる。したがって、重金属移動性が異なる土壌で重金属移動と不溶化メカニズムとの関係を明らかにできれば、不溶化処理を適用できる土壌中での重金属移動性の程度を明確化できる。加えて、汚染土壌に資材を混和

するだけでも、雨水等の浸透が生じることで、重金属が移動し資材と反応、不溶態へ変化しそれ以上の移動を抑制でき、地下水への浸出を防ぐことができる確証となる。

そこで、本研究では土壌の有機物、酸化鉍物量を変えることによって重金属収着能の異なる3種類の土壌を調整した。これに重金属の中でも汚染例が最も多い鉛(Pb)添加することで、Pbの移動性が異なる土壌を模擬した。そして、不飽和条件の水分移動を再現した物質移動試験によって、実際の土壌に近い条件でPbの移動性と資材添加によるPb移動の抑制を評価した。加えて、重金属不溶態を非破壊で直接的に同定できるX線回折法を用い、物質移動試験後の土壌中の重金属不溶態量を定量した。これらの実験によって、不飽和条件の土壌中で移動した重金属が、資材混和により不溶態に変化した量と移動が抑制された量を関連づけ、土壌中での重金属移動と不溶化メカニズムの関係解明を図った。

2. 実験方法

2.1 供試土壌の作成

実験に際し、構成物質量が異なる3種類の土壌を準備した。市販の黒土を風乾後、2mm以下に篩別し、土壌Aとした。土壌Aと次亜塩素酸ナトリウムを混合し(固液比1:2, pH9.5), 80°Cで湯煎しながら15分間振とうさせた(酸化処理)。その後、遠心分離して土壌のみを回収した。同様の酸化処理をさらに4回行った後、土壌を純水で洗浄し、pH5に調整、乾燥させた。乾燥後、2mm以下としたものを土壌Bとして用いた。次亜塩素酸による酸化処理は、土壌有機物が酸化分解することによる全炭素量の低減を狙った操作である。土壌Aと0.2Mシュウ酸アンモニウム+0.2Mシュウ酸緩衝液を混合し(固液比1:25, pH3)、遮光して4時間振とうした。遠心分離し、土壌のみを回収した。さらに、回収した土壌と0.1Mアスコルビン酸を含んだ0.2Mシュウ酸アンモニウム+0.2Mシュウ酸緩衝液を再度混合し(固液比1:25, pH3)、遮光したまま80°Cで湯煎しながら30分間振とうさせた(還元処理)。処理後の土壌を純水で洗浄し、pH5に調整、乾燥させた。乾燥後、2mm以下としたものを土壌Cとして用いた。シュウ酸緩衝液およびアスコルビン酸による還元処理は、Fe, Mn, Alなどの晶質・非晶質酸化鉍物が還元溶解することによる酸化鉍物元素全量の低減を狙った操作である。

2.2 供試土壌の化学性と収着能の分析

供試土壌の化学性として、全炭素量と元素全量を測定した。全炭素量は有機微量元素分析装置(株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ マイクロコーダーJM10)にて測定した。供試土壌中の元素全量は、供試土壌を14.5M硝酸、12M塩酸と混合、マイクロ波加熱分解システム(CEM MDS-2000)にて600Wで10分間分解処理し、ICP-AES(堀場製作所 ULTEMA2)にて分解液中のFe, Mn, Al, Ca, Mgの濃度を測定することで求めた。

供試土壌のPb収着能は、収着試験を行い評価した。供試土壌とpH5に調整した硝酸鉛溶液(2-1250mg-Pb/L)を固液比1:100で24時間振とう、平衡後の溶液中のPb濃度をICP-AESにて測定し、Pb初期濃度との差を求めることによってPb収着量を求めた。Pb平衡濃度とPb収着量から与えられるPb収着等温線をLangmuir式(式(1))に当てはめ解析を行い、供試土壌のPb収着能を評価した。

$$Q = \frac{K_L C Q_{\max}}{1 + K_L C} \Leftrightarrow \frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} C + \frac{1}{K_L Q_{\max}} \quad (1)$$

ここで、 Q は収着量(mg/g)、 C は平衡濃度(mg/L)、 Q_{\max} はLangmuir式の最大収着量(mg/g)、 K_L はLangmuir定数(L/mg)を示す。

2.3 供試資材の作成

不溶化資材には、Pbの不溶態である緑鉛鉍を形成し、実土壌での不溶化実績も多い水酸アパタイトと^{8),9)}Pbをはじめとした多くの重金属類の不溶化に効果のある非晶質鉄酸化物を用いた^{10),11)}。水酸アパタイトは、窯業から排出される廃石膏と肥料のリン酸水素二アンモニウムから合成した¹²⁾。非晶質鉄酸化物は硝酸鉄(III)九水和物溶液を中和し析出させた¹³⁾。水酸アパタイトと非晶質鉄酸化物は、粒径0.425mm以下とし、質量比9:1で混合させ、使用した。

2.4 模擬汚染土の作成

3種類の供試土壌に対し、それぞれ塩化鉛をPb源(50000mg-Pb/kg)として添加し、模擬汚染土を作成した。さらに、添加したPb源を土壌に収着させるため、土壌の水分量を最大容水量の60%に調整し2週間、25°Cで静置した。その後乾燥させ、使用した。模擬汚染土に対し、質量比10%の資材を添加した資材添加区、資材を添加しなかった無添加区をそれぞれ3反復ずつ設けた。

2.5 不飽和条件での水分移動を再現した物質移動試験

図1には不飽和状態での水分移動を再現した物質移動試験の模式図を示した。試験には底部に25個の灌水孔があり、下から汚染土層、吸着層、未汚染土層の3層構造を有するポットを使用した。吸着層は汚染土層から移動したPb量を評価するため設けた。土壌の流出を防ぐため汚染土層の底部には、けい砂を50g充填した。その後、汚染土層に無添加区もしくは資材添加区の土壌を65g、吸着層にPbを吸着できる資材を4.7g、未汚染土層に黒土を100g充填した。ポット内の土壌の水分量は飽和度が60%となるよう調整した。未汚染土層の表層から10cmの高さに40Wの植物栽培用蛍光灯6本を常時点灯させた。室温25°Cでポットを静置し、灌水は数日ごとに前灌水直後の重量からの減量分をポット下部から加えた。総灌水量が1か月の降水量に相当する面積当たり170mmに達した後、土壌を層ごとに分離しそれぞれ風乾した。

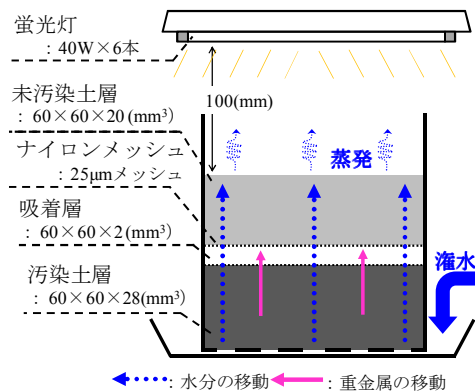


図1 ポットでの不飽和水分移動を再現した物質移動試験

表1 供試土壌の化学性

供試土壌	全炭素量 (g/kg)	元素全量 (mg/kg)				
		Fe	Mn	Al	Ca	Mg
		土壌A	57	38200	722	65500
土壌B	11	39600	800	69600	1630	2660
土壌C	50	20000	369	14300	2100	2840

表2 供試土壌のPb吸着に関するLangmuirモデル係数値

供試土壌	Langmuir 吸着モデル係数値		
	最大吸着量 Q_{max} (mg/g)	Langmuir 定数 K_L (L/mg)	決定定数 R^2 (-)
土壌A	14.9	0.0328	0.998
土壌B	16.6	0.0204	0.984
土壌C	24.2	0.0799	0.999

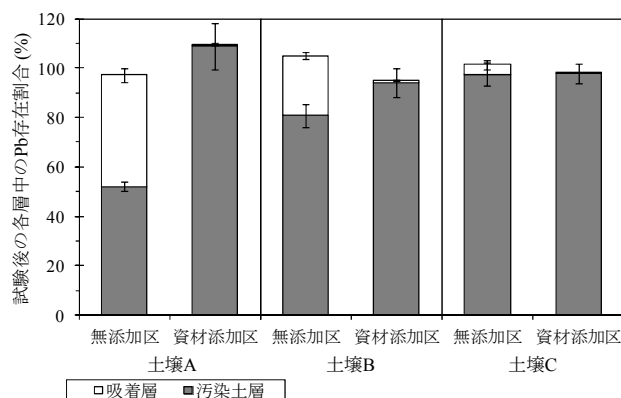


図2 物質移動試験後の吸着層と汚染土層中のPbの存在割合

2.6 試験後の吸着層と汚染土層中のPbの存在割合

試験後の吸着層の資材と汚染土層の土壌は、14.5M 硝酸、12M 塩酸と混合し、マイクロ波加熱分解システムにて600Wで10分間分解処理にかけた。分解液中のPb濃度をICP-AESにて定量し、それぞれのPb全量を求めた。資材

のPb全量は、吸着層の資材重量を乗じ、汚染土層の汚染土重量で除することで、汚染土重量当たりのPb移動量に換算した。それぞれ、模擬汚染土に添加したPb全量との比をとり、吸着層と汚染土層中のPbの存在割合を求めた。

2.7 X線回折法による汚染土層中の緑鉛鉱の定量

試験後の汚染土層中の土壌は不動態Pbの形成量を定量するため、内標準物質として20%のアルミナを加えて、粉碎した¹⁴⁾。調整した試料をX線回折装置(リガクUltimaIV)にて結晶構造を分析し、緑鉛鉱のピーク範囲(29.46°-30.00°)とアルミナのピーク範囲(52.00°-52.90°)の最大ピーク強度の比を算出した。緑鉛鉱/アルミナピーク最大ピーク強度比と緑鉛鉱Pb濃度の検量線の関係式を用いて、算出した最大ピーク強度比から試料中の緑鉛鉱濃度を定量した。

3. 実験結果

3.1 供試土壌の化学性とPb吸着能

表1に供試土壌の化学性を示した。土壌Aは5%以上の炭素を含有し、かつFeやAlなどの酸化鉱物元素の合計も5%以上であった。他方、土壌Bは酸化処理を行ったことで、全炭素量が土壌Aの1/5以下に減少した。Fe、Mn、Alの全量は変化なかった。一方、土壌Cは、還元処理を行ったことでFeとMnの全量が土壌Aの半分、Alの全量は1/4以下に減少した。全炭素量とCaやMgなどの全量は変化なかった。

表2に供試土壌のPb吸着等温線のLangmuir式との近似から求められた諸係数値を示した。算出された、Pb最大吸着量は土壌Cが最も多く、次いで土壌B、土壌Aの順であった。また、吸着質と吸着媒の吸着強度を示すLangmuir定数も、土壌Cが最大であった。

3.2 不飽和状態での水分移動による各模擬汚染土のPb移動量と資材による移動の抑制

図2には試験後の吸着層と汚染土層中のPbの存在割合を示した。いずれの処理土でも、吸着層と汚染土層中に存在したPbの割合の和はおおよそ100%となり、試験前後のPbの移動はこの2層で説明可能であることが確認された。試験後の吸着層に存在したPbの割合(Pb移動率)は、無添加区では土壌A、土壌B、土壌Cの順で多く、それぞれ45.0%、24.2%、4.1%であった。一方、資材添加区のPb移動率はそれぞれ0.9%、1.1%、0.2%であり、いずれの模擬汚染土でも資材添加によりPbの移動が抑制された。

3.3 供試土壌を使用した模擬汚染土における不動態形成とその割合

各模擬汚染土の資材添加区の試験前後のX線回折結晶構造を図3に示した。試験前のいずれの模擬汚染土も、鉛化合物は塩化鉛(PbCl₂)のみが同定された。しかし、試験後の模擬汚染土からはいずれも、塩化鉛は同定されず、

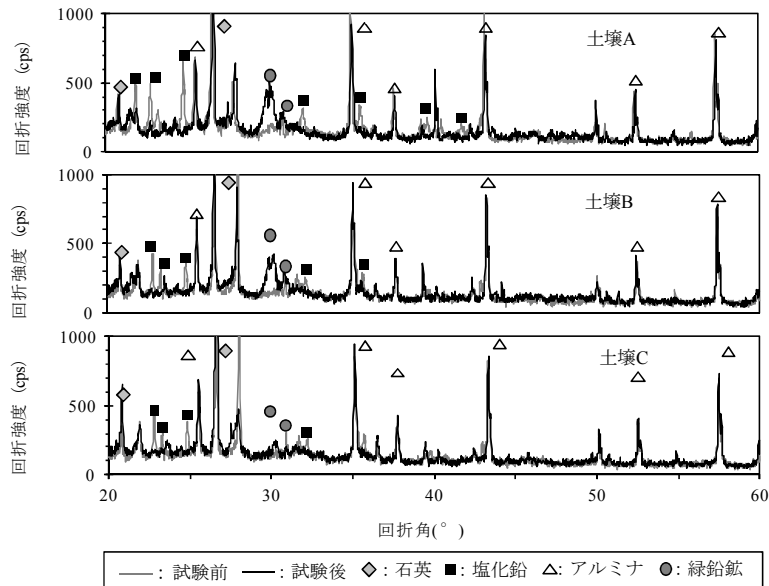


図3 物質移動試験前後の資材添加区模擬汚染土の結晶構造

表3 物質移動試験後の資材添加区模擬汚染土の緑鉛鉱定量値

資材添加区 模擬汚染土	緑鉛鉱/アルミナ 最大ピーク強度比 (-)	緑鉛鉱 Pb の 定量値 (mg-Pb/kg)	Pb 全量に対する 緑鉛鉱 Pb の割合 (%)
土壌 A	0.993	24000	48.0
土壌 B	0.984	23000	46.0
土壌 C	0.502	5000	10.0

Pb 不溶態である緑鉛鉱 ($Pb_5(PO_4)_3OH$) のみが同定された。特に、緑鉛鉱の固有回折ピーク ($29.46^\circ - 30.00^\circ$) は試験後の土壌 A と土壌 B において明瞭に確認された。表 3 には、各模擬汚染土の X 線回折の結果から算出された緑鉛鉱/アルミナ最大ピーク強度比とそれから算出した緑鉛鉱 Pb の定量値、および Pb 全量に対する緑鉛鉱 Pb の割合を示した。算出された緑鉛鉱/アルミナ最大ピーク強度比は土壌 A、土壌 B、土壌 C の順に大きく、緑鉛鉱として存在する Pb 量はそれぞれ 24000mg-Pb/kg、23000mg-Pb/kg、5000mg-Pb/kg と定量され、それぞれ添加された Pb 量の 48%、46%、10%に相当した (緑鉛鉱形成率)。

4. 考察

4.1 土壌への Pb 吸着による不飽和水分移動を介した Pb 移動性の違い

供試土壌への Pb の最大吸着量や吸着強度は、土壌 A、土壌 B、土壌 C でそれぞれ異なり、どちらの値も酸化鉱物が少ない土壌 C で最大であった。土壌に含有される、酸化鉱物や有機物は、表面の官能基へ重金属を吸着することが知られ^{15), 16)}、さらに酸化鉱物と有機物の一部は、互いに吸着した複合態として土壌中で存在している¹⁷⁾。そのため、酸化処理、還元処理によって土壌中存在していた有機物もしくは酸化鉱物が除去され、複合態の形成に使われていた

吸着サイトが空席となることで、各供試土壌の Pb 吸着能に違いが生じたと考えられた。Pb 最大吸着量は、土壌 C、土壌 B、土壌 A の順で高かったが、それに対応し土壌 C で Pb 移動率が最も低く、土壌 C で最も高かった。したがって、Pb 吸着能が高いほど、不飽和水分移動を介した土壌からの Pb 移動は、Pb の移動が抑制されることが示された。

4.2 不飽和水分移動による Pb の移動と不溶態形成のメカニズム

土壌 A、土壌 B、土壌 C の試験後の資材添加区の Pb 移動率は、無添加区よりもそれぞれ、44.1%、23.2%、3.9% 低く、無添加区において Pb 移動率が高い土壌ほど、多くの Pb 移動が抑制された。

X 線回折結晶構造解析では、試験後の資材添加区の模擬汚染土から塩化鉛は同定されず、緑鉛鉱のみが代わって同定された。試験前の資材添加区の模擬汚染土からはいずれも塩化鉛のみが同定されていることから、Pb の不溶化処理では、資材を混和するだけでは Pb 不溶態が形成されず安定ではないことが確認された。しかし、各模擬汚染土に存在していた塩化鉛は、不飽和水分移動によって溶解、移動し、混和された資材と反応することで Pb 不溶態である緑鉛鉱に変化したことが示された。また、試験後の資材添加区の模擬汚染土から定量された、緑鉛鉱形成率は、土壌 A、土壌 B、土壌 C でそれぞれ、48%、46%、10%であり無添加区において Pb 移動率が高い土壌ほど、多くの緑鉛鉱が形成された。Pb の移動性が高い土壌は、Pb が資材と接触・反応する機会も多いため、緑鉛鉱形成率が高かったと推察される。

さらに、Pb 移動性が異なるいずれの土壌でも緑鉛鉱形成率は、無添加区と資材添加区の間での Pb 移動率の違いを上回っていた。したがって、本研究で確認された資材混和による Pb 移動の抑制は、全て Pb 不溶態の形成によって

説明できると考えられた。中でも、土壌 B の緑鉛鉍形成率は、無添加区と資材添加区で低減された Pb 移動率の 2 倍に相当した。土壌 B は、土壌 A と比べ全炭素量が少ないため、Pb は酸化鉍物に多く吸着されていると推察される。著者らの研究では、リン資材と Pb の不溶態形成は、酸化鉍物への吸着よりも優先的に反応することが示唆されており^{18), 19)}、土壌 B でも酸化物吸着態 Pb が資材添加によって緑鉛鉍に変換されたために、土壌 B でも緑鉛鉍形成率が高かったと考えられる。

以上のことから、Pb の不溶化処理では、資材を混和するのみでは Pb 不溶態が形成されないことが確認された。しかし、不飽和水分移動を介して Pb が一旦溶解、移動する過程で資材と接触し、緑鉛鉍が形成される。また、構成成分によって土壌の Pb の吸着能は異なり、Pb の移動性にも違いがあるが、その Pb 移動のほとんどが緑鉛鉍に変換され、抑制されることが、本研究によって示された。このことは、資材が十分に混和されていれば、雨水等の浸透が生じて Pb の系外への拡散を安定的に防止できることを示唆する。

5. まとめ

本研究では、Pb 吸着能の異なる 3 種類の土壌を調整し、Pb の移動性が異なる土壌を模擬した。そして、不飽和条件の水分移動を再現した物質移動試験によって、Pb の移動性と資材添加による Pb 移動の抑制を評価した。さらに、X 線回折法を用い、物質移動試験後の土壌中の重金属不溶態量を定量した。これらの実験によって、不飽和条件の土壌中での重金属移動と不溶化メカニズムの関係解明を図った。得られた知見を以下に示す。

- 1) 土壌の Pb 吸着能によって、不飽和水分移動を介した Pb の移動性は異なった。
- 2) 不飽和水分移動によって汚染土層から吸着層へ移動した Pb 量 (Pb 移動率) は、Pb 吸着能が高い土壌ほど少なかった。また、Pb 移動率が高い土壌ほど、資材混和による Pb 移動の抑制量 (抑制された Pb 移動率) は大きかった。
- 3) いずれの土壌でも Pb 不溶態の形成量 (緑鉛鉍形成率) は、資材混和により抑制された Pb 移動率を上回り、かつ抑制された Pb 移動率が高い土壌ほど緑鉛鉍形成率も高かった。

以上の結果から、土壌中の Pb は不飽和水分移動を介し、一旦溶解、移動する過程で資材と反応し緑鉛鉍が形成されることが明らかとなった。土壌の Pb 移動性が異なっても、移動した Pb のほとんどが緑鉛鉍として変換される。そのため、実汚染土壌でも資材が十分に混和されていれば、重金属の移動性が異なる土壌であっても、雨水等の浸透が生じ重金属不溶態が形成され、それ以上の移動が抑制される。

参考文献

- 1) Zhang, W. and Tsang, D. C. W.: Conceptual framework and mathematical model for the transport of metal-chelant complexes during in situ soil remediation, *Chemosphere*, Vol. 91, pp. 1281–1288, 2013
- 2) Yin, X., Gao, B., Ma, L. Q., Saha, U. K., Sun, H. and Wang, G.: Colloid-facilitated Pb transport in two shooting-range soils in Florida, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177, 2010, pp. 620–625, 2010
- 3) Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A. and Tavares, T.: Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study, *Geoderma*, Vol. 164: pp. 232–237, 2011
- 4) Wennrich, R., Daus, B., Müller, K., Stärk, H., Brüggemann, L. and Morgenstern, P.: Behaviour of metalloids and metals from highly polluted soil samples when mobilized by water – Evaluation of static versus dynamic leaching, *Environmental Pollution*, Vol. 165, pp. 59–66, 2011
- 5) Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, Vol.51, No.7, pp.844–851, 1979
- 6) Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. and Adriano, D. C.: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 436, pp. 309–323, 2001
- 7) Scheckel K. G., Ryan, J. A., Allen, D. and Lescano, N. V.: Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations, *Science of The Total Environment*, Vol. 350, pp. 261–272, 20057)
- 8) Venäläinen, S. H.: Apatite ore mine tailings as an amendment for remediation of a lead-contaminated shooting range soil, *Science of The Total Environment*, Vol. 409, pp. 4628–4634, 2011
- 9) Mignardi, S., Corami, A. and Ferrini, V.: Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn, *Chemosphere*, Vol. 86, pp. 354–360, 2012
- 10) Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A. and García-Sánchez, A.: Evaluation of different amendments to stabilize antimony in mining polluted soils, *Chemosphere*, Vol. 90, pp. 2233–2239, 2013)
- 11) Komárek, M., Vaněk, Aleš. and Ettler, V.: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review, *Environmental Pollution*, Vol. 172, pp. 9–22, 2013
- 12) Furuta S, Katsuki H and Komarneni S (2000): Removal of Lead Ion Using Porous Hydroxyapatite Monoliths Synthesized from Gypsum Waste, *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol.108, No3, pp.315–317
- 13) Richmond, W. R., Loan, M., Morton, J. and Parkinson, G

M.: Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control, *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, pp. 2368–2372, 2004

- 14) 中村利広, 貴家恕夫: X線回折分析法における内標準物質の検討, *分析化学*, Vol. 22, No. 1, pp. 47-54, 1973
- 15) Gangloff, S., Stille, P., Pierret, M. C., Weber, T. and Chabaux, F.: Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 130, pp. 21–41, 2014
- 16) Martinez, R. E., Sharma, P. and Kappler A.: Surface binding site analysis of Ca^{2+} -humic acid complexes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 352, pp. 526–534, 2010
- 17) Orsetti, S., Quiroga, M. M. and Andrade, E. M.: Binding of Pb(II) in the system humic acid/goethite at acidic pH, *Chemosphere*, Vol. 65, pp. 2313–2321, 2006
- 18) 小川翔平, 加藤雅彦, 佐藤健: 射撃場へのアパタイト施用における含鉄資材の添加が鉛およびアンチモンの不溶化に与える影響, 第24回中部地盤工学シンポジウム論文集, pp135-138, 2012
- 19) Ogawa, S., Katoh, M., and Sato, T.: Contribution of hydroxyapatite and ferrihydrite in combined applications for the removal of lead and antimony from aqueous solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, in press, 2014