

## シンポジウム特集：「土壌における資源・素材」

## 地下水・土壌の重金属汚染における土壌・粘土・鉱物の扱い

伊藤健一

国立大学法人宮崎大学国際連携センター地盤環境保全研究部門  
〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西1-1

## Soil, Clay and Minerals on Metals Contaminated Groundwater and Soil

Kenichi ITO

Department of Geo Environmental Preservation, Center for International Relations, University of Miyazaki  
1-1 Gakuenkibanadai-nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki prefecture 889-2192, Japan

## Abstract

Soil, mineral and clay become recognized as the source of pollution on groundwater and soil contamination at one time or another. Admittedly, groundwater contamination shall be deemed an event related closely to soil contamination, leaching hazardous substances to groundwater. And, the soil containing minerals with naturally-occurring heavy metals often contaminates soil and groundwater with artificial construction such as tunnel excavation. Sulfide minerals such as pyrite and arsenopyrite are thought to be the most likely causative substances of naturally-occurring soil contamination with heavy metals, occasionally leach heavy metals and make soil acidification after oxidizing by air and microbial activity. And then, contaminated soils with naturally-occurring heavy metals are identified into 3 classes and 2 leaching types with disposition about leaching of heavy metals and pH change. On the one hand minerals and soils are cause of contamination, but on the other hand minerals kindred class of clay are environmental-friendly materials to countermeasure of groundwater and soil contamination. There are mainly classed 8 types, clay minerals like smectite, allophane, zeolite, aluminum minerals, iron minerals, minerals containing calcium or magnesium, cement minerals and layered double hydroxide. The countermeasure technique such as immobilization and permeable adsorption layer using their minerals comes into wide use with acceptance. However, the countermeasure material was occasionally seen as ineffective against the contaminated substance from a lack of the comprehension about interaction mechanism between heavy metals and minerals, even if it is not used in effectual condition on the soil contamination site at that time. Therefore the activity for understanding to mineral interaction becomes recently promoted to get rid of such a blundering trouble.

**Key words:** heavy metals, risk, Soil Contamination Countermeasures Act, naturally-occurring, countermeasures techniques.

## 1. はじめに

表題中の土壌、鉱物、粘土という言葉は、学術的な意味ではなく土壌汚染を蒙る人、また、現場技術者の感覚に近い表現として用いている。分野間の違いはあるが、土壌はある粒径範囲ごとに礫、砂、シルト、粘土と区分される。また、専門外の人にとって鉱物は、固い塊としてイメージされることもある。しかしながら、土壌の化学性は見た目の形状ではなく構成される鉱物などの特性がその役割を担う。そのため、地下水・土壌汚染分野では、こうした一般の認識を踏まえながら研究、調査、対策などを進めていくことが求められる。また、汚染対策

では砒素や鉛などの重金属に対して吸着などでの作用を持つ鉱物、特に広義での粘土鉱物が環境親和材料として多く利用されている。そこで、土壌・鉱物・粘土と重金属による汚染を中心に解説する。

## 2. 地下水汚染と土壌汚染

地下水は、古くから病原菌などの少ない安全な飲用水として利用されている。しかし、一度汚染が生じると広域で健康と環境に被害をもたらす可能性がある。また、土壌は土木・地盤の工事や自然災害以外では急激かつ大規模な移動は生じない。その利用において水と異なり、

直接的な摂取の可能性が低い場合、水や大気等と比べて汚染の発見が遅れる傾向にある。しかし、土壌汚染は水や大気と比べて比較的高濃度に有害物質を保持するため、徐々にそれらを周囲へ放出した場合、地下水などの水域や大気の汚染原因となりうる (Fig.1)<sup>1)</sup>。その意味では、土壌汚染は水や大気の汚染ソースであり、地下水汚染は土壌汚染の一現象ともいえる。

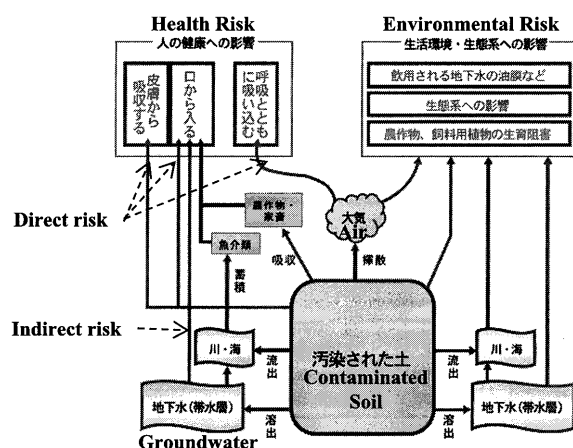


Fig.1 Pathway of hazardous substances from contaminated soil to human and environment<sup>1)</sup> (modified).

### 3. 法律とリスク評価

#### 3.1. 土壌汚染対策法

健康リスクにおいては、天然物であれ人工物であれ全ての物質は一定量以上の摂取により健康に影響をもたらす可能性がある<sup>2)</sup>。そのうち社会的に関わりを持つ物質の中で特にリスクの高いものが有害物質として指定される。

国民の健康保護のために土壌汚染の状況の把握と適切な管理、及び汚染による人の健康被害防止に関する措置などを定めた土壌汚染対策法が平成15年に施行され (以下、土対法)<sup>3)</sup>、土壌汚染における特定有害物質として3種類、25項目に対して基準値が設定された (Table 1)<sup>4,5)</sup>。よって、土対法で定められた項目が基準値以上に達した状況が土壌汚染といえる。これら特定有害物質の中で、鉛や砒素などの金属や半金属、これらと挙動や特性が近い有害元素であるフッ素とホウ素、及びシアンを加えた9種類が、重金属類と呼ばれる第2種特定有害物質である。ただし、土対法では営農地を法適用の対象外としている。営農地では関連法規の中で土対法とは別に銅が特定有害物質として指定されている<sup>6,7)</sup>。

#### 3.2. リスクと評価方法

土対法における健康リスクは、その曝露経路から直接リスクと間接リスクが想定されている。直接リスクは揮発性の汚染物質や汚染土壌の粉じんの吸引などによる直接摂取であり、間接リスクは地下水に溶出した汚染物質を飲用する経路である (Fig.1)。したがって、間接リス

Table 1 Quality standards for designated hazardous substances<sup>3-5)</sup>.

Class	Substances	Criteria	
		Leachate standards (mg/l)	Concentration standards (mg/kg)
Class I VOC	Carbon tetrachloride	< 0.002	-
	1,2-dichloroethane	< 0.004	-
	1,1-dichloroethylene	< 0.02	-
	Cis-1,2-dichloroethylene	< 0.04	-
	1,3-dichloropropene	< 0.002	-
	Dichloromethane	< 0.02	-
	Tetrachloroethylene	< 0.01	-
	1,1,1-trichloroethane	< 1	-
	1,1,2-trichloroethane	< 0.006	-
	Trichlorethylene	< 0.03	-
	Benzene	< 0.01	-
	Cadmium [Cd]	< 0.01	< 150
	Chromium hexavalent [Cr(VI)]		< 0.05
			< 50 (free cyanide)
Class II Heavy Metals	Cyanogen [CN]	not detectable	
	Mercury [Hg] (and alkyl mercury)	< 0.0005 (not detectable)	< 15
	Selenium	< 0.01	< 150
	Lead [Pb]	< 0.01	< 150
	Arsenic [As]	< 0.01	< 150
	Fluoride [F]	< 0.8	< 4,000
	Boron [B]	< 1	< 4,000
Class III Agri-chemicals	Simazine	< 0.003	-
	Thiobencarb	< 0.02	-
	Thiuram	< 0.006	-
	Polychlorinated biphenyl	not detectable	-
Organic phosphorus	not detectable	-	

クを示す土壌溶出量基準の値は全て地下水基準に準じている。直接リスクの基準である土壌含有量は重金属類についてのみ設定されており、各リスクに対応した評価試験方法が公定法として定められている (Table 1, 2)<sup>8,9)</sup>。直接リスクの評価方法は、摂取された汚染土壌が胃酸に曝露される条件を想定した含有量試験であり土壌1kgあたりの濃度で規定される。また間接リスクは、地下水との接触による重金属類の溶出を想定した溶出量試験であり、検液1Lあたりの濃度で規定される。ただし、リスク評価として考えた場合、これら公定法はある時点の土壌が水や塩酸に接触する環境条件下でのリスクを知るだけの評価方法であり、短期的なリスクの評価であることに留意が必要である。一方、汚染土壌を措置し管理する場合、それは長期的なものであることから、長期的リスクを評価し、知る必要がある。そのため、最近では汚染土壌の長期的リスクの定量評価方法として、可溶性重金属類の総量を見積もることを目的として溶出試験を繰り返すシリアル・バッチ試験や、含有重金属類の形態と各種環境条件下での溶出挙動を評価する逐次抽出試験など、様々な土壌分析法が公定法に加えて実施されている (Table 2)<sup>10,11)</sup>。これらの方法を用いた長期リスク評価では、土壌や重金属類に対する地質的、鉱物的、化学的な知見と理解の下での適切な方法の選択と結果の判断が求められる。

### 4. 自然由来の重金属問題

#### 4.1. 自然由来重金属類含有土壌

鉱山地域や熱水変質帯、また平野の海成堆積物などを

Table 2 The view of extraction tests for risk assessment of metal contaminated soil<sup>(6-14)</sup>.

Category	Method	Procedure	Assumed condition	Target
Official Method	Leaching test	Shaking 50g soil (air-dry) added to 500ml water for 6 hours.	Contact of soil and groundwater.	Determination of leaching standard. (as indirect risk)
	Content test	Shaking 6g soil (air-dry) added to 200ml 1mol/l HCl (carbonate solution in the case of Cr(VI)) for 2 hours.	Contact of ingested soil and gastric acid in stomach.	Determination of content standard. (as direct risk)
A part of additional soil analysis method (as risk assessment for long term)	Serial batch test	Repeat of leaching test with water renewal.	Continuous contact of soil and dynamic groundwater and rainfall.	Estimation of leaching amount.
	Sequential extraction	Water extraction and BCR method.	Each condition: oxidation, reduction and so on.	Estimation of existence form.
	Tank leaching test	Stirring soil added to much water in tank for long time.	Contact of soil and static groundwater.	Feature evaluation for leaching.
	Oxidation test	Heating soil added to H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> solution.	Forcible oxidation	Confirmation of sulfide existence and effect
Column test	Flow-through to column filled by soil	Continuous contact of soil and dynamic groundwater and rainfall.	Estimation of leaching amount and period.	

掘削する道路建設やトンネル工事などの大型工事現場において、掘削された土壌に含まれる自然由来の重金属類が基準値を超過することがある。これらは自然由来重金属等含有土砂や自然由来重金属等含有岩石・土壌、自然由来重金属類含有土壌などと呼ばれ、土木工事現場で取扱いが問題となっている<sup>12,13)</sup>。特に、当初の土対法では人為的汚染のみが土壌汚染の範囲として規定されており自然由来の問題が定義されていなかったこともその一因となっていた。そのため、関連研究機関や団体、公共土木工事を扱う国土交通省などでは、調査や対応に関するマニュアルが検討、作成された<sup>14,15)</sup>。そうした経緯もあり、平成20年の法改正時には、それまで土対法の対象外であった自然由来の重金属類に起因して基準値を超過する土壌についても、工事などで掘削されるなどの一定条件を満たす場合には法的に汚染土壌として扱うことが定められた。但し、自然の地質由来の土壌に含まれる重金属類は通常の汚染土壌と成因や性質が異なること、人為的汚染のような汚染者責任の概念に合致し難いことから、現在は自然由来重金属類含有土壌と人為由来汚染土壌とを区別する方向で検討されている<sup>16,17)</sup>。しかし、人為汚染土壌と同様に汚染調査や対策措置、及び土壌や土地が法的な管理の対象となることから、現場実務において自然由来重金属類含有土壌は汚染土壌として、またそれを構成する鉱物の一部は汚染原因物質として扱われている。

#### 4.2. 主な種類と溶出機構

重金属類は普遍的に自然地盤に含まれている。日本の上部地殻中の平均的な存在量は鉛が16.9mg/kg、砒素が6.7~7.1mg/kgである (Table 3)<sup>18,19)</sup>。砒素については大陸地殻に比べて2-3倍高い値を示している<sup>20)</sup>。シアンを除く7種の重金属類は、黒鉱鉱床のあるグリーンタフ、花崗岩や火山岩の分布地域、含銅硫化鉄鉱床(キースラーガー)を含む変成岩分布地域、堆積岩や付加体中の鉱床などの鉱山地域に高濃度で存在する<sup>21)</sup>。これら鉱山・鉱床地域は重金属類による問題を生じる可能性が高いため、公共工事等では避ける傾向にある。一方、鉱山地域

Table 3 The view of arsenic content in natural soils and rocks<sup>18-20)</sup> (modified).

Document	As (mg/kg)	Comment (Geology)
Goldshmidt (1954)	5	Varved clay
Taylor (1964)	1.8	Continental crust
Bowen (1979)	1.5	Crust
Krauskopf (1979)	1.8	Crust
Mason and Moore (1982)	1.8	Crust
Faure (1991)	1	Continental crust
Taylor and McLennan (1995)	1.5	Upper continental crust
Wedepohl (1995)	2.0	Upper continental crust
Ivanov (1996)	1.8	Upper crust
<b>Togashi et al. (2000)</b>	<b>6.7~7.1</b>	<b>Upper crust of the Japanese archipelago</b>
<b>Japanese geology and rocks</b>		
<b>Shale</b>	<b>13</b>	
<b>Deep-sea clay</b>	<b>13</b>	
Basalt	2.2	
Granite	1.7	
Sandstone	1.0	
Lime stone	0.8	

ではない沖積平野や丘陵地などでも重金属類が基準値超過の土壌が確認されている。これら自然的原因で汚染を引き起こす土壌については、地質学的な成因による分類だけではなく、汚染実務に沿った分類が有効と考えられる。例えば重金属類の溶出傾向は、Fig.2の1) スロープ型と2) アーチ型の2種類とがある。そこで、汚染土壌を成因と溶出傾向から3つに分けて説明する (Table 4)。

##### 4.2.1. Class I: 鉱山・火山岩・変成岩等

硫化物と鉄及び非鉄金属を高い割合で含む、土壌というよりは岩石からなる地層であり、山間部の鉱山地域や熱水などの変質を受けた変成岩のある地域に多い。鉱化変質帯では含有する硫化物中に、熱水変質帯では熱水変質作用を受けて粘土化した地層中に重金属類の含有がみ

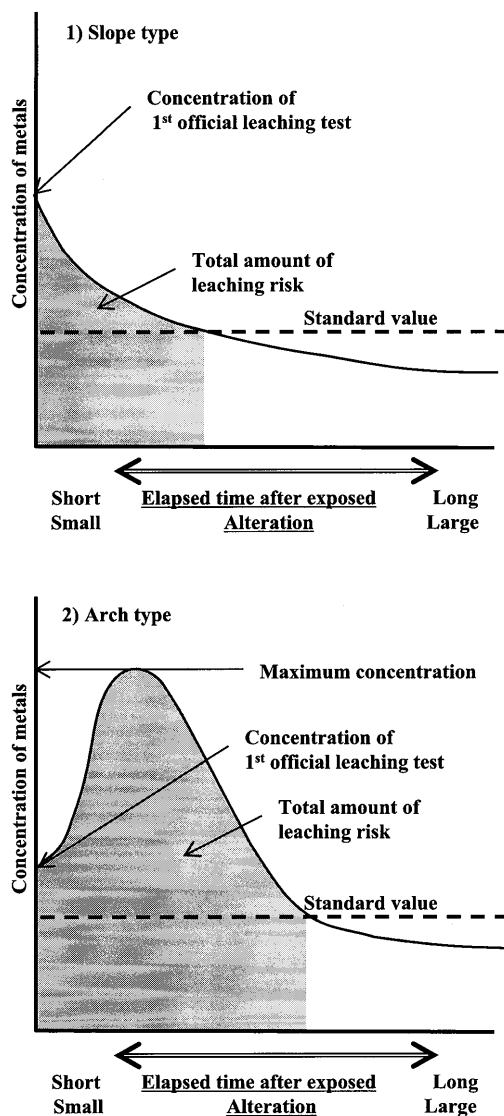


Fig.2 Two leaching types of heavy metals from contaminated soil.

(1) Cases of artificial contamination and secondly minerals as metal's source, 2) Sulfide minerals.)

られる。重金属類は主に黄鉄鉱などの硫化物に含まれるため、掘削前の還元的地層中では重金属類が溶出しにくく比較的安定と言える。しかし、工事などで掘削されて地表で大気曝露された土壌は、酸化溶解して砒素などの重金属類を溶出して汚染となる。更に硫黄含有量の高いものは、併せて大量の硫酸イオンを生じて対象土壌及び周辺環境を酸性に変えてそれらに含有する鉄酸化物や水酸化物などを溶解し、本来は地表環境でも安定的に含有されていた重金属類を溶出させて汚染を増幅させることがある。

通常、直接リスクと間接リスクにおいて、ほとんどの汚染現場では間接リスクのみが問題となる。しかし、この分類の土壌は黄鉄鉱などの鉱石に富むため、直接リスクとなる含有量基準を超過する場合があることも特徴の一つである。また、一帯ではなく、線状の脈など局所的に重金属類を含んで狭い範囲で汚染土壌を生じる場合がある。

これに相当する事例として、北海道中央部の中越地域のトンネル掘削工事における砒素溶出量と土壌の変質区分との関係を Fig.3<sup>22)</sup> を示す。この現場では、石英・黄鉄鉱からなる珪化脈、主に黄鉄鉱からなる硫化物とカオリナイトで構成される細脈群の珪化帯、及びこれに貫入する変質安山岩などが混在した鉱化変質帯であり、数mの掘削距離で砒素溶出量が基準値以下からその1,000倍の1mg/L以上まで変化する<sup>22)</sup>。こうした重金属類の濃度と性状が極端に不均一な地層を掘削する場合、全体の汚染リスクを画一的に評価しにくい。そのため、調査時に地層の鉱物学的、地質学的な特徴を把握した上で、施工時には掘削土壌を細かいメッシュに区切り、性状が異なる毎にそれに応じたリスク評価と適正な措置が必要とされる。掘削土壌を都度判断しながらの施行は、工事の時間と費用において深刻な負担を与える。

#### 4.2.2. Class II : 海成堆積物

海中あるいは海岸付近の湿地帯などで微生物による還元作用を受けて生成した微細な（フランボイダル）黄鉄

Table 4 Three kinds of contaminated soil caused by natural processes.

Sort	Class I	Class II		Class III
		a	b	
Leaching type	Arch	Slope and arch	Slope	Slope
pH after oxidation	Acidification	Acidification	Stable	Stable
Content of metals	High ~ middle	Middle	Middle ~ low	low
Health risk	Direct risk and indirect risk	Indirect risk	Indirect risk	Indirect risk
Content of sulfide	Rich	Rich ~ poor	Poor	Poor ~ none
Typical geology and region <sup>20-29)</sup>	Metamorphic rock, volcanic rock, green tuff, granite, alteration zone, mineralization zone, hydrothermally-altered zone	Quaternary sediment, tertiary sediment, floodplain sediment, marine deposit, mad rock	River sediment	

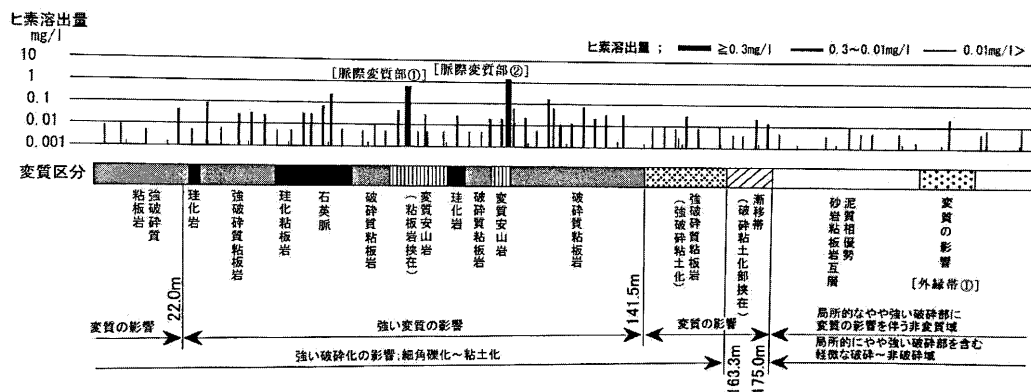


Fig.3 The relationship between arsenic leaching concentration and hydrothermal-alteration type of soil along the tunnel (by Takahashi et al. (2011)<sup>22)</sup>).

鉍などの硫化物を含む土壤中、硫化物中に海水由来の砒素や鉛、フッ素、ホウ素などを伴う。土壌としては Class I に比べて硫黄や重金属類の含有量は比較的lowく、平均的な地層と同程度の場合もある。第四系完新統や、上総層群、下総層群、仙台層群、十勝層群、大阪層群などの新第三系鮮新統から第四系更新統など、海成堆積物として臨海部周辺や平野部に広く分布する<sup>23)</sup>。また、陸成の泥岩や亜炭及び氾濫原堆積物などの粘土層も微細な硫化物を含むことから Class II に類される<sup>24)</sup>。これらの地層でも変質を受けた地盤については Class I となる。Class II は Class I と同じく硫化物が重金属類の発生源であるため、大気曝露や微生物活動により酸性化する場合がある。酸性化という特徴から、農業分野で問題となる酸性硫酸塩土壌もこれと同種となる<sup>25,26)</sup>。但し、硫化物含有量が低い、或いは含まれる硫黄に対するカルシウムが多いなどの理由から酸化されても酸性化しない土壌もある。これらを便宜的に区別して、酸性化するものを Class II-a、酸性化しないものを Class II-b とする。また、Class II の地質には都市の生活圏が多いため、山間部の公共工事だけでなく通常の造成や港湾工事等においても問題となる。これに相当する事例として、仙台平野竜の口層<sup>27)</sup>と八甲田トンネル<sup>28)</sup>の例を使い説明を加える。

仙台平野には、微細な黄鉄鉍を含む海成堆積物の竜の口層が広がる。Class II-a に分類されるこの土壌は、掘削後の大気曝露により黄鉄鉍が酸化溶解して砒素を放出する。従って、掘削後の公定法溶出量試験による短期リスク評価で砒素が基準値を超過した場合は砒素汚染土壌と判断される。更に酸化が進むと竜の口層の土壌は硫酸イオンを流出して土壌 pH を下げて、土壌中に含有するカドミウムを溶出する (Fig.4)<sup>27)</sup>。しかし、公定法による初期のリスク評価では砒素汚染土壌と判断されている。仮に砒素汚染土壌として措置された場合、カドミウムによる汚染の発見が遅れ、長期的には周辺環境に被害を及ぼす可能性が懸念される。これら Class I や Class II-a のような土壌にはアーチ型の重金属類の溶出傾向があり、初期には溶出量が基準値以下の場合もあることか

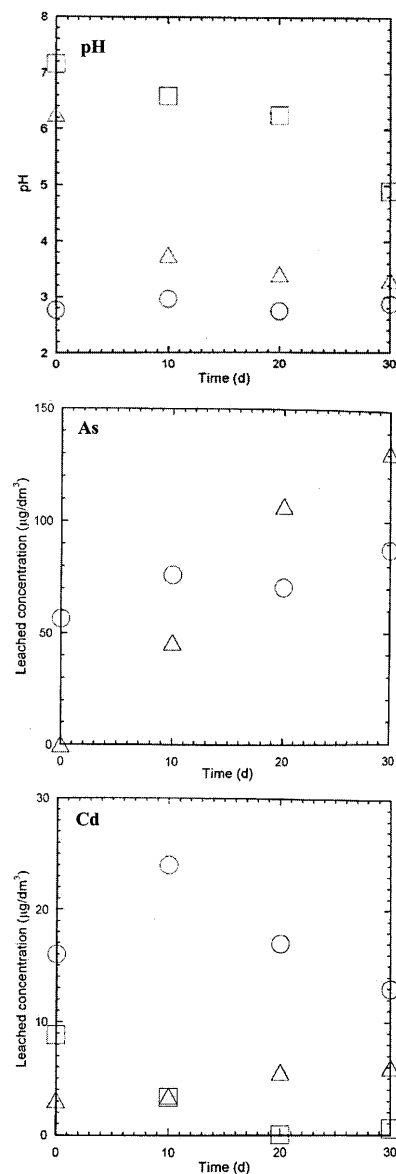


Fig.4 The course of pH, arsenic and cadmium concentration in leachate of weathering experiment at 30°C (by Sudo et al. (2010)<sup>27)</sup>. (○△□: collected soil samples at 3 points in Tatsunokuchi formation. ○:Point A, △: Point B, □:Point C)

ら、地質の性状に応じた十分な調査・分析が必要である (Fig.2-2)). その事前調査から対象土壌の特性を把握し、現場施工時の指標の策定と簡易判別法の準備をすることが有効である。

東北新幹線の八甲田トンネルは鉱化変質帯を通過している。そのため、施工時には重金属類や酸性水による問題が想定されたことから、事前に調査研究が行われて、土壌中の硫黄対カルシウムのもル比と浸出水の pH の間に明確な相関性が得られることを把握していた。この知見から、1日掘削土壌のリスク判定ができる評価フローが作成され、施工時の掘削土壌診断に活用された。この実績から、土壌汚染分野において同トンネル工事は事前調査とそれに基づく評価フローにより円滑に対策が実施された大規模工事事例として知られている (Fig.5)<sup>28)</sup>。

一方、Class II-b の土壌は Class II-a と同じく海成堆積物ではあるが、硫化物の酸化による酸性化の影響が小さく、また含有重金属類の溶出傾向がスロープ型である (Fig.2-1))。この土壌中の重金属類も海成の微細な黄鉄鉱由来であるが、風化などにより土壌の酸化が進んで硫化物が溶解、部分的には消失し、重金属類が二次鉱物や炭酸塩などに分配されている傾向がある。海成堆積物である宮崎県の日南層群は、公定法溶出量試験を繰り返すシリアル・バッチ試験により、含有する砒素の溶出傾向がスロープ型であることから Class II-b と判別される (Fig.6, 2-1))。土壌は全体的に砂岩と頁岩主体であり、供試した試料間に外観上の差異は見られない。しかし、逐次抽出分析により、黄鉄鉱の画分に砒素を含むものは鉄酸化物の画分に砒素を含まず、また黄鉄鉱画分に砒素を含まない場合は鉄酸化物或いは炭酸塩の画分に砒素が卓越することが確認されている (Fig.7)<sup>29)</sup>。こうした Class II-b の土壌は、既に一定の酸化を受けた海成堆積物であるため、Class II-a に比べてリスクの小さい土壌といえる。

#### 4.2.3. Class III: 二次鉱物

重金属類を含む上流の地層における風化や浸食等による運搬、或いは溶解した重金属類が下流で微細な粘土鉱物や二次鉱物等に分配されて堆積した土壌であり、主に陸生の河川堆積物である。堆積時は酸化環境と考えられることから、土壌中には硫化物が少なく、重金属類の硫化物への分配が小さいことを特徴とする。この土壌が地表で汚染を生じる場合は、土壌中の可溶性塩、イオン交換体、炭酸塩に含まれる重金属類の溶出が寄与していると思われる。一方、地下では還元作用により水酸化鉄が還元溶解して砒素などを放出し、地下水を汚染することがある。

ガンジス河下流のガンジスデルタでは1980年代から地下水砒素汚染が発覚し、甚大な健康被害をもたらしている<sup>30)</sup>。2003年にはガンジス川中流域のインド北東部ガンジス平野でも地下水砒素汚染が確認された<sup>31)</sup>。この付近は沖積平野で土壌は上流からの堆積物で構成されており、砂質で石英や雲母に富む。同河川中流域のウッター

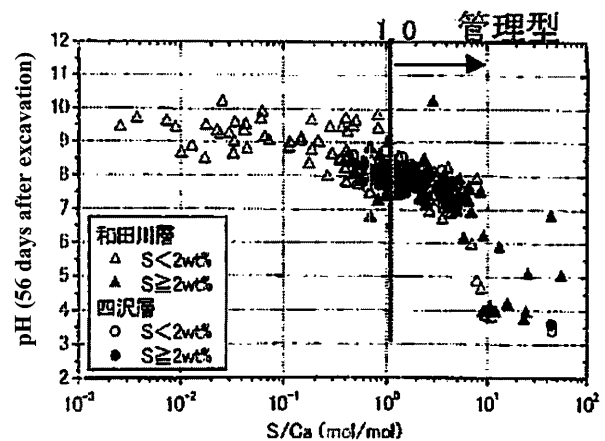


Fig.5 The course of pH of excavated soil after exposure for 56 days and molar raticion between sulfur and calcium in mad rock at Hakkoda tunnel construction site (by Sasaki et al. (2005)<sup>28)</sup>).

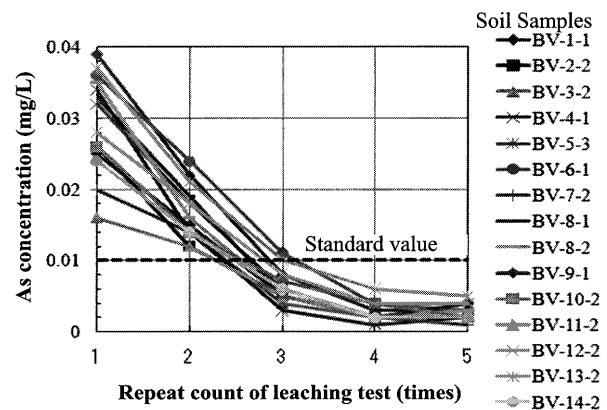


Fig.6 The course of arsenic concentration in leachate of serial batch test to excavated soil at Nichinan group<sup>29)</sup>.

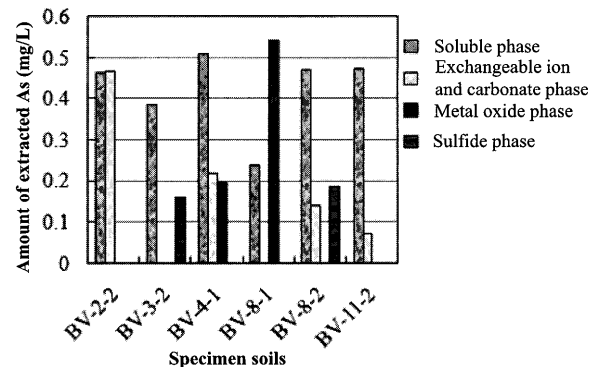


Fig.7 The distribution of arsenic in soils by sequential extraction at Nichinan group<sup>29)</sup>.

ルプラデシュ州において、現地の井戸取水深度10~30mの土壌に対して鉱物分析や逐次抽出分析が行われたが、土壌中に黄鉄鉱などの硫化物は確認されなかった。土壌中の砒素は深度10mまでの浅い箇所では鉄酸化物に分配されており、深度30m付近では水溶性塩やイオン交

換態、或いは炭酸塩に分配されていた。また、取水深度10mに比べて30mの井戸で砒素汚染が多く確認された。これらから、砒素は鉄酸化物や水酸化物などの二次鉱物に伴う形で砂質土壤中に堆積し、地下環境で酸化鉄などが還元溶解して砒素が放出されたことが地下水砒素汚染の主な原因と推察されている<sup>32)</sup>。

## 5. 重金属類と鉱物系材料

### 5.1. 土壌中の重金属

汚染を生じる自然由来重金属類含有土壌に限らず、重金属類は地盤中に広く存在する。例えば、カドミウムや鉛はケイ酸塩鉱物中の硫化物、カリウムとの交換、他の重金属類では硫化物中やケイ酸塩鉱物などの一部との置換などが知られる<sup>33,34)</sup>。しかし、それらは元々の存在形態であり、人為汚染でも自然由来においても重金属類が濃集している部位が汚染源となり、そこから移動して汚染を生じる。汚染源の重金属類は土壌間隙水などの土壌溶液に溶け出た後、環境に応じて土壌を構成する鉱物粒子や有機物、無機塩、酸化物などに分配される (Fig.8)<sup>35)</sup>。そして土壌溶液中に残った溶存重金属類が地下水を汚染する。土壌溶液中の重金属類の濃度は、溶解度に規定される溶解と析出、微生物活動や溶存酸素などによる酸化還元、土壌間隙水中及び固体表面での錯体形成、酸塩基反応、及びイオン交換や吸着などの相互作用とそのバランスで定まる (Fig.9)<sup>36)</sup>。言い換えれば、鉱物や酸化物などへの分配が高まれば土壌溶液中の重金属類濃度は下がり、地下水汚染を生じにくい。そのため、地下水汚染を抑制する、間接リスクの低減方法の一つとして、土壌中で緩衝や吸着等の機能を持つ鉱物の性質に学び、それに近い無機の鉱物材料を土壌に混合することで溶出を抑制する不溶化対策がある。

### 5.2. 不溶化の変遷

対象物に何かを混ぜて溶出量を抑制するという意味において、不溶化は以前から廃棄物分野において利用されてきた。その不溶化とは、高濃度に鉛を含む焼却灰を処分場に埋め立てる前のキレートや硫化物などの混合などである。よって、土壌汚染分野でも当初の不溶化には高濃度汚染などを対象にキレートや一般工業薬剤が使用されていたことから、不溶化=薬剤添加という認識が強かった<sup>37)</sup>。更に、土壌に強い薬剤を混ぜることによる環境影響や安全性への不安、土壌中の重金属類の長期的な安定性、安全性への疑念などから、土対法の中で不溶化の位置づけが低かったため不溶化は広まらなかった。そのため、重金属汚染土壌は8割以上が掘削除去された<sup>38)</sup>。

一方、不溶化材料は従来の薬剤に代わり、土壌を構成する微細な鉱物や二次鉱物に多い重金属類の吸着作用などの鉱物的作用機構を見込んだものが次々に開発された。これらは鉱物系不溶化材や鉱物系材料と呼ばれ、環境親和性が高いことから利用者の安全面での不安が軽減

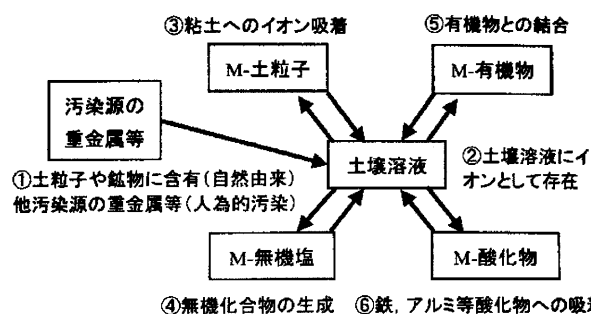


Fig.8 Distribution and formation of metals in soil (by Shibuya (1979)<sup>35)</sup>).

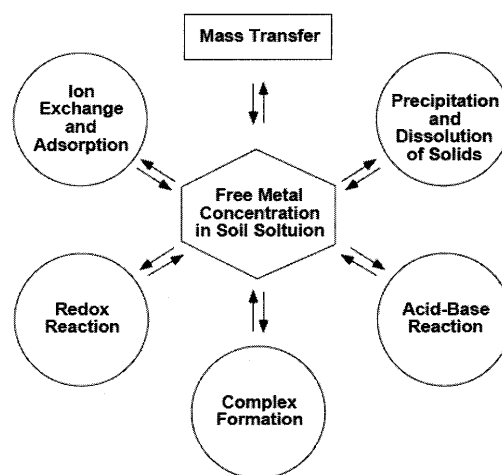


Fig.9 Principal controls on free trace metal concentrations in soil solutions (by Mattigod et al. (1981)<sup>36)</sup>).

されて、次第に普及した。2005年頃からは掘削除去が困難な大量の現場発生土が生じる自然由来重金属類含有土壌の問題を抱える道路、トンネル建設などの公共工事で鉱物系材料が採用され、対策材料として認識されるようになった。また、平成21年の土対法改正時には掘削除去偏重の土壌汚染対策を見直す動きがあり、その後環境省より示された、汚染土壌の措置、対策に関するガイドラインや現場区域内での措置を指導するガイドブックの中で、間接リスク防止措置の一つとして不溶化は明確に位置づけられた<sup>39,40)</sup>。これにより、今後、鉱物系材料の利用増加が見込まれる。

### 5.3. 鉱物系不溶化材料と対策技術

重金属類による汚染土壌の区域内対策における鉱物系材料を使った対策技術には、地下水汚染抑止を目的とした曝露経路遮断として次の3つがある (Fig.10)。

- 不溶化埋め戻し：掘削した汚染土壌に材料を混合して埋め戻す方法。
- 原位置不溶化：土壌を掘削せずに材料を地盤中へ直接注入して混合する方法。
- 透過性地下水浄化壁：地下水中で汚染個所の下流側に材料を敷設して吸着除去する方法。

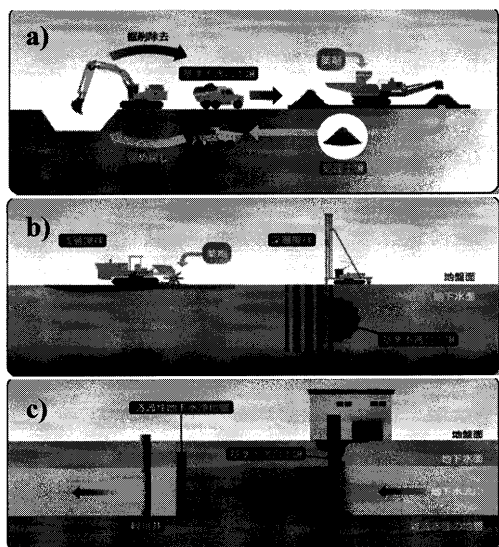


Fig.10 Countermeasures using mineral material within contamination site<sup>40)</sup>.  
(a) Immobilization on site, b) Immobilization in situ, c) Permeable barrier.)

このうち、透過性地下水浄化壁は汚染土壌ではなく、既に汚染された地下水が対象となる。従って、使用材料には捕捉された重金属類を安定的に保持する不溶化材としての機能に加えて、移動水中の重金属類を捕捉するための吸着性能が要件として求められる。一方、先の自然由来重金属類含有土壌については、掘削土壌には不溶化材の混合が困難な岩塊や礫質が多く、また掘削時ではなく曝露後に汚染が生じる可能性がある。その意味では、主な問題点は掘削土壌からの浸出水による地下水汚染といえる。そこで、透過性地下水浄化壁の考え方を応用し、掘削された自然由来重金属類含有土壌を堆積する際の下層に不溶化と吸着の機能を有する鉱物系材料を混合或いは敷設する工法（以下、吸着層工法）が新しく考案されている（Fig. 11）<sup>41,42)</sup>。吸着層工法は、シリアル・パッチ試験等により汚染土壌からの重金属溶出量を溶出リスクとして計算し、それを保持し得る鉱物系材料を敷設する方法であるため、掘削土壌を適時、岩塊のまま破碎せずに堆積できるメリットがある。現在はまだ設計できる人材が少ないため、吸着層工法の事例は一部の公共工事に留まっているが、(独)土木研究所などにより鉱物系材

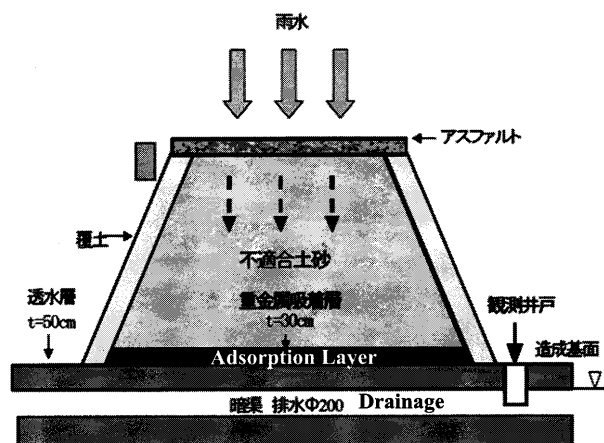


Fig.11 Conceptual scheme of permeable adsorption layer against groundwater contamination (by Huang et al. (2009)<sup>42)</sup>).

料の性能評価方法や吸着層工法の設計に関するマニュアルが進められており、これから普及する技術と思われる。

#### 5.4. 鉱物系材料の種類と利用

重金属土壌汚染対策向けに普及している主な鉱物系材料は、構造や主成分の違いから層状粘土鉱物、アロフェン類、ゼオライト、アルミニウム鉱物、鉄鉱物、カルシウム鉱物及びマグネシウム鉱物、セメント鉱物、層状複水酸化物類の8種類に分けられる（Table 5）。セメントは主に物理的固化を目的として使用されるが、含有鉱物間の相互作用により重金属類の保持効果を示すことからセメント鉱物として含めている。これらの材料の多くが汚染対策以外にも触媒や水処理、複合材料の素材などで利用される微粒子、つまりは粘土の類である。

実際の利用については、吸着層工法の開発と現場導入の際に鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物シュベルトマナイトが用いられたことから、特に鉄鉱物の利用が多い<sup>43)</sup>。他にペリクレスなどのカルシウム鉱物とマグネシウム鉱物の仲間、ゼオライトなどもよく利用される<sup>44,45)</sup>。但し、各鉱物や材料には作用の発現条件や適性があることへの留意が必要である。陰イオン重金属類に対して使用頻度の高い鉄鉱物材料の一つ、鉄水酸化物ゲータイトは pH9.2

Table 5 The view of environmental-friendly inorganic material like minerals against heavy metals<sup>49)</sup>.

Category name	Form / major minerals	Primal mechanism
<b>Clay minerals</b>	Phyllosilicate / smectite, vermiculite, mica, et al.	Cation-exchange, swelling, sealing
<b>Allophane</b>	Phyllosilicate / allophane, imogolite, et al.	Adsorption
<b>Zeolite</b>	Aluminosilicate / mordenite, clinoptilolite, et al.	Cation-exchange
<b>Al minerals</b>	Oxide, hydroxide and hydrate / gibbsite, corundum, et al.	Adsorption
<b>Fe minerals</b>	Elemental substances, oxide, hydroxide and hydrate / iron, ferrihydrite, goethite, schwertmannite, et al.	Co-precipitation, adsorption, ion-exchange, reduction
<b>Ca minerals and Mg minerals</b>	Carbonate, oxide, hydroxide and hydrate / calcite, dolomite, apatite, brucite, et al.	Adsorption, ion-exchange
<b>Cement minerals</b>	Calcium silicate oxide and hydroxide / ettringite, mono-sulfate, et al.	Cementation, exchange
<b>LDH</b>	Double layer hydroxide / hydrotalcite, green rust	Anion-exchange



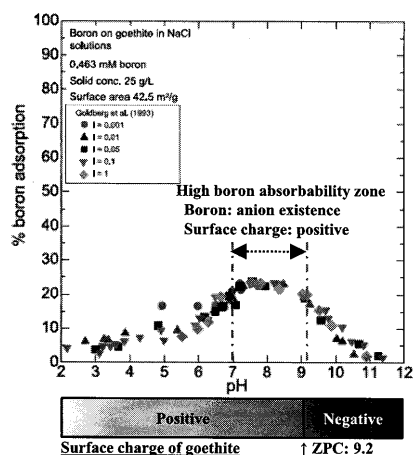


Fig.12 Boron adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength (modified from Goldberg et al. (1993)<sup>47,48)</sup>).

以下で表面電荷が正電荷となる。一方、溶液中のホウ素は pH7 以上のアルカリ条件でのみ陰イオン（ホウ酸塩イオン、 $B(OH)_4^-$ ）として存在する<sup>46)</sup>。したがって、鉄水酸化物ゲータイトをホウ素への対策に用いる場合は、これらの条件が噛み合って最大の吸着効果を示す pH 7~9 の弱アルカリ側の範囲での運用が適切である (Fig.12)<sup>47,48)</sup>。しかし、こうした重金属類の動態や各鉱物及び材料の作用機構への土木現場における理解はまだ十分ではない。そのため、材料特性に対して不適切な環境条件下での材料運用により汚染が改善されない場合でも、材料の能力不足に責任が帰結する事例が後を絶たない。これは、鉱物系材料を用いた汚染対策技術の現場向け指南書として 5.3 のように対策技術の設計法や使用材料の評価方法などの整備が進む一方で、材料のもつ特性や重金属類との作用機序などに関する総括的資料が少ないためである。そこで、鉱物と重金属類の相互作用を解説する導入書について、JSPS（日本学術振興会）の鉱物新活用第111委員会と日本粘土学会会員の委員を中心に進められている<sup>49)</sup>。

## 6. 最後に

土壌汚染において、土壌や鉱物は汚染源や原因物質とされる一方、粘土等は環境親和材料として汚染対策に有効活用されている。そして、両者は汚染物質と鉱物等との相互作用という点では表裏の関係にある。土壌汚染分野でそれらへの理解が進めば、汚染土壌のリスク評価がより適正化され、粘土等の鉱物系材料を用いた汚染対策がより科学的かつ合理的な方向へ発展するものと考えられる。また、そのためには実務レベルに対応した環境条件での影響評価や材料効果の理学的解明と工学的証明が積み重ねられることが必要であり、それらは粘土を基礎から応用まで網羅して扱う粘土科学分野に期待される領域と思われる。

## 謝 辞

第55回粘土科学討論会シンポジウムで土壌汚染分野の現状について紹介する機会を下さった日本粘土学会及び委員関係各位と、同シンポジウムで本内容に耳を傾けて下さった参加者各位、また本内容にかかる土壌汚染分野の研究に従事する機会と支援を頂いた地盤環境保全コンソーシアム関係各位に厚く御礼申し上げます。

## 引用文献

- 1) 環境省・(財)日本環境協会 (2009) 土壌汚染対策法のしくみ 10頁。
- 2) 米田 稔 (2009) 第15回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会プレワークショップ「環境リスクと地下水・土壌汚染」講演資料、27-33。
- 3) 土壌汚染対策法、平成14年5月29日 法律第53号（最終改正 平成23年6月24日 法律第74号）。
- 4) 土壌汚染対策法施行令、平成14年11月13日 政令第336号（最終改正 平成21年10月15日 政令第246号）。
- 5) 土壌汚染対策法施行規則、平成14年12月26日 環境省令第29号、（最終改正 平成23年7月8日 環境省令第13号）。
- 6) 農用地の土壌の汚染防止等に関する法律、昭和45年12月25日 法律第139号（最終改正 平成23年8月30日 法律第105号）。
- 7) 農用地の土壌の汚染防止等に関する法律施行令、昭和46年6月24日 政令第204号（最終改正 平成22年6月16日 政令第148号）。
- 8) 土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件、平成15年3月6日 環境省告示18号。
- 9) 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件、平成15年3月6日 環境省告示19号。
- 10) 宮口新治 (2006) 地質と調査 No.108, 14-19。
- 11) 品川俊介・田本修一・佐々木靖人・伊東佳彦 (2006) 日本応用地質学会平成19年度研究発表会講演論文集, 241-242。
- 12) 独立行政法人土木研究所 (2007) 岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル（暫定版）、共同研究報告書 No.358. (<http://www.pwri.go.jp/team/tishitsu/kyoken358.htm>)。
- 13) 独立行政法人土木研究所編 (2004) 建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル [暫定版] 149頁。鹿島出版会 東京。
- 14) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 (2010) 建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版）90頁。国土交通省 ([http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/pdf/recyclehou/manual/sizenyuraimanyu\\_zantei\\_honbun.pdf](http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/pdf/recyclehou/manual/sizenyuraimanyu_zantei_honbun.pdf))

- 15) 協同組合地盤環境技術研究センター・一般社団法人北海道環境保全技術協会・自然由来重金属問題共同研究委員会 (2009) 自然由来重金属問題共同研究報告書 自然由来重金属問題対策フローマニュアル, 北海道環境保全技術協会技術レポート, No.2, 48頁. 一般社団法人北海道環境保全技術協会 札幌
- 16) 五十嵐敏文 (2008) 日本応用地質学会平成20年度特別講演およびシンポジウム予稿集, 20-27.
- 17) 土壌汚染対策法の一部を改正する法律による改正後の土壌汚染対策法の施行について, 平成22年3月5日環水大土発第100305002号 (改正 平成23年7月8日環水大土発第110706001号).
- 18) 富樫茂子・今井 登・奥山(楠瀬)康子・田中 剛・岡井貴司・狛 武・村田泰章・青山秀喜 (2001) 地質ニュース 558, 25-33.
- 19) Togashi, T., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T. and Murata, Y. (2000) Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan arc, Goldschmidt 2000, journal of conference abstracts, Vol.5 (2), 1011.
- 20) 島田允堯 (2009) 応用地質技術年報 (応用地質株式会社) No.29, 31-59.
- 21) 阿南修司・柴田光博・品川俊介・佐々木康人 (2007) 応用地質 47, 354-359.
- 22) 高橋輝明・藤井研介・五十嵐敏文・掛田浩司・山田信行 (2011) 応用地質 52, 46-54.
- 23) 寺島 滋・太田充恒・今井 登・岡井貴司・御子柴真澄・谷口政碩男 (2002) 地質調査研究報告 53, 749-774.
- 24) 奥村興平・桜井國幸・中村直器・森本幸男 (2007) 地学雑誌 116, 892-905.
- 25) 久馬一剛 (1986) アーバンクボタ No.25, 42-45.
- 26) 上野 薫 (2004) 中部大学生物機能開発研究所紀要 4, 25-33.
- 27) 須藤孝一・米田 剛・小川泰正・山田亮一・井上千弘・土屋範芳 (2010) 応用地質 51, 181-190.
- 28) 佐々木幹夫・北川博通・菊池良弘 (2005) 日本鉄道協会誌 9, 60-62.
- 29) 伊藤健一・平田利治・北畠義裕・宮口新治・河野勝仁・横田 漠 (2011) 第9回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 181-188.
- 30) 横田 漠 (2006) 地下水・土壌汚染の基礎から応用 (日本地下水学会編) pp.223-251. 理工図書 東京
- 31) Chakraborti, D., Mukherjee, S. C., Pati, S., Sengupta, M. K., Rahman, M. M., Chowdhury, U. K., Lodh, D., Chanda, C. R., Chakraborti, A. K. and Basu, G. K. (2003) Environmental Health Perspectives, 111, 1194-1201.
- 32) 伊藤健一・矢野靖典・瀬崎満弘・塩盛弘一郎・横田 漠 (2011) 日本応用地質学会平成23年度研究発表会講演論文集, 153-154.
- 33) 日本土壌肥料学会編 (2005) 土壌生成と重金属動態, 博友社 東京 157頁.
- 34) 和田信一郎 (2006) 地下水・土壌汚染の基礎から応用 (日本地下水学会編) pp.115-137. 理工図書 東京
- 35) 渋谷政夫 (1979) 土壌汚染の機構と解析 pp.161-195. 産業図書 東京
- 36) Mattigod, S. V., Sposito, G. and Page, A. L. (1981) Chemistry in the soil environment (D. E. Baker, ed.), pp.203-222. Amer. Soc. Agronomy, Madison. (<http://www.epa.gov/tio/tsp/download/issue14.pdf> より引用)
- 37) 和田信彦 (2006) 地質と調査 No.108, 30-36.
- 38) 環境省水・大気環境局 (2011) 平成21年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果, 63頁. (<http://www.env.go.jp/water/report/h22-02/index.html>)
- 39) 環境省水・大気環境局 土壌環境課 (2011) 土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン改訂版 460頁. ([http://www.env.go.jp/water/dojo/gl\\_ex-me/index.html](http://www.env.go.jp/water/dojo/gl_ex-me/index.html))
- 40) 環境省水・大気環境局 土壌環境課 (2011) 区域内措置優良化ガイドブックーオンサイト措置及び原位置措置を適切に実施するためにー 104頁. ([http://www.env.go.jp/water/dojo/gb\\_me/](http://www.env.go.jp/water/dojo/gb_me/))
- 41) 五十嵐敏文 (2006) 北海道応用地質研究会会報 EPOCH, No.53, 2-5.
- 42) 黄 岷・藤墳英男・安福克人・堀尾明宏・高木康光・若原雄一朗 (2009) 第15回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会講演集, 458-461.
- 43) 伊藤健一・池田穂高・龍原 毅・直原俊介・佐藤 努・川西琢也 (2006) 第12回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会講演集, 541-544.
- 44) 大山 将・奥村正孝・保賀康史・西村良平 (2009) 地盤工学会誌 57(7), 20-23.
- 45) 鈴木雅史・昌子智由・吉村 昇 (2004) 静電気学会誌 28, 224-229.
- 46) Mattigod, S. V., Frampton, J. A. and Lim, C. H. (1985) Clays and Clay Minerals, 33, 433-437.
- 47) Goldberg, S., Foster, H. S. and Heick, E. L. (1993) Soil. Sci. Soc. Am. J., 57, 704-708.
- 48) 佐藤 努・福士圭介・米田哲朗 (2007) Journal of MMIJ, 123, 132-144.
- 49) 伊藤健一・和田信一郎 (2011) 土壌及び吸着・不溶化材料における鉱物と重金属類の相互作用について, 第17回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会講演集 325-326.