



# ベンガル平野における天然由来のヒ素による 大規模な地下水汚染の発生機構

—— フィールド・実験的研究の現状と今後の課題 ——

板井啓明\*

## 1. はじめに

近年の世界的な水需要増加に伴い、とくにアジア地域で地下水汚染が深刻になっている。地下水汚染は発生すると修復が困難であり、水質浄化システムが未整備の発展途上国では、とりわけ深刻な問題である。地下水を汚染する化学物質の中で、近年とくに問題視されているのがヒ素である。ヒ素汚染は、天然由来のヒ素が供給源となっているケースが多く、帯水層全体が広く汚染される事例もある。汚染地域は鉱山周辺などに限らず、一般的な沖積層で広く見つかっており、供給源の除去や汚染地域の予測が困難である。ヒ素汚染が判明する地域は年々増加しており、今後のアジア地域における地下水需要の増加に鑑み、喫緊の対策が必要である。

アジア各地のヒ素汚染地域の中で、汚染規模、健康被害とも最大なのはバングラデシュおよびインド西ベンガル州（以下併せてベンガル平野とする）である。バングラデシュの総人口は約1億3000万人であるが、このうち97%の住民が地下水を飲用していると推定されている (Yu *et al.*, 2003)。1960年代以前は、住民は主に表層水を飲用していたが、細菌による汚染が著しく、幼児や子供が深刻な胃腸疾患に見舞われ、死亡率が高かった (Smith *et al.*, 2000)。そこで、当時のバングラデシュ政府は地下水の利用を奨励し、全国的に家庭用のチューブウェルの設置が進んだ。この政策により、乳幼児の死亡率は低下し、水問題は解決に向かうと思われた。しかし、1980年代に入り、この地域の地下水が高濃度のヒ素を含むことが明らかに

なった。ヒ素汚染の発覚が遅れたのは、地下水開発が促進された当時、イギリス地質調査所（以下 BGS）がバングラデシュ中部～北東部で実施した地下水水質検査の項目にヒ素が入っていなかったためとされている (Ravenscroft *et al.*, 2008)。西ベンガル州で初めてヒ素汚染が発覚したのが1983年 (Garai *et al.*, 1984) であったのに対し、バングラデシュでは1993年のことであった (Ravenscroft *et al.*, 2008)。

BGS がまとめたバングラデシュ全土のヒ素汚染地下水分布図によると、全井戸の約50%が WHO の定めた飲料基準値 (10  $\mu\text{g/L}$ ) を超過し、28%の井戸は国内の飲料基準値 (50  $\mu\text{g/L}$ ) をも超過すると推定されている (Yu *et al.*, 2003)。Yu *et al.* (2003) は、ヒ素汚染地下水の分布 (BGS and DPHE, 2001) と、疫学調査の結果 (Mazumder *et al.*, 1998) に基づき統計学的解析を実施し、このまま汚染地下水を飲用し続けると、約120万人が色素増加症、約60万人が角化症、約12万5千人が皮膚癌になり、年間約3千人が内臓癌により死亡すると推定している。

このような広域のヒ素汚染は何が原因で発生したのだろうか？ ベンガル平野では、堆積物中に固定されていたヒ素が、何らかの環境変化に伴い地下水に溶解したと考えられている。すなわち、汚染機構を解明するには、ヒ素の化学的挙動に関する基本的理解、およびヒ素に汚染された帯水層に共通する地質的・化学的特徴の把握が必要である。1990年代以降、地球化学者・環境化学者を中心とした複数の研究グループが汚染発生機構について研究を進めてきた。ベンガル平野の地下水ヒ素汚染に関する報文は、2010年までに300報以上に上っている。しかし、ヒ素の地球化学的挙動の多様性から、未解明な点が多く残されている。

ヒ素の地球化学的挙動についての書籍や総説は数多

\* 愛媛大学沿岸環境科学研究センター  
〒780-8577 愛媛県松山市文京町2-5  
(2011年1月4日受付, 2011年3月25日受理)

く、特に Smedley and Kinniburgh (2002) は2010年現在1000件以上引用されている (Smedley and Kinniburgh, 2002)。書籍については Welch and Stollenwerk (2002) や Ravenscroft *et al.* (2008) が詳しい。また日本語でもいくつかの総説がある (益田, 2000; 島田, 2003; 吉村・赤井, 2003)。このような背景で、本総説の執筆に至ったのは、膨大な研究をふまえて、今後明らかにすべき事実を明確化するためである。また、ヒ素汚染について積極的に研究を進めているのは主に欧米のグループであるが、汚染がとくに深刻な地域は東南アジア・南アジアであり、文化的・経済的に繋がりの深い日本でヒ素汚染に対する理解や関心を深める必要性が高いと考えたからである。

本総説は4章構成である。1章では、ベンガル平野におけるヒ素汚染地下水の時空間分布を概説し、汚染地域に共通して見られる化学的特徴を述べる。2章ではヒ素の挙動を支配する基本的な化学反応について、実験的研究を中心に紹介する。3章では地下水ヒ素汚染機構に関してこれまでに提唱された仮説を概説する。4章では、汚染の将来、およびこれから解明すべき点について、蓄積された知見を基に検討する。ヒ素汚染問題に関わる研究は、汚染機構の解明を意図したものだけではなく、ヒ素汚染による健康被害や、農作物への移行、汚染の緩和に向けた研究など多岐に渡るが、これらの研究については本総説では紹介しない。しかし、優れた総説が多く報文化されているので、そちらを参考にさせていただきたい (O'Day *et al.*, 2005; Mohan and Pittman Jr., 2007)。

### 1.1 ヒ素汚染地下水の広域的分布

ヒ素汚染の現状を理解するためには、まず汚染地下水の時空間分布の把握が必要である。1990年代後半以降、バングラデシュ国内の様々な地域で地質・水質調査が実施され、汚染地下水の分布が調べられてきた (Smith *et al.*, 2000)。これまでもっとも大規模に実施されたのは、BGS とバングラデシュ国公衆衛生工務局 (DPHE) が実施したバングラデシュの国土全体にわたる調査である。この調査では、1998年から1999年にかけて、約3500箇所の管井戸 (tube well) から地下水が採水され、ヒ素の分析が実施された (BGS and DPHE, 2001)。この結果、バングラデシュの汚染地下水分布について、①地下水中のヒ素濃度は北部で低く、南部で高い、②洪積層の露出する地域ではヒ素濃度は一貫して低い、という傾向が見つかっている (Fig. 1)。Fig. 2に示したベンガル平野の

地質と汚染地下水の分布を比較すると、非汚染地下水は洪積台地に、汚染地下水は氾濫原堆積物やデルタに分布している。BGS のデータによれば、地下水中のヒ素濃度は、浅部に分布する沖積層の方が沖積世以前に堆積した深部の帯水層よりも明らかに高く、深度150~200 mになると、ヒ素濃度が50  $\mu\text{g/L}$  を超過する水は全体の1%程度になると報告されている (BGS and DPHE, 2001)。

インド西ベンガル州は、バングラデシュほど広範囲ではないものの、やはり深刻なヒ素汚染に見舞われており、汚染の発覚事例も年々増加している。汚染分布の把握に向けて精力的な研究を行っているのが、インドのジャダブプール大学のグループであり、下記 URL で西ベンガル州を中心としたインド各地でのヒ素汚染の現状を知ることが出来る (<http://www.soesju.org/>, 2010年12月27日現在有効)。

### 1.2 汚染地下水の時空間分布

**1.2.1 空間分布** 前節でベンガル平野全体のヒ素汚染分布を示したが、数  $\text{km}^2$  程度の局所範囲における空間分布に注目すると、興味深い現状が浮かび上がる。局所範囲での汚染地下水分布については、複数の研究グループが異なる地域で調査を実施しており、各地で詳細に調べられている。コロンビア大学の研究グループは、Meghna 川下流に位置する Araihasar 地域内の25  $\text{km}^2$  の範囲内で、約6000本の井戸から地下水を採取しヒ素濃度を測定した (van Geen *et al.*, 2003a)。この結果、洪積層中の地下水ではヒ素濃度は低く、沖積層中の地下水で高いという BGS の報告と調和的な結果が得られた。しかし、沖積層の地下水でヒ素濃度は、数10 m 程度の範囲内でも大きく変動 (<5~900  $\mu\text{g/L}$ ) することが明らかになった。このような傾向は、他の複数の研究でも報告されており (Nath *et al.*, 2008a; Itai *et al.*, 2008)、安全な井戸水を探索するうえで難しい問題を提示している。一例として、Itai *et al.* (2008) で示されたヒ素濃度分布を Fig. 3に示す。蛇行河川の西側に広がる沖積平野では、高濃度のヒ素汚染地下水が広く分布している。この地域の沖積平野では、深度30 m 付近に不透水層が広く存在しており、ほとんどの地下水が透水層最下部付近の深度から採取されているが、水平方向におけるヒ素濃度レベルの局所変動は大きい。

バングラデシュの地下水調査では、一般に家庭用の tube-well から地下水が採取されており、井戸の採水深度を基にヒ素濃度の深度分布が調べられている。

BGS and DPHE (2001) は、バングラデシュ全土の井戸水調査結果に基づき、浅井戸では汚染が顕著であるのに対し、150 m 以上の深井戸ではヒ素濃度が急激に減少する傾向があり、濃度の極大は15~30 m に現れることを指摘した。この分布は通称“bell-shaped profile”と呼ばれ、汚染の極大深度は地域によって差があるものの、どの地域でも同様の分布が認められている (たとえば Harvey *et al.*, 2002; van Geen *et al.*, 2003a; Itai *et al.*, 2008)。局所的調査の一例として、MIT グループの調査結果を示す。Harvey らは、Munshiganji 県の調査地域において、深度の異なる17本の井戸を5 m 以内の範囲で掘削し、地下水の化学組成を分析した。この結果、ヒ素濃度は30 m 付近に極大を持ち、表層 (<10 m) と深部 (>70 m) では低濃度であることが明らかになった。この結果は、BGS のデータが示した bell-shaped profile が、ごく狭い領域に限っても同様に認められることを示している。したがって、bell-shaped profile の形成機構を明らかにすることは、汚染機構を考える上で重要であり、Klump *et al.* (2006), Harvey *et al.* (2006), Itai *et*

*al.* (2010) などで詳細に議論されている。

**1.2.2 時間変化** ヒ素濃度の経時変化は、将来の汚染予測に必須の情報であるが、バングラデシュで汚染が顕在化したのが比較的近年であるため、長期間にわたりヒ素濃度をモニタリングした研究例は多くない。

コロンビア大学の研究グループは、Araihazar 地域の10本の浅井戸 (<20 m) から、3年間にわたり毎月地下水を採取し、ヒ素濃度を測定した。この結果、8 m 以浅の2本の井戸で比較的大きな濃度変動 (21~63%) が見られたものの、8 m 以深の井戸では変動が15%以内であることを報告している (Cheng *et al.*, 2005)。Cheng *et al.* はこの研究から、地下水中ヒ素濃度の経時変化は一般に小さいと結論付けた。これに対し、インドのジャダブプール大学の調査チームおよび BGS の調査チームは、バングラデシュおよび西ベンガル州全体で見れば、ヒ素の経時変化が大きい地域もあるため、Cheng *et al.* (2005) の結論は一般化できるものではないとコメントした (Sengupta *et al.*, 2006; Ravenscroft *et al.*, 2006)。Cheng *et al.*

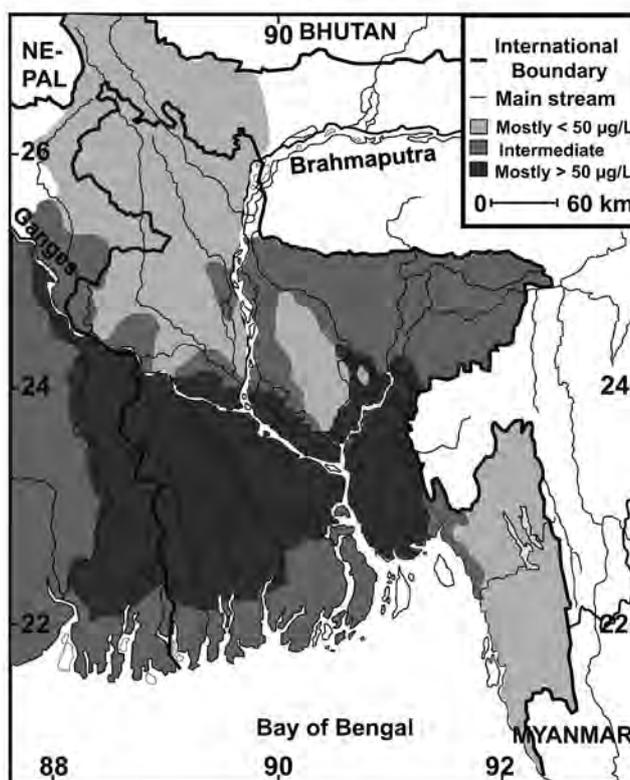


Fig. 1 Regional distribution of As contaminated groundwater in Bangladesh and West Bengal. (modified from Métral *et al.*, 2008, Fig. 1).

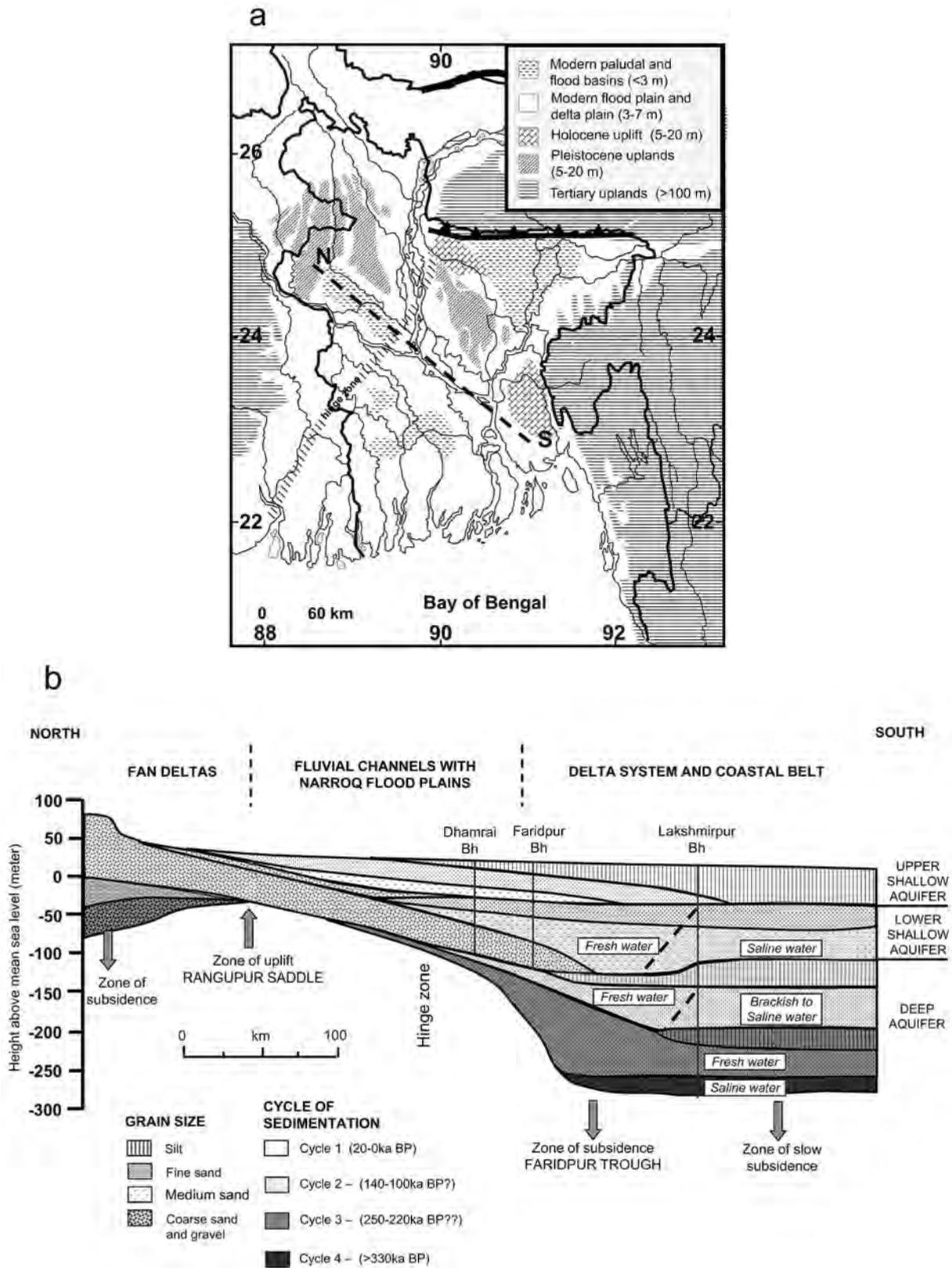


Fig. 2 (a) Physiographic map of Bengal Basin (modified from Mitamura *et al.*, 2008, Fig. 1). (b) Hydrogeological cross-section from north to south across Bangladesh (modified from BGS & DPHE, 2001, Figs. 3 and 5).

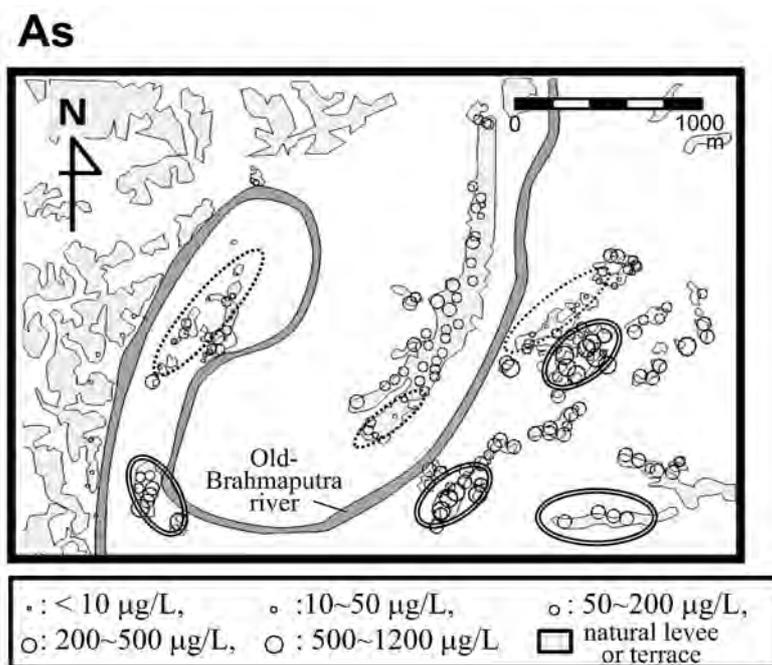


Fig. 3 Map of the distribution of As in groundwater in Sonargaon, Bangladesh (Itai *et al.*, 2008). Data of shallow groundwater (<math>< 36\text{ m}</math>) only are plotted. White color region is flood plain, whereas gray color region is natural levee or terrace. Regions of high As are encircled by double lines, while regions of low values are encircled by dotted lines.

(2006) は、当時までに報告されていた経時変化に関する知見を提示し、Ravenscroft らが指摘したケースを含め、報告されているモニタリングのデータは学術誌に公開されている例が少なく、信憑性が低いと指摘している。経時変化の程度は地域によって異なる可能性があり、様々な地域で経時変化に関する信頼性の高いデータを積み上げることが今後の課題であろう。なお、Cheng *et al.* (2006) のまとめた研究例に加え、2009年現在までに報告された経時変化に関する研究例を Table 1 にまとめた。

### 1.3 ヒ素汚染帯水層の化学的特徴

ヒ素汚染地下水の水質は、調査地域によって多少の差はあるものの、おおむね類似している。汚染地下水は一般に還元的であり、高濃度の鉄 (II) イオン、マンガン (II) イオン、アンモニウムイオン、重炭酸イオンを含む。硝酸イオンや硫酸イオンは一般に  $1\text{ mg/L}$  以下である。これら水質データは、現場で測定された酸化還元電位の値が一般に低いこと ( $< 100\text{ mV}$ ; BGS and DPHE, 2001) と調和的である。ヒ素汚染地下水中の鉄 (II) イオン・マンガン (II) イオン・重炭酸

イオン・アンモニウムイオン・リン酸イオンの一般的な濃度は、それぞれ  $>0.2\text{ mg/L}$ ,  $>0.5\text{ mg/L}$ ,  $>500\text{ mg/L}$ ,  $>1\text{ mg/L}$ ,  $>0.5\text{ mg/L}$  と報告されている (BGS and DPHE, 2001)。しかし、上記イオン濃度と溶存ヒ素濃度の相関は明瞭でない場合が多い (BGS and DPHE, 2001; McArthur *et al.*, 2001; Ahmed *et al.*, 2004; Itai *et al.*, 2008)。どの地域でも共通してみられる特徴として、溶存ヒ素と硫酸イオンの関係が挙げられる。一般に、溶存ヒ素濃度が高い水では硫酸イオンが低く、硫酸イオンが高い水はヒ素濃度が低い。この関係は、ヒ素が硫酸還元が起こる程度に還元的な環境で溶出していることを示唆している。また、Harvey *et al.* (2002) は Munshiganj 地域において、ヒ素汚染地下水からメタンを検出しており、やはり還元的环境下でのヒ素の溶出を支持している。ヒ素濃度の高い帯水層とは対照的に、ヒ素汚染のない深層地下水は  $\text{Na-HCO}_3$  型の化学組成を示し、アンモニウムイオン、鉄 (II) イオン、マンガンイオン濃度は低い (Zheng *et al.*, 2005; Itai *et al.*, 2008)。このような水質の特徴は、深層地下水が浅層地下水と比較して酸化

Table 1 Summary of reported As monitoring data for Bangladesh, India, and Vietnam.

reference	form of publication	type of data	analytical method	data quality	main conclusion	data shown?
<b>Indirect evidence over decades</b>						
Aggawal <i>et al.</i> (2000)	report	<sup>3</sup> H and As in 11 samples			Eight samples with significantly elevated As levels do not contain any detectable <sup>3</sup> H.	yes
BGS-DPHE (2001)	report	<sup>3</sup> H and As in 31 samples			"The finding of very low tritium concentrations (<1 TU) at depth... while at the same time finding high concentrations of As (in 8 wells)... is a strong indication that the As release rotates the 1960s."	yes
Zheng <i>et al.</i> (2004) and Stute <i>et al.</i> (2007)	Appl. Geochem.	<sup>3</sup> H and As in 40 samples			high levels of As without detectable <sup>3</sup> H (<1 TU; indicates very old water) in 7 wells	yes
McArthur <i>et al.</i> (2004)	Appl. Geochem.	well age vs As relationship for >2000 wells	HG-ICP-AES or HG-ICP-AFS	adequate	"...for the first ten years of existence, the exceedance for most threshold values of As increases as well-age increases, irrespective of region or threshold."	yes
van Geen <i>et al.</i> (2003a)	Water Resour. Res.	well age vs As relationship for >5971 wells	GFAAS	adequate	increase of 16 ± 2 µg/L per decade.	yes
Rosenboom (2004)	report	well age vs As relationship for ~300000 wells	field kits	adequate	"... older wells have a higher chance of exceeding the permissible As level (75% for wells older than 25 years, against 65% for all wells)."	yes
<b>Direct measurements over &gt; 2 years</b>						
SOES-DCH cited by BGS-DPHE (2001)	report	unspecified	unspecified	unknown	"...deep wells that were once As-free are now As-contaminated."	no
Chakraborti <i>et al.</i> (2001)	conference volume	31 wells sampled in 1995 and 2000	FI-HG-AAS	high	"Out of 31 tube wells in 18 we found increased As concentration. Rest 13 either remained close to previous value (± 15%) or decreased."	yes
Sengupta <i>et al.</i> (2004)	conference abstract	unspecified number of wells from 9 arsenic-affected districts of West Bengal sampled in 1997 and 2003	FI-HG-AAS	high	"...some villages in the 9 As-affected districts of West Bengal where safe or very less contaminated, got contamination with time..."	yes
Cheng <i>et al.</i> (2006)	Environ. Sci. Technol.	20 wells for 3 years.	HR-ICP-MS	high	"Significant change in As concentration was only observed from very shallow depth "	yes
van Geen <i>et al.</i> (2008)	J. Environ. Sci. Health A	51 deep wells for 5 years.	HR-ICP-MS	high	"Although majority of deep well did not show significant increase, 4 out of 51 wells provides a clear warning: concentrations of As will inevitably rise in a (hopefully small) fraction of deeper wells. "	yes
Dhar <i>et al.</i> (2008)	J. Contam. Hydrol.	37 wells for 2-3 years with 2-4 weeks interval.	HR-ICP-MS		" As and P concentrations generally varied by <30%, whereas concentrations of the major ions (Na, K, Mg, Ca and Cl) and the redox-sensitive elements (Fe, Mn, and S) varied over time by up to ±90%. "	yes

(continued on next page)

reference	form of publication	type of data	analytical method	data quality	main conclusion	data shown?
<b>Direct measurements over &lt; 2 years</b>						
Burren (1998), cited by Ravenscroft <i>et al.</i> (2006)	MSc. thesis	unspecified	unspecified	unknown	"...data strongly suggest a trend of increasing As concentration over time"	no
CGWB (1999)	book	unspecified	unspecified	unknown	"Monitoring in West Bengal has indicated that As concentrations in tube wells are lowest during the months August - September."	no
Asia Arsenic Network (1999)	report	5 observation wells at different depths	AAS or fiels kit	unknown	"...the concentration is generally higher in the rainy season than in the dry season..."	yes
DPHE (1999)	report	unspecified	unspecified	unknown	"...very slight increase in As toward the end of eight hour pumping tests, though the significance of these very slight increases is unclear. However, the general short-term trend indicates little change."	yes
DPHE (1999), cited data from 18 district Towns project	report	6 randomly selected wells	unspecified	unknown	"Of the six wells rancomly selected, .. only one or two appear to show a consistent increase with time, and they are still well below the Bangladesh standard. The other wells appear to show no overall trend to increase or reduce."	yes
Berg <i>et al.</i> (2001)	Environ. Sci. Technol.	68 wells sampled three times in 1999-2000	HG-AAS	adequate	"The highest As concentrations occurred at the rainy season to dry season and the lowest at the end of the dry season."	yes
BGS-DPHE (2001)	report	32 wells sampled biweekly over 1 year	HG-ICP-AES or HG-ICP-AFS	adequate	"Arsenic cncentrations show little notable temporal variation in most of the monitored wells"	yes
van Geen <i>et al.</i> (2002)	Bull. W.H.O.	6 wells sampled monthly for 1 year	HR-ICP-MS	high	"The six currently safe wells that were sampled more frequently over a year showd no indication of signifiant seasonal fluctuations in As concentrations..."	yes
Savarimuthu <i>et al.</i> (2006)	J. Health Popul. Nutr.	74 selected tubewells ranging in depth from 40 to 500 feet for 1 year.	FI-HG-AAS	high	"...As concentration in water show the minimum average concentration in the summer season (694 µg/L) and the maximum in the monsoon season (906 µg/L),..."	yes
van Geen <i>et al.</i> (2003b)	Bull. W.H.O.	7 deep wells sampled biweekely for 1 year	HR-ICP-MS	high	"...There were no noticeable seasonal variations in As concentrations."	yes
van Geen <i>et al.</i> (2005)	Environ. Sci. Technol.	344 wells sampled in 2001 and 2003	HR-ICP-MS	high	"No systematic temporal trend can be inferred from the data."	yes

的な環境にあることを示唆している。

地下水の化学組成を基に、様々な二次鉱物の飽和状態が計算されている。一般に、ヒ素汚染地下水は方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) やドロマイト [ $(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{CO}_3$ ] と平衡にある。また溶存鉄 (II) イオン濃度が高いことから、siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) や vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) に飽和していることが指摘されている (Ahmed *et al.*, 2004; Swartz *et al.*, 2004; Zheng *et al.*, 2004; McArthur *et al.*, 2004; Itai *et al.*, 2008)。

汚染地域の堆積物中のヒ素濃度は透水性の良い砂層では一般に10 mg/kg 未満であり、地殻平均値レベル (1.5~5.7 mg/kg) である (Taylor and McLennan, 1995; Gao *et al.*, 1998; Rudnick and Gao, 2003; Hu and Ga, 2008)。しかしこの濃度は、観測されている地下水中のヒ素濃度を生じるには充分である。すなわち、汚染機構を考えるうえでは堆積物中のヒ素の濃度より、溶解しやすい環境が整うことが重要である。汚染された帯水層の構成鉱物は、石英、長石、雲母、緑泥石、角閃石が主体である (BGS and DPHE, 2001; Akai *et al.*, 2004)。粘土鉱物としてはスメクタイト-イライト-緑泥石の組み合わせが主体であり、微量のカオリナイトや方解石も含有される。堆積物中の有機物濃度は一般に5%以下であるが、ピート層の存在により局所的に高濃度になる場合もある (BGS and DPHE, 2001)。

#### 1.4 ヒ素のスペシエーション

ヒ素は表層環境中で様々な形態を取り、地球化学的挙動も形態により異なる。以下では、ベンガル平野で実施されたヒ素のスペシエーションの研究について、

分析法および解釈にあたっての注意点を交えて解説する。

地下水に溶存しているヒ素は、溶液の化学組成とヒ素濃度が測定されていれば、熱力学的計算から溶存形態を推定することが可能である。しかし、ヒ素は複数の酸化状態をとるため、ヒ酸と亜ヒ酸それぞれの濃度を実測する必要がある。測定法としては、高速液体クロマトグラフィーを ICP-MS/AES に直結させて分析する手法がもっとも一般的である (たとえば Gong *et al.*, 2006)。この手法はよく確立されており、現場における正確なヒ酸/亜ヒ酸比を調べるのに重要なのは、採取後の化学変化の防止方法である。現状では、採取後直ちに陰イオン交換カラムを用いて  $\text{As}^{\text{III}}$  と  $\text{As}^{\text{V}}$  を分離する方法がもっとも信頼性が高いとされている。また、現場での化学種の定量法として、ボルタンメトリー法 (anodic/cathodic stripping voltammetry:  $\text{As}^{\text{V}}/\text{CSV}$ ) を用いた研究も進んでいる (たとえば Hung *et al.*, 2004)。上記手法を応用するのが難しい場合には、化学形態を保持する工夫をして試料を持ち帰る必要があり、様々な検討がなされている (Table 2)。しかし、最適な保存法は水質によっても異なるため、万能の手法はない。濾過により微生物を除去した後、各種酸や錯形成剤を加えるのが一般的な手法である。マンチェスター大学のグループは、ベンガル平野のヒ素汚染地下水を模擬して検討を行っている (Gault *et al.*, 2005a)。この研究によれば、ベンガル平野のケースのように、溶存鉄 (II) イオン濃度が高い地下水については、濾過した後に塩酸のみを添加するのが最適とされている。

Table 2 Recommended preservation methods of inorganic As.

references	recommendation
Daus <i>et al.</i> (2002)	Arsenite was stable with in 9 days with 0.01 M phosphoric acid under 6 °C after filtration. Freezing should be avoided. HCl, NTA, and HAc were not suitable.
McCleskey <i>et al.</i> (2004)	Addition of hydrochloric or sulfuric acid with EDTA to prevent the oxidation by $\text{Fe}^{3+}$ . Preserve in the dark is recommended.
Gault <i>et al.</i> (2005a)	Immediate filtration and acidification with HCl followed by refrigerated storage was found to be the most effective strategy for minimizing the oxidation of inorganic As(III) during storage. To use EDTA is not simply better choice and even problematic for Ca and Mg rich groundwater.
Samanta and Clifford (2005)	EDTA-HAc could preserve the inorganic As(III/V) species efficiently for more than 30 days. This method is better than the use of $\text{H}_2\text{SO}_4$ or $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

上記をふまえ、ベンガル平野の地下水におけるヒ素のスペシエーションについて、信頼性が高いと考えられる現場カラム分離法またはボルタンメトリー法を用いた研究結果を紹介する。ストックホルム王立工科大のグループは、バングラデシュ国内の9つの県で採取した地下水中のヒ素のスペシエーションを現場カラム法により分析し、総ヒ素の67~99%が亜ヒ酸であると報告している (Bhattacharya *et al.*, 2002)。同じくコロンビア大学のグループは、6つの県で採取した試料の分析に基づき、ほとんどの地下水で亜ヒ酸が50~90%を占めたと報告している。MITのグループは、Munshiganji 県の一地点において、深度別の地下水サンプリングを行い、総ヒ素濃度が100  $\mu\text{g/L}$  以上の深度 (18~61 m) では80~97%が亜ヒ酸であり、総ヒ素濃度が100  $\mu\text{g/L}$  以下の深度 (<18 m および >61 m) では35~90%が亜ヒ酸であることを報告している (Swartz *et al.*, 2004)。ボルタンメトリー法を用いた例としては、コロンビア大学のグループが CSV を用いて  $\text{As}^{\text{III}}$  を定量し、その結果が磁場型の高分解能 ICP-MS で測定した総ヒ素濃度と、濃度レベルに依らず良い相関を示したと報告している (van Geen *et al.*, 2006)。すべての結果が、地下水中のヒ素は亜ヒ酸が主体であることを示している。

堆積物中のヒ素の化学状態分析は、溶液の場合よりも困難である。これは、堆積物中でヒ素の担体となる鉱物が単一でないことや、分光学的手法を適用するには濃度が低いことによる。天然での水-岩石反応を考えるには、まずヒ素の担体の特定が必要である。これに当たり、一般に用いられるのは対象とする固相に選択性のある試薬を用いて溶解し、同時に溶出する微量元素を定量する選択的抽出法である。同一試料に対して抽出溶媒を段階的に変化させ、複数の画分に分類する段階的抽出法を用いるのが一般的である。しかし、対象とする相の不完全な分解、対象としない相の部分分解、溶出した微量元素の再吸着など問題点も多く指摘されている (van Herreweghe *et al.*, 2003)。現在のところ、統一的な手法は定まっておらず、ベンガル平野での研究でも様々な手法が用いられている (Table 3)。

選択的抽出法を用いた研究では、ヒ素の担体に関する研究者の見解は様々である。鉄の酸水酸化物が主要な担体であるとするグループもあれば (例えば BGS and DPHE, 2001; Akai *et al.*, 2004; Nath *et al.*, 2008a)、難溶性画分 (residual fraction) のヒ素の割

合が高いと主張するグループもある (e.g., Anawar *et al.*, 2003; Swartz *et al.*, 2004; Seddique *et al.*, 2008)。比較的短期間 (数日~数週間) での水-岩石反応を議論する場合には、吸着態や鉄酸水酸化物共枕態のような可溶性画分 (labile fraction) のヒ素だけが重要となる。しかし、数10年レベルの反応を仮定すると、難溶性画分 (結晶質の酸化物、硫化物、ケイ酸塩鉱物) に含まれるヒ素の寄与は無視できなくなる。難溶性画分で抽出されるヒ素が何の鉱物に含有されているのかを明らかにすることは重要である。

X線吸収微細構造 (XAFS) は、試料を分解せずに直接分析できる点で優れた化学種分析法である。ベンガル平野におけるヒ素汚染帯水層の堆積物中ヒ素濃度は、砂層では10 mg/kg 以下、粘土層でも50 mg/kg 以下の場合が多く、EXAFS (広域 X線吸収微細構造) を解析して配位元素を直接調べるのは感度面から困難であるが XANES (X線吸収端近傍構造) を解析して酸化数を調べる試みが成されている。

Itai *et al.* (2006, 2010) は、XANES 法を用いてバングラデシュ中東部のシヨナルガオ地域で採取した堆積物コア中のヒ素の酸化状態を調べ、汚染が生じている深度では亜ヒ酸が主体であること、ヒ酸と亜ヒ酸の酸化還元境界が地下水面付近に存在することを明らかにした。スタンフォード大と MIT のグループは、微小領域 XANES 法を用いて堆積物中のヒ素濃集領域におけるヒ素の化学状態を調べ、帯水層中にはヒ素を多く含む微細な硫化物が存在していると報告している (Polizzotto *et al.*, 2005)。また、土壌試料に同様の手法を適用し、Itai *et al.* (2006, 2010) と同様に地表付近に酸化還元境界が存在することを指摘している (Polizzotto *et al.*, 2006)。米国地質調査所のグループは、Rajoir 県および Srirampur 県で採取した堆積物中のヒ素の形態を XANES 法で調べ、ヒ素は主に自生のフラムボイダル黄鉄鉱 (平均ヒ素濃度は約1500 mg/kg) または塊状黄鉄鉱 (平均ヒ素濃度は約3200 mg/kg) に含有されていると報告している (Lowers *et al.*, 2007)。

EXAFS 法は、ヒ素が結合している元素を非破壊で直接分析できることから、ヒ素の担体を知る上で非常に有効な手法であるが、分析には少なくとも数100 mg/kg 程度のヒ素が必要であり、適用が困難である。マンチェスター大学のグループは、西ベンガル地域で採取した比較的高濃度 (>100 mg/kg) の堆積物に対し、EXAFS 法を適用した。この結果、ヒ素は主にヒ

Table 3 Summary of chemical extraction using the sediment from Bangladesh or West Bengal.

references	sample	leaching steps	results	references of extraction methods.
Nickson <i>et al.</i> (2000)	Nadia district, West Bengal, India	<i>diagenetically available As</i> : 12 N boiled HCl for 1 min.	More than 75% of total As is diagenetically available As.	Raiswell <i>et al.</i> (1994)
BGS and DPHE (2001)	Chapai Nawabganj, Faridpur, Lakshmipur districts, Bangladesh	<i>coprecipitated with oxides and clays</i> : 0.2 M oxalic acid / ammonium oxalate at pH3 for 4 hours.	Mean values of oxalate extractable As are 1.79, 0.84, and 2.13 mg/kg in Chapai Nawabganj, Faridpur, and Lakshmipur, respectively.	McKeague and Day (1966)
Anawar <i>et al.</i> (2003)	Faridpur district, Bangladesh	(1) <i>carbonate phase</i> : 0.1 M acetic acid at pH 5.0 for 5 hours. (2) <i>Fe and Mn oxyhydroxide phases</i> : 0.2 M NH <sub>2</sub> OH•HCl at 96 °C for 12 hours. (3) <i>organic matter phase</i> : 0.1 M sodium pyrophosphate at pH 10 for 12 hours. (4) <i>sulfide and silicate phases</i> : mixture of concentrated HCl and potassium chlorate.	oxide phase: 30 to 60% organic phase: 7 to 35% residual phase: 25 to 50% Oxide phase increased below 25 m, whereas residual phase decreased in this depth.	Moore <i>et al.</i> (1988) and Guo <i>et al.</i> (1997)
Swartz <i>et al.</i> (2004)	Munshiganji district, Bangladesh	(1) <i>weakly adsorbed</i> : 1 M MgCl <sub>2</sub> at pH8 for 2 hours. (2) <i>strongly adsorbed</i> : 1 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> at pH 4-5 for 24 hours. (3) <i>coprecipitated with carbonate, AVS, amorphous metal oxide, and magnetite</i> : 1 M HCl 1 hour followed by 0.2 M oxalic acid at pH 3 for 2 hours. (4) <i>coprecipitated with crystalline Fe oxides and amorphous sulfides</i> : 0.5 M titanium(III) chloride-sodium citrate-tetrasodium EDTA-bicarbonate at pH 7 for 2 hours. (5) <i>coprecipitated with silicate</i> : 10 M HF for 24 hours. (6) <i>coprecipitated with pyritic phase</i> : concentrated nitric acid for 2 hours. (7) <i>crystalline sulfides and other recalcitant phase</i> : hot concentrated nitric acid and 30% hydrogen peroxide.	For all samples, 41 to 75% was extracted at HF step. Arsenic extracted from step 3 and step 4 are generally higher in shallow part than deep part.	Keon <i>et al.</i> (2001)
Akai <i>et al.</i> (2004)	Samta village, Jessore district, Bangladesh	(1) <i>carbonate phase</i> : 0.1 M acetic acid at pH 5.0 for 5 hours. (2) <i>Fe and Mn oxyhydroxide phases</i> : 0.2 M NH <sub>2</sub> OH•HCl at 96 °C for 12 hours. (3) <i>organic matter phase</i> : 0.1 M sodium pyrophosphate at pH 10 for 12 hours. (4) <i>sulfide and silicate phases</i> : mixture of concentrated HCl and potassium chlorate.	Dominant As forms in the most samples are Fe- and/or Mn-oxides, organic matter and sulfides, although relative abundances differ among the samples. Little As is adsorbed to minerals and fixed in carbonates.	Thomas <i>et al.</i> (1994) modified

(continued on next page)

references	sample	leaching steps	results	references of extraction methods.
Zheng <i>et al.</i> (2005)	Araihazar, Narayangonji district, Bangladesh	(1) <i>P-extractable As</i> : 1 M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> at pH5 for 16 hours.	Average of P-extracted As is 1.7 ± 1.2 and 1.4 ± 2.0 mg/kg in Holocene sediment, while 0.2 ± 0.3 and 0.1 ± 0.1 mg/kg in Pleistocen aquifer.	Keon <i>et al.</i> (2001)
Nath <i>et al.</i> (2008b)	Nadia district, West Bengal, India	(1) <i>weakly adsorbed</i> : 1 M MgCl <sub>2</sub> at pH8 for 2 hours. (2) <i>strongly adsorbed</i> : 1 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> at pH 4-5 for 24 hours. (3) <i>coprecipitated with carbonate, AVS, Mn oxides, and very amorphous Fe oxide</i> : 1 M HCl 1 hour. (4) <i>coprecipitated with amorphous Fe oxyhydroxides</i> : 0.1 M ascorbic acid, 0.2 M trisodium citrate, 0.6 M sodium hydrogen carbonate at pH8 for 24 hours. (5) <i>coprecipitated with crystalline Fe oxyhydroxides</i> : 0.3 M sodium dithionite, 0.35 M sodium acetate, 0.2 M sodium citrate at pH4.4 under 60 °C for 5 hours. (6) <i>orpiment and recalcitrant As minerals</i> : 35% hydrogenperoxide at pH2 under 85 °C for e hours.	The total extracted As concentration was 7.0 and 8.9 mg/kg for the silt fraction and 2.7 and 3.2 mg/kg for the sand fraction. Of the different extractant pools, the amorphous Fe-oxyhydroxide (34 ± 10% of total extracted As; step 4) is a major sink for As.	Keon <i>et al.</i> (2001) Kotska and Luther III (1994) Tessier (1979)
Seddique <i>et al.</i> (2008)	Sonargaon, Narayangonji district, Bangladesh	(1) <i>carbonate phase</i> : 0.1 M acetic acid at pH 5.0 for 5 hours. (2) <i>Fe and Mn oxyhydroxide phases</i> : 0.2 M NH <sub>2</sub> OH•HCl at 96 °C for 12 hours. (3) <i>organic matter phase</i> : 0.1 M sodium pyrophosphate at pH 10 for 12 hours. (4) <i>sulfide and silicate phases</i> : mixture of concentrated HCl and potassium chlorate.	More than 80% of total As is extracted after step 3. In Holocene aquifer, 40 to 56% of As are in insoluble phase, and 35 to 50% are in organic phase. Majority of insoluble As is attributed to the As in biotite.	Thomas <i>et al.</i> (1994) modified

酸として存在し、鉄／アルミ酸水酸化物表面で二座の表面錯体を形成していると報告している (Gault *et al.*, 2003)。この結果は、汚染地域の堆積物を EXAFS で調べた貴重な知見であるが、他の汚染地域の堆積物よりもかなり濃度が高い試料を用いていることや、酸化的な層の堆積物を用いていることから、この知見を一般化して捉えるのは注意が必要である。

## 2. ヒ素の地球化学的挙動に関する実験的研究

本章では、帯水層中でのヒ素溶解性の規制要因について、主に室内実験やモデル計算から得られた最新の知見を紹介する。2000年以降に実施された室内での

実験的研究はきわめて多岐にわたる。2.1～2.3節では、固相、液相、固液界面でのヒ素の分子構造について、各種分光分析や、分子シミュレーション計算で調べた研究を紹介する。2.4節では固相—液相間の素反応を調べる研究を紹介する。単純な系における吸着・共沈実験を通し、様々な系における固相—液相間の分配係数の決定、ヒ素を含む鉱物や錯体の熱力学的定数の決定、固液界面での酸化還元反応の解明、反応速度の決定、などを目的とした研究が該当する。表面錯体モデリングを用いて固液界面での化学反応を調べる研究もこの節に含めた。最後に2.5節では天然物質を用いた実験、微生物を介する反応に関する実験など、や

や複雑な系での実験例を紹介する。

## 2.1 溶液中のヒ素

溶液中のヒ素の化学状態については、古くから多くの研究がある。一般にヒ素は表層環境中で無機態が主体である。イオンポテンシャル（電荷／イオン半径）が高いヒ素は、主にオキソ酸陰イオンとして存在する。酸化的環境下においては  $\text{As}^{\text{V}}$  が支配的であり、pH が低い領域では  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  が、pH が高い領域では  $\text{HAsO}_4^{2-}$  が主体となる。還元的环境下では  $\text{As}^{\text{III}}$  が支配的になり、pH 9.2以下では中性の  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  が主体である。地下水中には無機態のヒ素が主体であるが、ジメチルヒ素 [DMAA:  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ ] やモノメチルヒ素 [MMAA:  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ] も微生物活動を介して生成される (Hasegawa *et al.*, 2001; O'Day 2006)。

溶存ヒ素の分子構造は、振動分光学的手法（たとえば Myneri *et al.*, 1998）や量子化学的計算（たとえば Tossel, 1997）を用いて調べられている。ヒ酸はリン酸と類似した四面体構造を取る。中心のヒ素は四つの酸素と配位し、分子の対称性はプロトン付加、水和、錯形成により変化する (Fig. 4)。亜ヒ酸の構造はヒ酸より非対称性が強い。ヒ素は三つの酸素と配位する

が、孤立電子対を持つため、三角錐状の分子構造を持つ (Fig. 4)。

表層水や地下水において、ヒ酸・亜ヒ酸と他の配位子との錯形成は余り重要でないと考えられている。しかし、非常に塩濃度の高い水中では、金属イオンとヒ酸（もしくは亜ヒ酸）が錯体を形成すると考えられている。Marini and Accornero (2007) は、ヒ酸と亜ヒ酸の熱力学的定数を、Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) 式を用いて再検討し、金属イオンとの錯形成反応について考察している。再検討されたデータを用いると、海水中では溶存ヒ酸は様々な金属との錯体を形成し、溶存ヒ酸イオンの55%が  $\text{NaAsO}_4^-$  として、14%が  $\text{HAsO}_4^-$  として、14%が  $\text{MgAsO}_4^-$  として、9%が  $\text{MgHAsO}_4$  として存在すると述べている。

ヒ素の溶存状態に関して、近年報告が多いのは、炭酸錯体およびチオ錯体に関する知見である。1.3節で述べたように、ベンガル平野のヒ素汚染地下水は還元的环境であるため、チオ錯体の安定性は還元的环境下でのヒ素の動態を理解する上で重要である。過去の研究では、 $\text{As}_2\text{S}_3$  に飽和した環境におけるチオイオンの形態は、 $\text{H}_x\text{As}^{\text{III}}\text{S}_6^{x-3}$  ( $x=1-3$ ) の三量体であり、未飽和な環境では  $\text{H}_x\text{As}^{\text{III}}\text{S}_3^{x-3}$ 、 $\text{H}_x\text{As}^{\text{III}}\text{S}_2^{x-3}$  が支配的だと考え

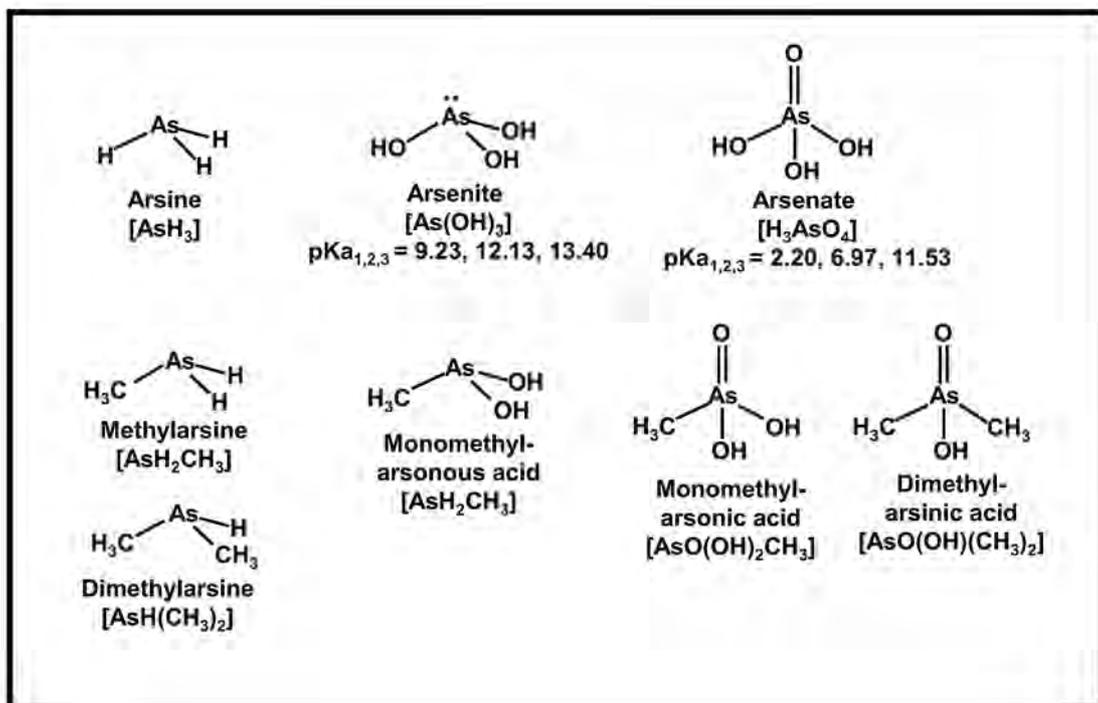


Fig. 4 Summary of important inorganic, and organic arsenic in the environment. For inorganic aqueous species, stepwise acid dissociation constants are given.

られてきた (Heltz *et al.*, 1995)。しかし, Heltz and Tossell (2008) は, 還元態硫黄が豊富な環境でのヒ素の化学動態はこれまでに考えられてきたより複雑であり, 過去に用いられてきたヒ素のチオ錯体の熱力学的データは再考が必要だと主張している。このような背景から, チオ錯体の化学構造が量子化学的分子構造計算 (Tossell and Zimmermann, 2008) や XAFS (Beak *et al.*, 2008) を用いて精力的に調べられている。

ヒ素の炭酸錯体に関しても研究者間で様々な主張がなされており, 統一的な見解が得られていない。論点の一つは,  $As^{III}$  と炭酸の錯生成であり, Kim *et al.* (2000) ではこの錯体の重要性が指摘されている。Kim *et al.* は, 一般的な水環境中では  $(AsCO_3)^+$ ,  $As(CO_3)_2^-$ , and  $As(OH)_2CO_3^-$  が安定だと主張している。Kim *et al.* は  $As^{III}$  が炭酸錯体を形成しているとする仮説の根拠として, (1) 重炭酸濃度の高い地下水が帯水層中のヒ素の可動化を促進していること, (2)  $CO_2$  に飽和した溶液中のヒ素をイオン交換クロマトグラフィーで分析すると,  $CO_2$  を含まない試料では観測されないピークが見つかること, (3) ランタノイドの炭酸錯体における錯生成定数とイオン半径の関係を  $As^{III}$  に適用すると, ヒ素と炭酸の錯生成定数は高い値を取ると予想されること, (4) 還元的環境下におけるヒ素の可動化が,  $As^{III}$ -炭酸錯体の高い安定性により硫化鉱物からのヒ素溶出が促進されるという仮説と矛盾しないこと, を挙げている。Neuberger and Helz (2005) は,  $As^{III}$  と炭酸の錯生成の重要性を評価するため, 中性付近の pH, 25°C の条件下で重炭酸濃度を変化させ (最大 0.72 M),  $As_2O_3$  の溶解度の変化を調べている。この結果, 炭酸イオンを含む溶液では, NaCl でイオン強度を揃えた溶液と比較して, わずかな溶解度の上昇が認められた。この結果から,  $As^{III}$ -炭酸錯体は著しく炭酸濃度の高い環境では有意な量が生成されるが, 通常的环境では無視できると結論付けている。

ヒ素と溶存有機物の錯形成についても報告がある。Buschmann *et al.* (2006) は, Suwannee River 腐植物質と Aldrich 腐植物質に対する  $As^{III}$  および  $As^V$  の分配係数を透析法を用いて求めている。この報告によると, pH 4.6 と 8.4 において,  $As^V$  は  $As^{III}$  よりも溶存腐植物質に結合しやすく, pH 7 において結合量が最大になるとされている。Buschmann *et al.* は実験の結果から, 一般的な環境中の溶存有機物濃度では溶存

$As^V$  の約 10% が腐植物質と結合するのに対し,  $As^{III}$  の 10% 以上が腐植と結合するのは著しくヒ素/腐植物質比が低い場合に限られると結論付けている。Lin *et al.* (2004) は, 透析法とイオン交換法を用いて  $As^V$  と腐植物質の錯生成反応を評価している。この報告では, たい肥から抽出した水に添加した  $As^V$  の 30~51% がヒ酸-金属-腐植の 3 元錯体として存在するとされている。このことは, XAD 樹脂を用いて親水性画分を除いた後に残る疎水性画分にヒ素が抽出されたことで確認されている。分離された画分が腐植物質であることは, プロトン結合生成定数の決定により確認された。Lin *et al.* (2004) は, ヒ素と腐植物質の結合を媒介する金属イオンとして, Ca, Mg の他, Fe, Al, Mn の影響がとくに強いとしている。Ritter *et al.* (2006) は, 透析実験により, 天然水中のヒ酸-Fe<sup>III</sup>-溶存腐植物質の 3 元錯体の少なくとも一部は, コロイド状で存在していると指摘している。

## 2.2 ヒ素含有鉱物

これまでに見つかっているヒ素鉱物は, 自然ヒ素, 硫化鉱物, 酸化鉱物, ヒ酸塩鉱物, 亜ヒ酸塩鉱物など 200 種類以上に上る。ほとんどは鉱石ないしその変質鉱物である。硫化鉱物の一部を除けば, ヒ素鉱物の溶解度は非常に高い (Ryu *et al.*, 2002)。

ヒ素は不純物として様々な造岩鉱物に含有される (Fig. 5)。親銅元素であるヒ素は, 硫黄との親和性が高く, 硫化鉱物は % オーダーのヒ素を含有することがある。Pyrite, chalcopyrite, galena, marcasite 中のヒ素濃度は, 単一粒子内でも大きな変動を示すものの, 総濃度として 10% を超過するケースもある (Smedley and Kinniburgh, 2002)。ヒ素は多くの硫化鉱物中で, 硫黄のサイトを置換して存在している (Foster, 2003)。酸化鉱物や水酸化鉱物も, 結晶の一部を置換する形, もしくは吸着態として高濃度のヒ素を含有することがある。このような形態のヒ素は堆積物中ではもっとも重要であり, 次節以降で詳細に説明する。

## 2.3 固液界面のヒ素

一般的な地下水中のヒ素は, 各種ヒ素鉱物の溶解度より数桁低濃度である。したがって, 地下水中のヒ素濃度を規定するもっとも重要な反応は鉱物表面における吸脱着反応である。ヒ素の吸着には, 固相表面の特徴, pH, ヒ素濃度, 共存イオンの影響, ヒ素の化学形態など, 様々な要因が関与する。ヒ素の吸着に影響を与える要因を調べるため, 鉄水酸化物, マンガン酸

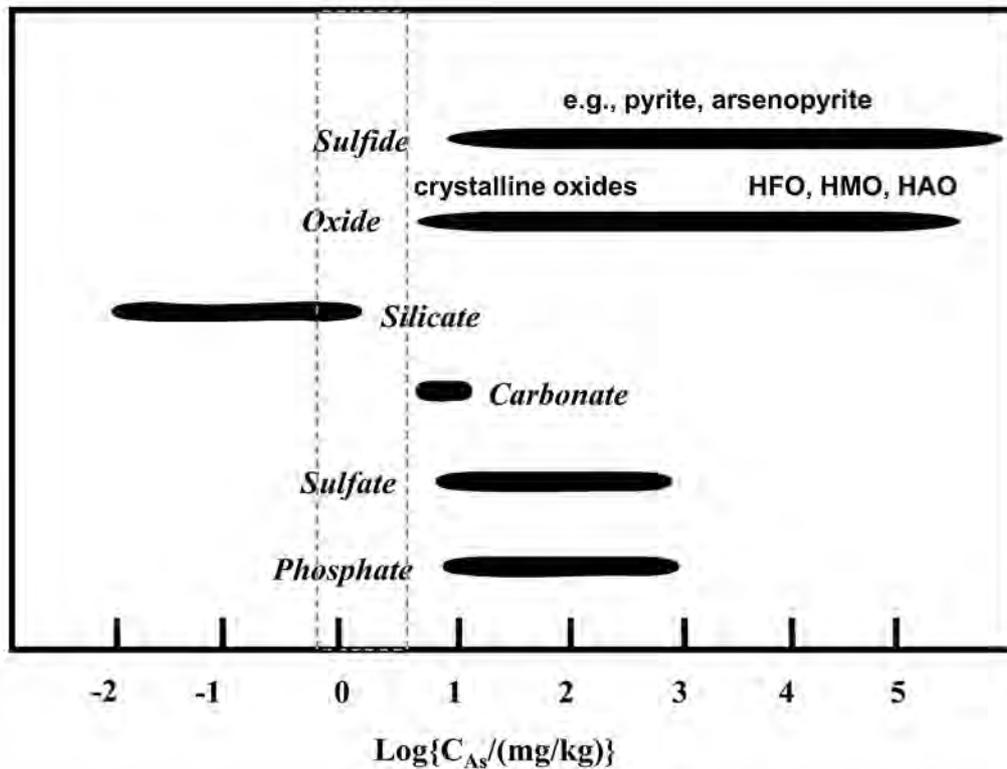


Fig. 5 The range of As concentration ( $C_{As}$ ) for various minerals based on the data given in Smedley and Kinniburgh (2002), Table 3. Dotted region is the range of background concentration of As in upper continental crust. HFO, HMO, and HAO mean hydrous ferric oxides, hydrous manganese oxides, and hydrous aluminum oxides, respectively.

化物，アルミニウム酸化物，粘土鉱物などに対する吸着実験が試行されてきた。各種鉱物に対する中性付近でのヒ素の分配係数 ( $K_d$ : 平衡条件下における吸着態ヒ素濃度/溶存態ヒ素濃度) は Smedley and Kinniburgh (2002) にまとめられており，非晶質の鉄水酸化物 (hydrous ferric oxide: HFO) がヒ酸・亜ヒ酸の両方に対して最も高い親和性を示すとされている (Table 4)。マンガ酸化物やアルミニウム酸化物も高い  $K_d$  を示すが，HFO と比較すると1~2桁程度低い。マンガ酸化物は吸着媒としての役割だけでなく，酸化剤としても重要である。複数の室内実験で，亜ヒ酸はマンガ酸化物表面で速やかに酸化されることが証明されている (Chiu and Hering, 2000; Manning *et al.*, 2002; Tournassat *et al.*, 2002; Mitsunobu *et al.*, 2006)。

固相表面におけるヒ素の分子構造は，様々な分光学的手法を用いて調べられてきた。HFO や各種の鉄水酸化物に対しては，ヒ酸・亜ヒ酸とも二座二核型の

内圏錯体を形成すると考えられている (Farquhar *et al.*, 2002; Foster, 2003; Sherman and Randall, 2003; Ona-Nguema *et al.*, 2005)。表面錯体の内圏/外圏比は溶液の組成により変化する。亜ヒ酸は，とくに低濃度領域において，外圏錯体の寄与が大きくなると考えられている (Sverjensky and Fukushi, 2006)。ヒ酸は HFO 表面で内圏錯体を形成しやすい (Waychunas *et al.*, 1993; Fukushi and Sverjensky, 2007)。非晶質のアルミニウム酸化物 (hydrous aluminum oxide: HAO) に対しても，亜ヒ酸は内圏錯体と外圏錯体が混在し，ヒ酸は内圏錯体が主体であることが，XAFS や表面錯体モデルの結果から示されている (Arai *et al.*, 2001; Goldberg and Johnston, 2001; Fukushi and Sverjensky, 2007)。

HFO はヒ酸・亜ヒ酸の両方に対して非常に高い親和性を示すため，吸着挙動についても様々な条件下で調べられている (Pierce and Moore, 1982; Wilkie and Hering, 1996; Raven *et al.*, 1998; Jain *et al.*, 1999;

Dixit and Hering, 2003)。HFO に対するヒ酸と亜ヒ酸の相対的な親和性は、pH、結晶度、系のヒ素の絶対量に依存する。pH の低い環境ではヒ酸が亜ヒ酸より吸着しやすいが、中性以上になると亜ヒ酸の方が吸着しやすくなる (Dixit and Hering, 2003)。天然での観測事実に基づくと、地下水中では亜ヒ酸の方が溶解しやすいと考えられているが、いくつかの吸着実験の結果は、必ずしもその認識を支持しない (Manning *et al.*, 1998; Dixit and Hering, 2003; Herbel and Fendorf, 2006)。天然環境中で亜ヒ酸の溶解性がヒ酸より高い原因としては、吸着構造の違いに基づく説明がなされている。すなわち、亜ヒ酸は全吸着態に占める外圏錯体の割合が多く、弱い結合が支配的であるために流動性が高いと考えられている (Sun and Doner, 1998; Sverjensky and Fukushima, 2006)。

## 2.4 吸着反応に関する実験的研究

**2.4.1 吸着実験** ヒ素の挙動を支配するもっとも重要な固相は鉄酸水酸化物だという理解は、2000年代以降に積み上げられた知見を加えても変わらない。しかし、近年の傾向として、還元的環境下で生成する二次鉱物への吸着反応への関心が寄せられている。これは、鉄酸水酸化物が還元的環境下では不安定になるためである。還元的環境下では鉄を含む様々な二次鉱物が生成しうる。例えば、1.3節で述べたように、ベンガル平野の汚染地下水はしばしば菱鉄鉱 (siderite:  $\text{FeCO}_3$ ) に飽和している。また、帯水層中に自生の磁鉄鉱 (magnetite:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) が生成していることを報告した例もある (Horneman *et al.*, 2004; Seddique *et al.*, 2008)。グリーンラストは  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  混合水酸化物であり、やや還元的な環境下で準安定鉱物として生成する。グリーンラストは層状鉱物で、反応性が高い。様々な室内実験から、これらの二次鉱物が実際にヒ酸・亜ヒ酸に対して高い  $K_d$  値を持つことが報告されている (Table 4)。Johnson and Sherman (2008) は、炭酸型グリーンラスト (fougerite)・磁鉄鉱・菱鉄鉱に対するヒ酸と亜ヒ酸の吸着実験を行い、XAFS による吸着構造解析も併せて実施した。その結果、ヒ酸は fougerite, 磁鉄鉱, 菱鉄鉱表面で頂点共有型の内圏錯体を形成すること、鉱物表面での還元は見られないことが報告されている。亜ヒ酸は fougerite と磁鉄鉱に対しては内圏錯体を形成することが確認されたが、菱鉄鉱では内圏錯体は認められず外圏錯体のみを形成していると考えられている。ヒ酸は pH 8 以上で fougerite・磁鉄鉱から脱着するが、亜ヒ酸は全ての

相に対して pH が高いほど吸着量が上昇する。このことから Johnson and Sherman (2008) は、鉄酸化物が還元され、fougerite, 磁鉄鉱, 菱鉄鉱が生成する際に、pH が高ければヒ酸は放出されるが、もしヒ酸が亜ヒ酸に還元されれば、ヒ素の吸着量はむしろ増加すると結論付けている。

硫酸還元が起こる程度に還元的な環境になると、硫化物に対する吸着も重要になる。主要な硫化物である閃亜鉛鉱 (sphalerite:  $\text{ZnS}$ )、方鉛鉱 (galena:  $\text{PbS}$ )、単硫鉄鉱 (troilite:  $\text{FeS}$ )、黄鉄鉱 (pyrite:  $\text{FeS}_2$ ) に対する亜ヒ酸の吸着については報告例がある (Bostick *et al.*, 2003; Bostick and Fendorf, 2003)。この報告によると、全ての硫化物に対し、亜ヒ酸の吸着量は pH の上昇に伴い増加する傾向がある。この実験では、硫化物に対するヒ素の吸着は非可逆的な反応であり、吸脱着平衡で説明できる反応過程ではない。Bostick らは、XAFS の結果を基に、亜ヒ酸の吸着は表面における OH 基や SH 基との配位子交換反応に支配されるのではなく、硫化物の表面付近での多核錯体 (例えば  $\text{As}_3\text{S}_3(\text{SH})_3$ ) や、表面沈殿の形成に支配されるとしている。

ベンガル平野のヒ素汚染地下水は、一般に方解石に飽和もしくは過飽和であることから、方解石へのヒ素の吸着・共沈反応も近年良く研究されている。先行研究では、とくに高 pH 環境において、方解石はヒ素濃度を規制する重要な鉱物になると指摘されている (Stollenwerk, 2002)。方解石は、鉄酸水酸化物が分解する還元的環境においても安定であるため、亜ヒ酸と方解石の反応はとくに重要である。方解石存在下での亜ヒ酸の固定されやすさについては二つの異なる説が出されている。Cheng *et al.* (1999) は X-ray standing wave 法を用いて、方解石表面の亜ヒ酸の構造を調べ、亜ヒ酸イオンが炭酸イオンのサイトを置換して固定されると報告している。Róman-Ross *et al.* (2006) は、バッチ法により亜ヒ酸の吸着を調べ、亜ヒ酸は方解石表面への吸着ないし共沈により固定されたとしている。方解石は亜ヒ酸の固定に影響しないという研究例として、Só *et al.* (2008) は、pH 7.5 から 8.1 におけるヒ酸と亜ヒ酸の方解石への吸着を調べ、ヒ酸は吸着しやすいのに対し、亜ヒ酸はほとんど吸着しないことを報告している。Yokoyama *et al.* (2009) は、亜ヒ酸の方解石への共沈実験を行い、方解石中のヒ素の化学形態を XAFS 法で解析した。この報告では、亜ヒ酸は方解石にほとんど取りこまれず、取りこ

Table 4 Solid-solution distribution coefficients ( $K_d$ ) calculated from experimental data at or near pH 7.

material	As/mineral ratio ( $\mu\text{mol/g}$ )	$K_d$ (L/kg)	$\text{Log}K_d$	ionic strength	pH	note*	reference	remarks
<b>ursenite</b>								
HFO**	3300	27000	4.4	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
HFO	1700	57000	4.8	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
HFO	830	86000	4.9	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
HFO	330	300000	5.5	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
Fe hydroxide (am**)	40	78000	4.9	0.01 M NaCl	7	Fig. 2	Goldberg (2002)	
goethite	200	3300	3.5	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
goethite	100	8000	3.9	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
goethite	50	18000	4.3	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
goethite	20	38000	4.6	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
siderite	190	830	2.9	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 10	Jönsson and Sherman (2008)	Sideite was partially dissolved below pH7.
siderite	19	250	2.4	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 10	Jönsson and Sherman (2008)	Sideite was partially dissolved below pH7. GR** was partially dissolved below pH8.
green rust	1300	11000	4.0	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2 fougerrite	Jönsson and Sherman (2008)	Amount of sorbed As(III) is renormalized to the amount of remaining fougerrite.
magnetite	300	1800	3.2	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
magnetite	200	2700	3.4	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
magnetite	100	6000	3.8	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2	Dixit and Hering (2003)	
magnetite	1700	6000	3.8	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 8	Jönsson and Sherman (2008)	Magnetite was partially dissolved below pH8.
calcite				0.073 M KCl or LiCl	7.5	rarely adsorbed	Sø <i>et al.</i> (2008)	
galena	50	13000	4.1			Fig. 4	Bostic <i>et al.</i> (2003)	
sphalerite	50	4000	3.6			Fig. 4	Bostic <i>et al.</i> (2003)	
pyrite	55	2100	3.3	0.001 M NaCl	7	Fig. 6	Bostick and Fendorf (2003)	

(continued on next page)

material	As/mineral ratio (μmol/g)	$K_d$ (L/kg)	Log $K_d$	ionic strength	pH	note*	reference	remarks
troilite	55	1600	3.2	0.001 M NaCl	7	Fig. 6	Bostick and Fendorf (2003)	
biotite	3.2	550	2.7	0.001 M NaNO <sub>3</sub>	7	Fig. 4	Chakraborty <i>et al.</i> (2007)	Maximum adsorption observed around pH 5.
muscovite	3.2	220	2.3	0.001 M NaNO <sub>3</sub>	7	Fig. 2	Chakraborty <i>et al.</i> (2007)	Maximum adsorption observed around pH 5.
kaolinite	0.50	11	1.0	0.01 M NaCl	7	Fig. 3	Goldberg (2002)	
kaolinite	0.016	22	1.3	0.05 M NaCl	7	Fig. 1	Manning and Goldberg, (1997)	
montmorillonite	0.50	7.9	0.9	0.01 M NaCl	7	Fig. 5	Goldberg (2002)	
montmorillonite	0.016	68	1.8	0.005 M NaCl	7	Fig. 1	Manning and Goldberg, (1997)	
illite	0.50	17	1.2	0.01 M NaCl	7	Fig. 4	Goldberg (2002)	
illite	0.016	27	1.4	0.015 M NaCl	7	Fig. 1	Manning and Goldberg, (1997)	
Al hydroxide (am)	20.0	2300	3.4	0.01 M NaCl	7	Fig. 1	Goldberg (2002)	
Al hydroxide (am)	0.16	1800	3.3	0.02 M NaCl	7	Fig. 1	Manning and Goldberg, (1997)	
<b>arsenate</b>								
HFO	3300	16000	4.2	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	
HFO	1700	39000	4.6	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	
HFO	1200	73000	4.9	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	
HFO	330	3300000	6.5	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	
Fe hydroxide (am)	40	78000	4.9	0.01 M NaCl	7	Fig. 2	Goldberg (2002)	
goethite	200	2000	3.3	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	
goethite	100	11000	4.1	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	
goethite	50	N/A	N/A	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	Almost all adsorbed
goethite	20	N/A	N/A	0.01 M NaClO <sub>4</sub>	7	Fig. 1	Dixit and Hering (2003)	Almost all adsorbed

(continued on next page)

material	As/mineral ratio (μmol/g)	$K_d$ (L/kg)	Log $K_d$	ionic strength	pH	note*	reference	remarks
siderite	190	11000	4.1	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 10	Jönsson and Sherman (2008)	GR was partially dissolved below pH7.
siderite	19	2200	3.3	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 10	Jönsson and Sherman (2008)	GR was partially dissolved below pH7.
green rust	1400	2800000	6.4	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2 fougérite	Jönsson and Sherman (2008)	As(V) is completely sorbed below pH8.
green rust	700	1400000	6.1	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2 fougérite	Jönsson and Sherman (2008)	As(V) is completely sorbed below pH8.
green rust	140	280000	5.4	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 2 fougérite	Jönsson and Sherman (2008)	As(V) is completely sorbed below pH8.
magnetite	1700	3400000	6.5	0.01 M FeClO <sub>4</sub>	7	Fig. 8	Jönsson and Sherman (2008)	Magnetite was partially dissolved below pH8.
biotite	3.2	1800	3.3	0.001 M NaNO <sub>3</sub>	7	Fig. 3	Chakraborty <i>et al.</i> (2007)	Maximum adsorption observed around pH 5.
muscovite	3.2	220	2.3	0.001 M NaNO <sub>3</sub>	7	Fig. 2	Chakraborty <i>et al.</i> (2007)	Maximum adsorption observed around pH 5.
kaolinite	0.50	N/A	N/A	0.01 M NaCl	7	Fig. 3	Goldberg (2002)	Almost all adsorbed
montmorillonite	0.50	17	1.2	0.01 M NaCl	7	Fig. 5	Goldberg (2002)	
illite	0.50	180	2.3	0.01 M NaCl	7	Fig. 4	Goldberg (2002)	
Al hydroxide (am)	20.0	N/A	N/A	0.01 M NaCl	7	Fig. 1	Goldberg (2002)	Almost all adsorbed

\* The figure number of each reference providing raw data used for the calculation of  $K_d$  values.

\*\* HFO: hydrous ferric oxide; am: amorphous; GR: green rust

まれた場合にも亜ヒ酸はヒ酸に変化するとされている。

ケイ酸塩鉱物への吸着についても報告例がある。近年はとくに雲母鉱物への吸着に関心が寄せられている。ベンガル平野の堆積物には風化した雲母が多く含まれており、これらはヒ素の吸着媒体として重要な可能性がある。Chakraborty *et al.* (2007) は、白雲母と黒雲母に対するヒ酸・亜ヒ酸の吸着挙動を調べた。両化学種の吸着量の pH 依存性を調べると、両化学種とも pH の上昇にともない吸着量が増加し、ある pH で最大吸着を示す傾向が見られた。黒雲母に対して最大吸着を示す pH は、ヒ酸の場合 pH 4.6~5.6、亜ヒ酸の場合 pH 4.1~6.2であった。同様に、白雲母に対して最大吸着を示す pH は、両化学種とも pH 4.2

~5.5であった。Chakraborty *et al.* (2007) はこの吸着挙動を constant capacitance model を用いて解釈し、ヒ素は白雲母よりも黒雲母に吸着しやすいと結論付けている。

**2.4.2 競合反応** 天然中の溶存有機物や無機イオンは、ヒ素の吸着に直接的・間接的に影響を及ぼす。直接的影響は、表面の結合サイトにおける交換反応であり、間接的影響は、固相表面の静電場の変化により生じる。どちらのプロセスにも、pH、溶質濃度、固相に対する溶質固有の親和性が影響する。競合反応の影響は、二元系・三元系における吸着実験により評価される。競合反応を化学反応レベルで理解するには、様々な表面錯体モデルが有効である。

リンはヒ素と同族元素であり、化学的性質が類似し

ているため、ヒ酸・亜ヒ酸に対するリン酸の競合反応はもっとも良く調べられている。Jain and Loeppert (2000) は、様々な pH 条件下でヒ酸と亜ヒ酸のフェリハイドライトに対する吸着に対するリン酸イオンの影響を調べた。この実験で用いられた P: As 比は 1: 1 と 10: 1 であり、一般的な汚染地下水と同等である。ヒ酸および亜ヒ酸の吸着量は、添加リン酸濃度の増加に伴い減少する傾向を示した。ヒ酸に関しては、リン酸添加による吸着量の減少は全 pH 領域で見られるのに対し、亜ヒ酸に関しては低 pH 領域で影響が大きくなる傾向がある。pH 9 においては、リン酸添加による亜ヒ酸吸着量の減少は数%に留まるが、これは中性分子である  $\text{H}_2\text{AsO}_4^0$  がより高 pH で生成する  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  よりもリン酸による吸着阻害を受けやすいことを示唆している。

ケイ酸イオン ( $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ ) もヒ素の吸着を阻害することで知られている。Meng *et al.* (2002) は、ヒ酸と亜ヒ酸のフェリハイドライトへの吸着に及ぼすケイ酸イオンの影響を調べた。pH 6.8 における亜ヒ酸 (300  $\mu\text{g/L}$ ) とヒ酸 (500  $\mu\text{g/L}$ ) の吸着は、1 mg/L の Si 共存下で有意に減少し、10 mg/L の Si 共存下では、亜ヒ酸の吸着量は 80%、ヒ酸の吸着量は 70% 減少すると報告している。Swedlund and Webster (1999) は、高濃度の Si 共存下でヒ素の吸着量が減少するのは、ケイ酸の重合体化により固相表面の負電荷が増大するためと説明している。

炭酸イオン (もしくは重炭酸イオン) によるヒ素の吸着阻害は、近年注目を集めている。これはこれらイオン濃度の上昇が帯水層中のヒ素の溶解に強く関与しているという報告があるためと考えられる (例えば Appelo *et al.*, 2002; Anawar *et al.*, 2003)。Radu *et al.* (2005) は、フェリハイドライト表面へのヒ素の吸着に対する炭酸イオンの影響をカラム実験により評価している。この報告によると、pH 7 において、炭酸イオン濃度の変化はヒ酸の吸着にほとんど影響しないとされている。この実験では、炭酸ガス分圧を  $10^{-3.5}$  atm から  $10^{-1.8}$  atm  $\cdot$   $10^{-1.0}$  atm に変化させた際 (平衡条件下での溶存炭酸イオン濃度はそれぞれ 0.072 mM から 3.58 mM  $\cdot$  22.7 mM) のヒ酸の吸着量の減少はわずかであったとされている。また、亜ヒ酸の吸着についても影響は小さかったとされている。この結果から Radu *et al.* (2005) は、仮に地下水中に炭酸イオンが多量に存在する水であっても、炭酸イオンによる吸着阻害の影響がリン酸イオンによる影響を上回るこ

とはほとんどないと結論付けている。

Simeoni *et al.* (2003) はフェリハイドライトとギブサイトへのヒ酸の吸着に及ぼすフルボ酸の影響を pH 4, 6, 8 の条件下で調べている。ヒ酸の吸着量は、ギブサイト系、フェリハイドライト系ともフルボ酸濃度の増加と共に減少した。競合の影響は pH 4 で最大で、pH の上昇とともに減少した。Bauer and Blodau (2006) は針鉄鉱 (goethite:  $\text{FeOOH}$ )、天然土壌、堆積物へのヒ素の吸着に対する溶存有機物の影響を調べている。針鉄鉱にヒ素を吸着させた状態で、25 mg/L の溶存有機物を添加したところ、溶存ヒ素濃度は 16 倍に増加したと報告している。Bauer and Blodau (2006) は、溶存有機物による競合が第一の要因で、添加による酸化還元反応の影響は小さいと考察している。

ここまで室内実験に基づく研究例を紹介したが、モデリングに基づくアプローチも進められている。Stachowicz *et al.* (2008) は電荷分布モデル (CD: charge distribution model) を用いて、針鉄鉱に対するヒ酸・亜ヒ酸に及ぼすカルシウムイオン、マグネシウムイオン、リン酸イオン、炭酸イオンの影響を考察している。この研究ではケイ酸イオンの影響を考慮していないものの、以下のまとめは先に示した室内実験の結果と調和的である。

- (1) カルシウムイオンとマグネシウムイオンは針鉄鉱表面の静電場に影響を与え、リン酸の吸着を促進する。ヒ酸はリン酸と化学的挙動が類似しており、界面での電荷分布も類似しているため、カルシウムイオンとマグネシウムイオンの存在はヒ酸の吸着も促進すると予測される。このような効果は天然でも考慮されるべきである。
- (2) 天然水の pH 領域では、カルシウムイオンとマグネシウムイオンは亜ヒ酸の吸着には影響を与えない。
- (3) リン酸イオンは亜ヒ酸とヒ酸の吸着を強く阻害する。この阻害効果は、亜ヒ酸よりもヒ酸に対してより強くはたらく。この違いは、ヒ酸および亜ヒ酸が吸着する際の、electrostatic 1-plane に持ち込まれる電荷量の差に由来する。したがって、ヒ酸の亜ヒ酸への還元がどの程度ヒ素の流動性を変化させるかは、溶液中のリン酸濃度にも依存する。
- (4) ヒ酸、リン酸、重炭酸イオン共存系の実験では、重炭酸イオンの影響は非常に小さい。したがっ

て、実際の地下水環境における炭酸イオンや重炭酸イオンの影響は小さいと考えられる。

## 2.5 複雑系における室内実験

**2.5.1 汚染地域の堆積物を用いたインキュベーション実験** 天然を模擬した実験例として、まずベンガル平野のヒ素汚染帯水層中の堆積物を用いた室内実験の例を紹介する。ヒ素の酸化還元反応は微生物によ

り媒介されることが広く知られており（例えば Jones *et al.*, 2000; Zobrist *et al.*, 2000; Stolz and Oremland, 1999; Oremland and Stolz, 2003, 2005), 堆積物を有機酸等の栄養物質と共存させ、数日放置してヒ素溶出量を調べるインキュベーション実験が複数のグループにより実施されている (Table 5)。Islam *et al.* (2004) は、西ベンガル州のヒ素汚染地域で採取した

Table 5 Summary of incubation experiment conducted in various areas of Bangladesh and West Bengal.

references	sampling point	sample	duration of incubation	nutrient	comment	result
Islam <i>et al.</i> (2004)	Nadia district, West Bengal, India	Sand from Holocene aquifer	40 days	4 g/L acetate	Four types of batches were used: aerobically; anaerobically; anaerobically with acetate; anaerobically with acetate using autoclaved sediment.	Large amount of As (>100 nM) is released from only anaerobically with acetate batch. Fe(II) released to water after 8 days, whereas As(III) released after 24 days.
Akai <i>et al.</i> (2004)	Samta village, Jessore district, Bangladesh	Mad from Holocene aquifer	14 days	0.5 g/L glucose 20 g/L polypepton urea fertilizer	Scanning electron microscopic observation was also conducted.	Polypepton and glucose were effective to mobile As.
van Geen <i>et al.</i> (2004)	Araihazar, Narayanaganji district, Bangladesh	One orange sands and two gray sands from Holocene aquifer, whereas one orange sand from Pleistocene aquifer.	70 days	1 g/L acetate	Guillard reagent was used to make antibiotic condition.	Release of As was marked from acetate amended biotic batch. As was not released from orange sand without addition of acetate.
Polizzotto <i>et al.</i> (2006)	Munshigonji district, Bangladesh	Holocene sand from 30 m depth where maximum dissolved As observed.	30 days	1.5 mM lactate	Compare the sterilized and non-sterilized sediment using gamma irradiation.	Approximately 15% or the total arsenic is released from sediment from both sterilized and non-sterilized sediment.
Gault <i>et al.</i> (2005b)	Nadia district, West Bengal, India	Holocene clays and sands from 8, 18, 24, 26, 30, and 45 m.	1 month	20 mM acetate	Combined the analysis of microbial community.	Significant arsenic release was noted in sediment collected from 24 m and 45 m depth, with some Fe(III) reduction also observed in the 24 m sample.
Radloff <i>et al.</i> (2007)	Araihazar, Narayanaganji district, Bangladesh	Holocene sand from 5, 12, and 38 m.	11 months	1.5 μM acetate	Groundwater and sediment were collected simultaneously using a device coined the needle sampler, and placed immediately under anaerobic conditions in the field.	Small periodic additions of oxygen suppressed the release of As from sediments at all three depths.

砂質堆積物を用いてインキュベーション実験を行った。この実験では、(a) 好気系、(b) 嫌気系、(c) 嫌気系+4 g/Lの酢酸添加、(d) 嫌気系+4 g/Lの酢酸添加（ただし滅菌した堆積物を使用）、の4種類の系を設定し、結果を比較している。この実験の結果、高濃度のヒ素の溶出は、(b) と (c) の実験系でのみ観測され、とくに (c) の実験系では最大約110  $\mu\text{g/L}$  のヒ素が溶出した。この実験結果は、嫌気的環境下での微生物活動がヒ素の流動性を増加させることを示している。またこの実験では、鉄 (II) イオンの溶出が起った数日後にヒ素の溶出が起っているが、この結果は天然におけるヒ素と鉄の挙動の類似性を議論するうえで興味深い。

van Geen *et al.* (2004) は、鉱物相、色、採取深度など異なる特徴を持つ堆積物を用いてインキュベーション実験を実施した。この結果、加熱塩酸で抽出されるヒ素の30~80%が酢酸を添加した実験系で溶出するのに対し、抗生物質のGuillard 試薬を添加した系ではヒ素の溶出は見られなかった。この結果は、微生物活動のヒ素溶出への関与を裏付けている。Radloff *et al.* (2007) は、van Geen の研究と同じ調査地域で、ニードルサンプラーを用いて採取した堆積物を嫌気状態を保ったまま11ヵ月間のインキュベーション実験を行った。この実験の結果も、嫌気環境の形成に微生物活動が重要であるという結果を支持している。

Akai *et al.* (2004) は、バングラデシュ南西部で採取した堆積物を用い、微生物の栄養素としてグルコース、ポリペプトン、尿素、肥料を用いたインキュベーション実験を行った。この結果、グルコースまたはポリペプトンを添加した系でEhの減少が認められ、ヒ素はEhの減少に伴い溶出したことから、微生物活動は栄養素の種類によって変化すると考えられる。

Polizzotto *et al.* (2006) は上記の研究とは異なる結論を導いている。この研究では、調査地域で地下水中のヒ素濃度が最大になる深度から採取した堆積物を用いて実験を行っているが、滅菌処理を行った試料と無処理の試料の両方から堆積物中のヒ素の10%以上に相当するヒ素が溶出したことが報告されている。Polizzotto *et al.* はXAFSを用いた鉄のスペシエーションを同時に行い、実験に用いた堆積物にはほとんど鉄水酸化物が含まれていないことから、帯水層中のヒ素の濃度は鉄水酸化物の量に規制されているわけではないと結論付けている。

**2.5.2 汚染地域の堆積物を用いた吸着実験** インキュベーション実験は還元的環境下での鉄水酸化物の溶解やそれに伴うヒ素の溶出挙動の解明を意図したものであるが、最終的な溶液中の濃度は堆積物—水間の吸着平衡に支配されるはずである。堆積物—水間のみかけの分配係数は室内実験に基づくアプローチとフィールドでの実測データに基づくアプローチにより推定されている。ここでは室内実験に基づくアプローチを紹介する。

Itai *et al.* (2010) は、汚染地域の堆積物コアを用いて、複数の深度から採取した試料に対してヒ酸、亜ヒ酸を添加し、pH 7.3における吸着の分配係数を調べた。この結果、嫌気的な深度における $K_d$ の値は亜ヒ酸で6.2~24 L/kg、ヒ酸で21~128 L/kgであり、亜ヒ酸の方が堆積物に吸着しにくい結果を示した。 $K_d$ の変動を規制する要因として、ヒ酸については鉄水酸化物の量が重要であるが、亜ヒ酸については堆積物の表面積が重要であるとしている。また、実験的に求めた $K_d$ の値と、堆積物中の吸着態のヒ素（リン酸溶液により抽出）の量から吸着平衡条件下における地下水中のヒ素濃度を計算したところ、推定の深度分布と実際の深度分布が良く一致することを確かめている。

アメリカ地質調査所のグループは、洪積層から採取された酸化的な堆積物に対する吸着実験を行っている (Stollenwerk *et al.*, 2007)。これは汚染地下水が現在汚染されていない洪積世の帯水層に流入した時に、地下水中のヒ素濃度が吸着によりどの程度減少するかを意図した実験である。この結果、溶液中の亜ヒ酸濃度が600  $\mu\text{g/L}$  程度である時、亜ヒ酸の $K_d$ は10 L/kg程度であった。この値は、Itai *et al.* (2010) が洪積世の堆積物に対して得た値と調和的であり、また沖積世の堆積物と比較しても同程度である。このことから、洪積世の堆積物の亜ヒ酸に対する吸着容量は決して大きくはない。これに対して、ヒ酸の $K_d$ は、溶液中のヒ酸濃度が600  $\mu\text{g/L}$  程度の時に100 L/kg程度であり、亜ヒ酸と比較して明らかに吸着しやすい。この結果は、洪積層中の溶存ヒ素濃度が低い理由は、ヒ素に対する吸着容量の大きい酸化的な堆積物が存在しているからではなく、ヒ素の酸化状態の方が重要であることを示唆している。

**2.5.3 ヒ素溶出を促す還元反応の検証実験** ヒ素に汚染された帯水層内の化学反応で最も関心を集めているのは、鉄水酸化物の還元反応とヒ酸の還元反応の二つの反応のうち、どちらの反応がヒ素の流動性を支

配しているのかという疑問である。スタンフォード大学の研究グループは、カラム系の一連の実験に基づき、興味深い結果を報告している。

Herbel and Fendorf (2006) は、フェリハイドライトをコーティングさせた石英砂 (FCS: ferrihydrite coated sand) を詰めたカラム系を設計し、亜ヒ酸とヒ酸の相対的流動性を調べている。この研究では、フェリハイドライトの還元とヒ酸の還元とヒ素の流動性への寄与を定量化するため、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  と  $\text{As}^{\text{V}}$  を還元できる微生物である *Sulfospirillum barnesii* と、ヒ酸のみを還元できる *Bacillus benzoovorans* を用いて比較実験を行っている。この結果、フェリハイドライトの還元が起こると、表面積の減少によりヒ素は放出されやすくなるものの、生成した鉄 (II) イオンがヒ素の固定化を促進していると報告している。またバッチ実験では、pH 7.4において亜ヒ酸の方がヒ酸よりもFCSに吸着しやすいが、カラム実験系では亜ヒ酸の方が流動しやすいという結果を報告している。この結果から Herbel and Fendorf (2006) は、鉄が豊富な水一堆积物系で高濃度のヒ素汚染水が生じる条件として、①水が流動しやすい環境でヒ素が亜ヒ酸として存在すること、②鉄 (II) イオン濃度が高くなりすぎない程度に還元的環境であること、を挙げている。鉄 (II) イオンの溶解が進行すると、ヒ素の溶出は抑制されると述べている。Kocar *et al.* (2006) は、類似の実験系で、XAFS 法による固相のスペシエーションを組み合わせた実験を行い、ヒ素の溶解にはヒ酸の還元がもっとも重要な要因だと主張している。鉄 (II) イオンがヒ素の溶解を抑制する機構は良くわかっていない。針鉄鉱や赤鉄鉱 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) のような  $\text{Fe}^{\text{III}}$  を主体とする (水) 酸化物が還元されると、菱鉄鉱やグリーンラストのような  $\text{Fe}^{\text{II}}$  を含有する二次鉱物が生成し、ヒ素を固定しやすくなる可能性がある。しかし、スタンフォード大のグループはこれは主たる要因でないと結論付けており、フェリハイドライトが針鉄鉱や磁鉄鉱へと再結晶化する過程がヒ素の固定に影響すると結論付けている (Tufano and Fendorf, 2008; Tufano *et al.*, 2008)。

Pedersen *et al.* (2006) は、低濃度のヒ酸をフェリハイドライト、鱗鉄鉱 (lepidocrocite:  $\text{FeOOH}$ )、針鉄鉱と共沈させ、これら鉱物の還元的分解や相転移に伴うヒ素の溶出挙動を RI トレーサー ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{73}\text{As}$ ) を用いた実験で調べている。この実験の重要な点は、多くの室内実験が分析的制約から天然レベルのヒ素

濃度よりも高濃度で実験を行っているのに対し、天然レベルの濃度でのヒ素の挙動を調べている点である。実験の結果、フェリハイドライトと鱗鉄鉱を用いた系では全てのヒ酸が吸着態であったが、針鉄鉱を用いた系では30%だけが吸着態であった。フェリハイドライトと針鉄鉱を用いた系では、還元的溶解が起こっても、表面積が非常に小さくなるまではヒ酸は溶出しないが、鱗鉄鉱を用いた系では比較的ヒ酸が溶出しやすいことが明らかになった。この結果は、還元的環境下で溶存鉄 (II) イオンが触媒する鉄水酸化物の相変化が起こる際、ヒ酸は生成物に強く結合することで固定されうることを示唆している。

Burnol *et al.* (2007) は、あらかじめヒ酸を共沈させた合成2ライン-フェリハイドライトを用いたインキュベーション実験を行っている。実験では、無酸素環境下のリン酸が豊富な培地内で、鉄 (III) 還元バクテリアを共存させて2ヵ月間インキュベーションを行っている。実験の結果、最初の1ヵ月間は Eh が高く、ヒ酸は還元されなかったため、ヒ素はフェリハイドライト表面に吸着したままであったが、2ヵ月目に入るとヒ酸が亜ヒ酸に還元されるのに伴うヒ素の溶出が観測されている。筆者らは、鉄水酸化物の還元が進行し、ヒ酸の還元の方がエネルギー的に有利になるまではヒ素の溶出は起こらないと説明している。

上記の実験的研究を総括すると、鉄水酸化物の還元的環境下での溶解がヒ素汚染の原因だというモデルは、やや単純化し過ぎたモデルだといえる。鉄水酸化物およびヒ酸の還元反応のヒ素の溶出への相対的重要性の解明は、ヒ素汚染地下水中のヒ素と鉄の相関を解釈する上で重要である。

### 3. 汚染機構に関する仮説

ヒ素汚染の誘因として、これまでに2つの主要な仮説が提唱されてきた。黄鉄鉱酸化説と鉄酸水酸化物還元説である。2000年代以降は、後者が広く支持されているが、本章では上記2つの仮説に加え、他の仮説についても概説する。

#### 3.1 黄鉄鉱酸化説 (酸化説)

酸化説は、主にインド西ベンガル州の科学者が1990年代中盤に提唱したものである (Chatterjee *et al.*, 1995; Das *et al.*, 1996; Mallick and Rajagopal, 1996; Mandal *et al.*, 1996; Chowdhury *et al.*, 1999)。研究者たちは、もともと帯水層中の黄鉄鉱もしくは硫砒鉄鉱 (arsenopyrite:  $\text{FeAsS}$ ) に含有されていたヒ素が、

地下水面の季節変動による黄鉄鉱や硫砒鉄鉱の部分的な酸化分解に伴い溶出したと主張した。地下水面の低下は、近年の過剰揚水に起因するという見方もある。したがってこの説は、ヒ素汚染は人為活動によって比較的近年に引き起こされた汚染であるということを示唆している。硫化物は酸化的環境下では分解しやすいこと、少なくともいくつかの地域の帯水層でヒ素濃度の高い硫化物が見つかること（1.4節参照）から、黄鉄鉱酸化説は検証すべき仮説の一つである。しかしながら、以下の観測事実はこの仮説とは非調和的である。

- (1) ヒ素を含有する硫化物はいくつかの地域の帯水層で見つかるはいるものの、その存在量は一般に少ない。
- (2) 仮に硫化物が酸化されれば、相当量の硫酸イオンが地下水中に放出されるはずであるが、汚染地下水の硫酸イオンの濃度は一般に1 mg/L 以下である。
- (3) 地下水面の低下による酸化分解が主要な原因であれば、地下水中のヒ素濃度は地下水面付近で最大になるはずである。しかし、実際には濃度の極大は地下水面よりも数~数10 m 深部に現れる（1.2.2項参照）。

このようなことから、黄鉄鉱酸化説は主要な汚染機構とは考えられていない。しかし、硫化物の役割は近年再び注目されている。これは、硫化物はヒ素の供給源としてだけでなく、硫酸還元が起こる環境下で固定相として重要な働きをすることによる。帯水層中の硫黄の化学的挙動は再注目を集めており、汚染地域でも硫黄の挙動とヒ素の挙動の関係にとくに着目した研究もある（O'Day *et al.*, 2004; Polizzotto *et al.*, 2005; Lowers *et al.*, 2007）。

### 3.2 鉄酸水酸化物還元説（還元説）

還元説とは、ヒ素はもともと鉄酸水酸化物に吸着・含有されており、微生物による有機物の分解により還元的環境が卓越する過程で、鉄酸水酸化物が溶解してヒ素が溶出するという仮説である。この説は、汚染地下水が一般に還元的であり、高濃度の溶存鉄を含む事実と調和的である。また、選択的抽出法によりヒ素の担体を調べた研究の多くで、鉄水酸化物相に高濃度のヒ素が含有されていると報告されている（Nickson *et al.*, 2000; BGS and DPHE 2001; Swartz *et al.*, 2004）。これらの先行研究から、鉄水酸化物が分解するような還元的環境の形成が高濃度のヒ素汚染水を生

じる必要条件であるという点については、研究者間で広く受け入れられているようである（Bhattacharya *et al.*, 1997; Nickson *et al.*, 1998; 2000; Ravenscroft *et al.*, 2001; McArthur *et al.*, 2001; Dowling *et al.*, 2002; Harvey *et al.*, 2002; Anawar *et al.*, 2003）。しかし、還元説自体は多くの研究者に支持されているものの、その内容は研究者間で多様性がある。

議論の一点目は、還元環境に変化する際、どの段階でヒ素が溶出するかである。もしヒ素が鉄酸水酸化物の還元的分解に伴い溶出するのであれば、両者は正の相関を持つことが予測されるが、先述のように地下水中のヒ素と鉄の相関は一般に乏しい（1.3節参照）。このような背景から、鉄酸水酸化物の還元的分解とヒ素の還元的脱着の相対的重要性が議論の対象となっている。また、還元的環境ではヒ素は亜ヒ酸として流動しやすいが、硫酸還元が起こる環境では自生の硫化鉄と共沈し、固定化される可能性もある。還元的環境下でのFe(II)含有鉱物の役割も議論されている（2.5.3項参照）。

議論の二点目は、還元剤の供給源である。鉄酸水酸化物還元説は、現在汚染されている環境は元來酸化的状態にあり、その後還元的に変化したという仮定に基づいているため、どこかの段階で帯水層中に還元剤が供給される必要がある。Smedley and Kinniburgh（2002）は、現在汚染が起こっている沖積層が堆積したときに、同時に埋積した有機物が分解して還元的環境が形成されたという説を提案した。Meharg *et al.*（2006）は、堆積物中のヒ素と有機炭素濃度の相関から、やはりヒ素と有機物は同時に堆積したと結論付けている。これに対し、Harvey *et al.*（2006）は、帯水層中の溶存有機炭素の<sup>14</sup>C年代を測定し、現在帯水層中に存在する易分解性の有機物は、近年になって地表から供給されたものと指摘した。Harvey *et al.*は有機物の供給が促進されたのは、近年著しい灌漑水の過剰揚水により地下水の涵養過程が変化したためだと指摘しており、以降地下水の年代（Klump *et al.*, 2006）や、地下水流動の集中パラメーター解析（Harvey *et al.*, 2006）に基づき、この説の妥当性を強く主張している。McArthur *et al.*（2001; 2004）、Ravenscroft *et al.*（2001）は、堆積物中に存在する泥炭層が有機物の供給源であり、泥炭層の空間分布が地下水中のヒ素濃度分布を支配していると主張している。しかしながら、ベンガル平野の全てのヒ素汚染地域において泥炭層の存在が認められているわけではな

いため、普遍的な有機物の供給源だとは考えにくい。近年では、マンチェスター大学の研究グループが、堆積物中有機物の有機地球化学的分析結果に基づき、深部の堆積物中で熱的成熟を受けた石油起源の炭化水素が、汚染の著しい浅部帯水層に供給されたという説を提唱している (Rowland *et al.*, 2006; van Dongen *et al.*, 2008)。

### 3.3 陰イオン交換説

上に挙げた2つの主要な仮説は、とくに酸化還元反応に着目しているが、固相表面における陰イオン交換反応が重要だという主張もある。鉱物表面に吸着しているヒ素が、よりその固相に親和性の高い陰イオンの供給により脱着するというプロセスは原理的に汚染の誘因になり得る。この説を初めて提唱したのは Acharyya *et al.* (1999) であり、化学肥料の大量使用により地下にリン酸が供給され、ヒ素とイオン交換を起こすという可能性を提示した。しかし、ベンガル平野の地下水は、ヒ素濃度は高いがリン酸濃度は低い地下水、またはリン酸濃度が高くヒ素濃度が低い地下水も多く見つかっており、リン酸によるイオン交換が普遍的なメカニズムだとは考えられていない。しかし、リン酸の存在はヒ素の流動性に影響しうるので、帯水層中でのリン酸の挙動は丁寧に考慮すべきであろう。

リン酸イオン以外で近年注目されているのは、炭酸イオンの影響である。ヒ素汚染地下水は一般に数100 mg/Lの重炭酸イオンを含んでいる (1.3節参照)。Appelo *et al.* (2002) は、Dzombak and Morel (1990) のデータベースにあるフェリハイドライトに対する炭酸イオンと鉄 (II) イオンの錯生成定数を再検討し、炭酸イオンによるイオン交換がヒ素汚染のメカニズムになりえると主張している。炭酸イオンは、ヒ素の吸着を阻害する反応だけではなく、溶存態のヒ素との錯生成によりヒ素の挙動を変化させるという指摘もある。Kim *et al.* (2000) は、硫化物を含有する岩石からのヒ素の溶出を様々な炭酸イオン濃度下で検討し、As-HCO<sub>3</sub>錯体の形成がヒ素の溶解を促進すると説明している。

陰イオン交換説については、ヒ素と交換する陰イオンの濃度の他に、帯水層中に固定されているヒ素のうちどの程度の割合が陰イオン交換で溶出し得る状態にあるか、すなわち可逆反応が可能な状態にあるかを知ることが必要である。

## 4. 汚染機構解明に向けての今後の課題

### 4.1 ヒ素の供給源

ヒ素汚染は、ベンガル平野の他にも、ベトナム北部のレッドリバーデルタ、カンボジアからベトナム南部にかけて広がるメコンデルタなど、大河川の下流域に堆積した沖積層で顕著である。アジアの大河川の多くはヒマラヤを源流としており、ヒマラヤ起源の碎屑物がヒ素の供給源と考えている研究者は多い。バングラデシュの南部の大半はデルタであり、海岸部に近づくにつれて、ガンジス川やブラマプトラ川の河川作用によりヒマラヤから運ばれてきた碎屑物が厚く堆積している。

ヒ素を供給している主要な岩石・鉱物については諸説ある。例えば Acharyya *et al.* (1999) は、Ganges・Brahmaputra 川流域の地質に基づき、ベンガル平野のヒ素の供給源として、Rajmahal 盆地の石炭層 (As 濃度: 最大200 mg/kg)、Bihar 州の mica-belt (As 濃度: 0.12~0.18%)、Vindhyan 山脈に分布する頁岩層 (As 濃度: 0.26%)、Son Volley 地域の gold belt (As 濃度: 最大2.8%)、Darjeeling Himalaya 地域に分布する硫化物 (As 濃度: 最大0.8%)、などを挙げている。硫化物以外のヒ素の供給源として、Guillot and Charlet (2007) は Indus-Tsangpo 縫合帯に算出するヒ素の豊富な蛇紋石を指摘している。また、Seddique *et al.* (2008) は、沖積堆積物中の黒雲母が最大 49 mg/kg のヒ素を含有していることを報告している。Seddique *et al.* (2008) は、この知見を基に、ヒ素の一次的供給源は黒雲母であり、黒雲母の化学的風化作用がヒ素汚染の本質的原因であると主張している。

ヒ素がヒマラヤから運ばれてくるという仮説を立証するには、ヒマラヤ周辺地域で高濃度のヒ素を含有する一次鉱物を特定することも重要であるが、まずは河川中に溶存態または懸濁態として存在するヒ素の濃度と存在状態を把握し、下流の堆積物に固定されるヒ素のフラックスを概算することが必要であろう。Stummeyer *et al.* (2002) は、ベンガル湾の浅海部において、懸濁物中の微量元素濃度と存在形態を、選択的抽出法により見積もっている。この報告によると、懸濁物中のヒ素濃度は平均  $15 \pm 1.5$  mg/kg であり、うち90%以上が結晶性の高い鉄酸化物やケイ酸塩など難溶性の鉱物中に含まれている。この懸濁物中のヒ素濃度は、世界の河川における平均的な濃度 (約5 mg/

kg) よりも高濃度である (Martin and Meybeck, 1979)。Stummeyer *et al.* (2002) は碎屑物供給量の少ない乾季に実施されたものであるが、年間のヒ素の総供給量を見積もるためには雨季のデータも必要である。また、碎屑物中のヒ素濃度や化学形態は、内陸と沿岸域では異なると考えられるので、内陸域での研究も今後必要であろう。

ヒ素の起源は、ヒマラヤの碎屑物だという説が主流であるが、異なる仮説もある。Chatterjee *et al.* (2005) は、洪積世から沖積世にかけての反復的な海進と海退のサイクルにより生成した鉄水酸化物が海洋起源のヒ素と有機物を蓄積し、堆積後の環境変化によりヒ素が溶出するというモデルを提示している。この説を支持する地球化学的データはまだ不十分であるが、沿岸付近の地域でとくにヒ素汚染が著しいという観測事実とは調和的である。

#### 4.2 地下水中ヒ素濃度の空間分布の規制要因

1.2.1項で述べた地下水中のヒ素濃度の不均質性は、地下水ヒ素汚染の重要な特徴の一つであり、この分布を規制する要因はまだよくわかっていない。この問題については、多くの研究者が生物地球化学的調査、水文学的調査に基づき慎重な検討を行ってきた。前節で示したヒ素汚染の発生機構は、主に生物地球化学的な要因に焦点を当てたものであり、汚染地域の複雑な水文学的特徴については比較的報告が少ないが、地下水中のヒ素濃度分布と局所的な地下水流動に関して、いくつか興味深い研究がなされている。

地下水の年代測定は、汚染の時間スケールを理解するうえで重要である。過去の研究では、トリチウム濃度の測定によりおおまかな年代が見積もられていた (Aggawal *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2004)。しかし、環境中のトリチウム濃度の減少に伴い、この手法を適用するのが難しくなっており、近年では $^3\text{H}/^3\text{He}$ 法による年代測定が応用されている。バングラデシュの汚染地域において、初めて $^3\text{H}/^3\text{He}$ 法を適用したのはMITのグループである (Klump *et al.*, 2006)。この報告によると、地下水の滞留時間は5年以下から約70年であり、深くなるにつれ年代は古くなる。コロンビア大学のグループも同様に $^3\text{H}/^3\text{He}$ 法を適用し、滞留時間の長い地下水ほどヒ素濃度が高いことを示した (Stute *et al.*, 2007)。この結果について Stute *et al.* は、(1) ヒ素濃度はヒ素の堆積物からの溶出速度に支配されている、(2) 滞留時間の短い地下水ほど、flushing 効果により堆積物中の可動態

ヒ素が減少した、という2通りの解釈を述べている。仮に現在地下水を汚染しているヒ素が帯水層中の鉱物から継続的に放出されているのであれば、帯水層中のヒ素の濃度が時間とともに減少することは明らかである。コロンビア大学のグループは、 $^3\text{H}/^3\text{He}$ 年代、吸着態のヒ素濃度に基づき、一次元の移流—拡散モデルを適用し、地下水中のヒ素濃度が時間とともにどの程度変化するかを見積もった (van Geen *et al.*, 2008)。この結果、現在のヒ素濃度の空間的変動は、局所的な地下水の滞留時間の差による過去数1000年間の flushing の程度の差を反映していると説明している。

ヒ素汚染地下水の分布と表層土壌／堆積物の物理的特性の關係に着目した研究もある (van Geen *et al.*, 2006; Hoque *et al.*, 2008; Aziz *et al.*, 2008; Mitamura *et al.*, 2008; Nath *et al.*, 2008c; Pal and Mukherjee, 2009)。Hoque *et al.* (2008) は、電気探査法を用いて浅層堆積物の透水性の空間分布を調べ、地下水中ヒ素濃度の局所変動の要因は表層付近の堆積物の不均質性による帯水層の flushing の程度の差であると主張している。この研究では、ヒ素濃度の低い地域では、表層付近の堆積物が、砂層や薄いシルト層から形成され、かつやや標高が高いため、透水性が高く、flushing の影響を受けやすいと報告している。表層に厚いシルト／粘土層が堆積している場合には、その層が酸素の豊富な表層水の浸透を妨げるため、この効果がヒ素の流動を促進すると説明している。

地下水中ヒ素濃度の局所的な変動を支配する要因を明らかにするには、同一の調査地域で生物地球化学的な調査と水文学的な調査を組み合わせる必要があるであろう。

#### 4.3 汚染の時間変化

ここまで述べてきたように、ヒ素の汚染の原因については様々な説があるが、この汚染が一体いつ始まったのかは良くわかっていない。3.2節で紹介した還元剤の供給源に関する議論は、汚染の時間変化を考察する上で重要である。すなわち、Meharg *et al.* (2006) が提示したように、沖積層堆積時に同時に埋積した有機物が分解して還元的環境を形成したのであれば、碎屑物が堆積した数千年前からヒ素の溶出が起こっていたはずであり、現在の状態は定常状態だと捉えられる。逆に、Harvey *et al.* (2002), Neumann *et al.* (2010) が主張するように、過剰揚水が地下水への有機物供給を促進したのであれば、ヒ素の溶出は近年起こった現象であり、非定常状態と捉えられるだろう。

定常型を仮定した場合、汚染規模は数千年オーダーで少しずつ変化して現在なお継続していると考えられ、今後数年で汚染の状況が著しく変化するとは考えにくい。非定常型を仮定した場合、汚染の溶出を促進させた要因の解明がきわめて重要である。そして、その要因が過剰揚水による帯水層への有機物供給フラックスの増加であるならば、揚水の程度によって汚染状況が短期的に変化すると予想される。

汚染帯水層におけるヒ素の収支も重要である。現在地下水を汚染しているヒ素が、帯水層内の固相から継続的に放出されているのであれば、帯水層中のヒ素は時間とともに帯水層から取り除かれ、汚染規模は減少の方向に向かうと予想される。しかし、Polizzotto *et al.* (2008) は、カンボジアのメコンデルタをモデル地域とした研究で、一年あたりで河川から沖積平野に供給されるヒ素のフラックス（堆積する泥の量と平均ヒ素濃度から算出）と帯水層から除去されるヒ素のフラックス（地下水中のヒ素濃度と帯水層から河川への地下水流出量から算出）がおおよそ釣り合っており、汚染帯水層におけるヒ素の収支は定常状態にあると指摘している。河川を通じて表層堆積物に継続的にヒ素が供給され、帯水層中に移動するのであれば、地下水中のヒ素濃度が時間とともに減少する必然性はない。汚染地域へのヒ素の流入フラックスに着目した研究は稀であり、今後はこのようなアプローチが増加するかもしれない。

表層堆積物へのヒ素のフラックスについては、チューリッヒ工科大学が水田をモデルフィールドにした研究で、別の観点から推定を試行している。このグループは、バングラデシュで乾期の稲作のために大規模に地下水を利用することに着目し、地下水から表層土壌に供給されるヒ素のフラックスや水田内での不均質分布についてのデータを提示した (Roberts *et al.*, 2007; Dittmar *et al.*, 2007)。しかし、乾水期には灌漑水中ヒ素の酸化的土壌への蓄積が卓越するが、堪水期には還元的な土壌から間隙水にヒ素が放出され、水田上に貯まった水層（堪水層）へ拡散により放出される。そこで、Roberts *et al.* (2010) は、間隙水から堪水層へのヒ素のフラックスを算出した。この結果、モンスーン期間中には、51~250 mg/m<sup>2</sup>のヒ素が土壌から放出されていると推算された。この量は、毎年灌漑期に土壌に付加されるヒ素の量の13~62%に相当すると推算されている。水田はバングラデシュ国土の38%を占めると算出されており、水田におけるヒ素収支

を見積もることは、地下水汚染の長期的変化を見積もる上で重要であろう。

地下水中ヒ素濃度の経時モニタリングデータは、広域的・長期的な汚染の傾向を予測する上で、時間的・空間的に十分な量が積み上げられているとは言い難い。しかし、経時変化を理解する上ではもっとも直接的な情報である。1.2.2項で紹介したように、同一井戸水中のヒ素濃度は、短期的に大きく変動するケースと、変動が数パーセント程度にとどまるケースがあるようである。変動の程度の支配要因として重要なのは、堆積物の持つヒ素濃度の緩衝能である。堆積物と間隙水間のヒ素の分配が吸脱着平衡に支配されていると仮定すると、溶存ヒ素濃度は  $C_w = C_s / K_d$  ( $C_w$  は間隙水中のヒ素濃度、 $C_s$  は堆積物中の吸着態ヒ素濃度、 $K_d$  は水-堆積物間のみかけの分配係数) で決定される。すなわち、 $C_s$  が高いほど、 $K_d$  が低いほど溶存ヒ素濃度は上昇する。溶存ヒ素濃度が高い原因が、主に  $C_s$  が高いことに起因する場合には、単位体積当たりのヒ素の量は溶存態に比べて吸着態が圧倒的に高くなるので、吸着態ヒ素の持つ高い緩衝能により溶存ヒ素濃度が一定に保たれる。逆に、 $K_d$  が低いことが汚染の主因になっているケースでは、緩衝能が低いために溶存ヒ素濃度は経時的に変化しやすい。このアイデアは van Geen *et al.* (2008) や Itai *et al.* (2010) で詳述されているが、汚染現場における吸着態のヒ素濃度と溶存ヒ素濃度の経時変化の関係に着目したフィールド研究が今後展開されるべきであろう。

#### 4.4 他のアジア地域におけるヒ素汚染

ヒ素による地下水汚染はベンガル平野に限った事象ではなく、世界各地、とくに東南アジア・南アジア諸国での報告が多い。汚染が顕著な地域は一般に第四期以降に堆積した沖積堆積物が多く、地下水は還元的な水質を持つという特徴がある (Charlet and Polya, 2006)。チューリッヒ工科大学の研究グループは、2001年以降ベトナムで地下水ヒ素汚染に関する研究成果を継続して報告している (Berg *et al.*, 2001, 2006, 2008)。調査地域は北部のレッドリバーデルタと南部のメコンデルタである。また、同じくメコンデルタについてはカンボジアからも汚染事例が報告されている (Polya *et al.*, 2005; Rowland *et al.*, 2005, 2007, 2008; Buschmann *et al.*, 2007)。Berg *et al.* (2006) はメコンデルタにおける地下水ヒ素汚染について概説しており、地下水中ヒ素濃度はカンボジアで最大1610 µg/L (平均217 µg/L)、ベトナム南部で最

大845  $\mu\text{g/L}$  (平均39  $\mu\text{g/L}$ ) と報告している。北部のレッドリバーデルタでは、ヒ素濃度は最大3050  $\mu\text{g/L}$  (平均159  $\mu\text{g/L}$ ) と報告されている。また、レッドリバーデルタの堆積物中のヒ素濃度は2~33  $\text{mg/kg}$  (平均7  $\text{mg/kg}$ ) で、堆積物中の鉄濃度とよく相関すると報告されている。メコンデルタやレッドリバーデルタの汚染事例は、地質学的・地球化学的にベンガル平野の事例と類似点が多い。異なる点としては、ベトナム・カンボジアでは地下水利用を開始した歴史が浅く、メコンデルタで地下水利用が始まったのは11~14年前とされている (Hug *et al.*, 2008)。

ここまで繰り返して述べたように、地下水ヒ素汚染機構の重要な疑問点として人為活動が汚染に寄与しているか否かが挙げられる。メコンデルタは地下水利用の歴史が浅いという点で、この疑問に答えるのに適した汚染地域である。スタンフォード大学の研究チームは、カンボジアで水文学的な調査を実施し、ヒ素の溶出は河川作用で形成された表層付近の堆積物で起こっていることを指摘した (Polizzotto *et al.*, 2008)。ヒ素は酸化還元状態の変化が活発な地下水面付近で生じ、深部の帯水層へと運搬されるとされており、人為活動による過剰な有機物の供給は必要ないとしている。この結論がベンガルデルタの事例でも同様に当てはまるかは慎重な議論が必要であるが、ヒ素汚染は過剰揚水のような人為的な攪乱がなくても、純粋な地球化学的プロセスでも発生し得ると考えられる。

ベンガル平野・レッドリバーデルタ・メコンデルタの事例は、大河川の下流域における事例だが、内陸部でも汚染の報告がある。例えば、新疆ウイグル地区や内モンゴル自治区など、中国の内陸部では、最近数十年において、地下水ヒ素汚染が報告されている。新疆ウイグル自治区で汚染が見つかったのは1980年代のことで、農村地域に設けられた深井戸から高濃度のヒ素が検出されている (Smedley *et al.*, 2003)。Smedley *et al.* (2003) は、内モンゴル自治区のフフホト盆地で調査を実施し、汚染された帯水層の化学的特徴が、他のアジアの大規模な汚染地域と類似していることを指摘している。例えば、汚染は低地における還元的な地下水で顕著であり、地下水は高濃度の鉄イオン、マンガンイオン、アンモニウムイオン、溶存有機炭素、重炭酸イオンおよびリン酸イオンを含有すると報告されている。堆積物中のヒ素の濃度は3~29  $\text{mg/kg}$  ( $n=12$ ) であり、鉄の濃度と相関がある。最大30%のヒ素がシュウ酸で抽出される画分にあり、

鉄水酸化物に吸着・共沈していると考えられる。

内モンゴル地区と比較するとまだ報告は少ないものの、内陸型の汚染はネパールでも見ついている。ネパール人の約半数 (1200万人) が居住するテライ盆地では、1990年代以降、生活用水として地下水が利用されている (Shrestha *et al.*, 2003)。しかし、国内の手動くみ上げ井戸の29%がWHOの定める飲料基準値を超過していると報告されており、テライ盆地に居住する住民のうち、約50万人が $>50 \mu\text{g/L}$ のヒ素を含む地下水の飲用を余儀なくされているとされる。

このように、アジア地域では今後も各地で汚染が顕在化する可能性があるが、地質情報に基づき系統的に汚染リスクの高い地域を予測しようという試みがある。チューリッヒ工科大学のグループは、東南アジアおよび南アジア各地の地質・表層土壌の性質に基づき、ロジスティック回帰モデルを構築し、汚染地域のモデル化を試みた (Winkel *et al.*, 2008)。モデルの適用にあたっては、ベンガル平野、レッドリバーデルタ、メコンデルタで報告されている1756の地下水データを用いている。この結果、有機物の豊富な表層堆積物を含む第四紀に堆積したデルタ堆積物が、とくに汚染リスクが高いと予測されている。モデルを用いた予測は、現在の汚染地域の空間分布を良く再現しており、現在汚染が見つからない地域でも、スマトラ島やミャンマーの汚染リスクが高いことを指摘している。

同グループは、同様の発想で全世界的な汚染リスクマップも作成している (Amini *et al.*, 2008)。この研究で重要な点は、ヒ素汚染機構を還元型と酸化型に分類してモデリングを試行している点である。本総説で扱ったヒ素汚染機構は、主に還元型の地下水汚染であるが、酸化型かつ高pH ( $>8$ ) の特徴を持つ地下水においても高濃度のヒ素が検出されるケースがある (Smedley and Kinniburgh, 2002)。これは、ヒ酸の水酸化鉄への吸着性が高pH領域で低下することに起因する。Amini *et al.* (2008) によれば、酸化型の汚染地下水の出現地域は、還元型と比較してむしろ広域である。しかし、還元型の汚染地域では、飲料基準値を超過する地下水が空間的に高い密度で見つかるのに対し、酸化型の汚染地域では汚染地下水が局所的に分布する傾向にある。この研究では、内モンゴルやネパールの事例はむしろ酸化型に近いと分類されており、今後さらなるフィールド調査が必要と考えられる。

地下水ヒ素汚染発生地域の広大さが明らかになってきた今日において、汚染地域を予測する試みの重要性は高い。今後は、モニタリング研究と組み合わせてモデルの妥当性を検証し、体系的なリスク評価法の確立が期待される。

## 5. おわりに

ヒ素は現在、世界でもっとも深刻な化学汚染物質の一つであり、その環境地球化学的挙動について、他の元素よりもかなり詳細に研究がなされてきた。筆者は、地球化学分野で重用される安定同位体比を用いたアプローチが使えないことも、ヒ素の研究が著しく進展した一因と考えている。安定同位体地球化学を応用すれば、4章で議論したヒ素の供給源やヒ素汚染がはじまった時代について、比較的研究しやすかったであろう。しかし、ヒ素には安定同位体がなく、ヒ素研究者は化学形態の詳細分析の必要性に迫られ、微量元素の新規スペシエーション法の発展に寄与してきた。また、水—鉱物間の相互作用についても、室内実験とモデリングを駆使し、きわめて詳細に調べられてきた。地球化学分野では、希土類元素地球化学に代表されるように、複数の元素の挙動を同時に調べ、元素のシステムティクスから天然の諸現象を解析する手法がしばしば用いられる。この手法を発展させるには、各種微量元素の地球化学的挙動に関する基礎的知見の積み上げが必要であり、ヒ素以外の元素についても、ヒ素と同等に詳細な研究がなされるのが望ましい。しかし、2章に取り上げた多くの実験的研究の中に、実は日本人の研究がほとんどない。これは、とくに水—岩石反応の理論面で、日本の地球化学業界が欧米に後れをとっていることが主因と考えられる。本総説で紹介した多くの実験的研究は、ヒ素の研究に関する先端的な知見の紹介に留まらず、水圏環境での様々な微量元素の挙動を解析する上で、何が重要なのか、どのような実験的アプローチがあるのかを知る上で、参考になるのではないかと思う。

本総説では水—岩石系でのヒ素の挙動に関する研究を多く取り上げたが、ヒ素と微生物の相互作用についてはほとんど触れていない。これは、筆者の不勉強によるところが大きいが、天然でのヒ素の挙動に及ぼす微生物の影響は、まだ良く分からない点があるという印象である。しかし、ヒ素の地球化学的挙動を支配する酸化還元反応に、微生物が触媒的に重要な役割を果たしていることは間違いない。また、本稿執筆

期間中には、DNAを構成するリン酸の一部をヒ酸で置換して生存できる微生物が見つかるという衝撃的な研究結果も報告された [Wolf-Simon *et al.*, 2010 (ただし、現段階ではこの発見に否定的な見解も多いことを付記しておく)]。ヒ素は生元素の窒素やリンと同族であり、その毒性や生物地球化学的挙動の多様性は、生元素と重金属類の中間的性質に起因するのかもしれない。「ヒ素汚染が起こったのはなぜなのか？」を現象論的に調べるだけでなく、「自然発生型の汚染がとくに顕著に現れたのがなぜヒ素だったのか？」について、基礎化学的視点から追及すれば、生物と微量元素の関わりについてもより深い理解が得られるのかもしれない。

## 謝辞

本論文を執筆する機会を与えて下さった広島大学の高橋嘉夫教授、査読者として貴重な助言を下された大阪市立大学の益田晴恵教授に感謝申し上げます。

## 引用文献

- Acharyya, S. K., Chakraborty, P., Lahiri, S., Raymahashay, B. C., Guha, S. and Bhowmik, A. (1999) Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature*, **401**, 545–545.
- Aggarwal, P. K., Basu, A. R. and Poreda, R. J. (2000) Isotope hydrology of groundwater in Bangladesh: implications for characterization and mitigation of arsenic in groundwater. *IAEA-TC Project Report: BGD/8/016 IAEA*, Vienna.
- Ahmed, K. M., Bhattacharya, P., Hasan, M. A., Akhter, S. H., Alam, S. M. M., Bhuyian, M. A. H., Imam, M. B., Khan, A. A. and Sracek, O. (2004) Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Applied Geochemistry*, **19**, 181–200.
- Akai, J., Izumi, K., Fukuhara, H., Masuda, H., Nakano, S., Yoshimura, T., Ohfuji, H., Anawar, H. M. and Akai, K. (2004) Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh. *Applied Geochemistry*, **19**, 215–230.
- Amini, M., Abbaspour, K. C., Berg, M., Winkel, L., Hug, S. J., Hoehn, E., Yang, H. and Johnson, C. A. (2008) Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environmental Science & Technology*, **42**, 3669–3675.
- Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. and Kato, K. (2003) Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration*, **77**, 109–131.
- Appelo, C. A. J., van der Weiden, M. J. J., Tournassat, C. and Charlet, L. (2002) Surface complexation of ferrous iron

- and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3096–3103.
- Arai, Y., Elzinga, E. J. and Sparks, D. L. (2001) X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **235**, 80–88.
- Asia Arsenic Network (1999) *Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh, Interim report of the Research at Samta Village*; Asia Arsenic Network, Research Group for Applied Geology, Department of Occupational and Environmental Health, National Institute of Preventive and Social Medicine: Dhaka, Bangladesh.
- Aziz, Z., van Geen, A., Stute, M., Versteeg, R., Horneman, A., Zheng, Y., Goodbred, S., Steckler, M., Weinman, B., Gavrieli, I., Hoque, M. A., Shamsudduha, M. and Ahmed, K. M. (2008) Impact of local recharge on arsenic concentrations in shallow aquifers inferred from the electromagnetic conductivity of soils in Arahazar, Bangladesh. *Water Resources Research*, **44**, W07416.
- Bauer, M. and Blodau, C. (2006) Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, **354**, 179–190.
- Beak, D. G., Wilkin, R. T., Ford, R. G. and Kelly, S. D. (2008) Examination of arsenic speciation in sulfidic solutions using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, **42**, 1643–1650.
- Berg, M., Tran, H. C., Nguyen, T. C., Pham, H. V., Schertenleib, R. and Giger, W. (2001) Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environmental Science & Technology*, **35**, 2621–2626.
- Berg, M., Luzi, S., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Giger, W. and Stüben, D. (2006) Arsenic removal from groundwater by household sand filters: Comparative field study, model calculations, and health benefits. *Environmental Science & Technology*, **40**, 5567–5573.
- Berg, M., Trang, P. T. K., Stengel, C., Buschmann, J., Viet, P. H., Van Dan, N., Giger, W. and Stüben, D. (2008) Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction. *Chemical Geology*, **249**, 91–112.
- BGS (British Geological Survey) and DPHE (Department of Public Health Engineering, Bangladesh.) (2001) Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: *BGS Technical Report WC/00/19* (eds. D. G. Kinniburgh and P. L. Smedley), British Geological Survey, Keyworth, UK.
- Bhattacharya, P., Chatterjee, D. and Jacks, G. (1997) Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from delta plains, eastern India: Options for safe drinking water supply. *International Journal of Water Resources Development*, **13**, 79–92.
- Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K. M., Routh, J. and Khan, A. A. (2002) Arsenic in groundwater of the Bengal Delta plain aquifers in Bangladesh. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **69**, 538–545.
- Bostick, B. C. and Fendorf, S. (2003) Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 909–921.
- Bostick, B. C., Fendorf, S. and Manning, B. A. (2003) Arsenite adsorption on galena (PbS) and sphalerite (ZnS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 895–907.
- Burnol, A., Garrido, F., Baranger, P., Joulian, C., Dictor, M. C., Bodenau, F., Morin, G. and Charlet, L. (2007) Decoupling of arsenic and iron release from ferrihydrite suspension under reducing conditions: a biogeochemical model. *Geochemical Transactions*, **8**, 12.
- Burren, M. (1998) Small scale variability of arsenic in groundwater in the district of Meherpur, western Bangladesh. *M. Sc. Thesis, University College London*. Unpublished work.
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M. and Sigg, L. (2006) Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum. *Environmental Science & Technology*, **40**, 6015–6020.
- Buschmann, J., Berg, M., Stengel, C. and Sampson, M. L. (2007) Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in Cambodia: Coincidence of risk areas with low relief topography. *Environmental Science & Technology*, **41**, 2146–2152.
- CGWB (Central Ground Water Board) (1999). *High Incidence of Arsenic in Groundwater in West Bengal*; Central Groundwater Board. Ministry of Water Resources: Faridabad, India.
- Chakraborti, D., Basu, G. K., Biswas, B. K., Chowdhury, U. K., Rahman, M. M., Paul, K., Chowdhury, T. R., Chanda, C. R. and Lodh, D. (2001) Characterization of arsenic bearing sediments in Gangetic delta of West Bengal India. In: *Arsenic Exposure and Health Effects* (eds. W. R. Chappell, C. O. Abernathy and R. L. Calderon), Elsevier Science, New York, pp. 27–52.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D. and Charlet, L. (2007) Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, **309**, 392–401.
- Charlet, L. and Poly, D. A. (2006) Arsenic in shallow, reducing groundwaters in southern Asia: An environmental health disaster. *Elements*, **2**, 91–96.
- Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B. K., Chowdhury, T. R., Samanta, G. and Chakraborti, D. (1995) Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 1. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst*, **120**, 643–650.

- Chatterjee, D., Roy, R. K. and Basu, B. B. (2005) Riddle of arsenic in groundwater of Bengal Delta Plain - role of non-inland source and redox traps. *Environmental Geology*, **49**, 188–206.
- Cheng, L. W., Fenter, P., Sturchio, N. C., Zhong, Z. and Bedzyk, M. J. (1999) X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3153–3157.
- Cheng, Z., van Geen, A., Seddique, A. A. and Ahmed, K. M. (2005) Limited temporal variability of arsenic concentrations in 20 wells monitored for 3 years in Araihasar, Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, **39**, 4759–4766.
- Cheng, Z. Q., van Geen, A., Seddique, A. A. and Ahmed, K. M. (2006) Response to comments on “Limited temporal variability of arsenic concentration in 20 wells monitored for 3 years in Araihasar, Bangladesh”. *Environmental Science & Technology*, **40**, 1718–1720.
- Chiu, V. Q. and Hering, J. G. (2000) Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology*, **34**, 2029–2034.
- Chowdhury, T. R., Basu, G. K., Mandal, B. K., Biswas, B. K., Samanta, G., Chowdhury, U. K., Chanda, C. R., Lodh, D., Lal Roy, S., Saha, K. C., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q. and Chakraborti, D. (1999) Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature*, **401**, 545–546.
- Das, D., Samanta, G., Mandal, B. K., Chowdhury, T. R., Chanda, C. R., Chowdhury, P. P., Basu, G. K. and Chakraborti, D. (1996) Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environmental Geochemistry and Health*, **18**, 5–15.
- Daus, B., Mattusch, B., Wennrich, R. and Weiss, H. (2002) Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta*, **58**, 57–65.
- Dhar, R. K., Zheng, Y., Stute, M., van Geen, A., Cheng, Z., Shanewaz, M., Shamsudduha, M., Hoque, M. A., Rahman, M. W. and Ahmed, K. M. (2008) Temporal variability of groundwater chemistry in shallow and deep aquifers of Araihasar, Bangladesh. *Journal of Contaminant Hydrology*, **99**, 97–111.
- Dittmar, J., Voegelin, A., Roberts, L. C., Hug, S. J., Saha, G. C., Ali, M. A., Borhan, A., Badruzzaman, M. and Kretzschmar, R. (2007) Spatial distribution and temporal variability of arsenic in irrigated rice fields in Bangladesh. 2. Paddy Soil. *Environmental Science & Technology*, **41**, 5967–5972.
- Dixit, S. and Hering, J. G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, **37**, 4182–4189.
- Dowling, C. B., Poreda, R. J., Basu, A. R. and Peters, S. L. (2002) Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater. *Water Resources Research*, **38**, 1–17.
- DPHE (Department of Public Health Engineering, Bangladesh.) (1999) Groundwater studies for arsenic contamination in Bangladesh. Rapid investigation phase. *Final Report* (Report prepared by Mott MacDonald Ltd. and the British Geological Survey for the Department of Public Health Engineering (Bangladesh) and the Department for International Development (U.K.).
- Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Farquhar, M. L., Charnock, J. M., Livens, F. R. and Vaughan, D. J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, **36**, 1757–1762.
- Foster, A. L. (2003) Spectroscopic investigations of arsenic species in solid phases. In: *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence* (eds. A. H. Welch and K. G. Stollenwerk), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, pp. 27–66.
- Fukushi, K. and Sverjensky, D. (2007) A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 3717–3745.
- Gao, S., Luo, T. C., Zhang, B. R., Zhang, H. F., Han, Y. W., Zhao, Z. D. and Hu, Y. K. (1998) Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 1959–1975.
- Garai, R., Chakraborty, A. K., Dey, S. B. and Saha, K. C. (1984) Chronic arsenic poisoning from tube-well water. *Journal of Indian Medical Association*, **82**, 34–35.
- Gault, A. G., Polya, D. A., Charnock, J. M., Islam, F. S., Lloyd, J. R. and Chatterjee, D. (2003) Preliminary EXAFS studies of solid phase speciation of As in a West Bengali sediment. *Mineralogical Magazine*, **67**, 1183–1191.
- Gault, A. G., Jana, J., Chakraborty, S., Mukherjee, P., Sarkar, M., Nath, B., Polya, D. A. and Chatterjee, D. (2005a) Preservation strategies for inorganic arsenic species in high iron, low-Eh groundwater from West Bengal, India. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **381**, 347–353.
- Gault, A. G., Islam, F. S., Polya, D. A., Charnock, J. M., Boothman, C., Chatterjee, D. and Lloyd, J. R. (2005b) Microcosm depth profiles of arsenic release in a shallow aquifer, West Bengal. *Mineralogical Magazine*, **69**, 855–863.
- Goldberg, S. and Johnston, C. T. (2001) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using

- macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 204–216.
- Goldberg, S. (2002) Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, **66**, 413–421.
- Gong, Z. L., Lu, X. F., Watt, C., Wen, B., He, B., Mumford, J., Ning, Z. X., Xia, Y. J. and Le, X. C. (2006) Speciation analysis of arsenic in groundwater from Inner Mongolia with an emphasis on acid-leachable particulate arsenic. *Analytica Chimica Acta*, **555**, 181–187.
- Guillot, S. and Charlet, L. (2007) Bengal arsenic, an archive of Himalaya orogeny and paleohydrology. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **42**, 1785–1794.
- Guo, T., DeLaune, R. D. and Patrick Jr., W. H. (1997) The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium and zinc in estuarine sediment. *Environmental International*, **23**, 305–316.
- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M. A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P. M., Ashfaq, K. N., Islam, S., Hemond, H. F. and Ahmed, M. F. (2002) Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*, **298**, 1602–1606.
- Harvey, C. F., Ashfaq, K. N., Yu, W., Badruzzaman, A. B. M., Ali, M. A., Oates, P. M., Michael, H. A., Neumann, R. B., Beckie, R., Islam, S. and Ahmed, M. F. (2006) Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh. *Chemical Geology*, **228**, 112–136.
- Hasegawa, H., Sohrin, Y., Seki, K., Sato, M., Naito, K., Norisue, K. and Matsui, M. (2001) Biosynthesis and release of methylarsenic compounds during the growth of freshwater algae. *Chemosphere*, **43**, 265–272.
- Helz, G. R., Tossell, J. A., Charnock, J. M., Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J. and Garner, C. D. (1995) Oligomerization in As (III) sulfide solutions. Theoretical constraints and spectroscopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 4591–4604.
- Heltz, G. R. and Tossell, J. A. (2008) Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 4457–4468.
- Herbel, M. and Fendorf, S. (2006) Biogeochemical processes controlling the speciation and transport of arsenic within iron coated sands. *Chemical Geology*, **228**, 16–32.
- Horneman, A., van Geen, A., Kent, D. V., Mathe, P. E., Zheng, Y., Dhar, R. K., O'Connell, S., Hoque, M. A., Aziz, Z., Shamsudduha, M., Seddique, A. A. and Ahmed, K. M. (2004) Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part 1: Evidence from sediment profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 3459–3473.
- Hoque, M. A., Khan, A. A., Shamsudduha, M., Hossain, M. S., Islam, T. and Chowdhury, S. H. (2008) Near surface lithology and spatial variation of arsenic in the shallow groundwater: southeastern Bangladesh. *Environmental Geology*, doi: 10.1007/s 00254-008-1267-3.
- Hu, Z. and Ga, S. (2008) Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology*, **253**, 205–221.
- Hug, S. J., Leupin, O. X. and Berg, M. (2008) Bangladesh and Vietnam: Different groundwater compositions require different approaches to arsenic mitigation. *Environmental Science & Technology*, **42**, 6318–6323.
- Hung, D. Q., Nekrassova, O. and Compton, R. G. (2004) Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, **64**, 269–277.
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., Polya, D. A., Charnock, J. M., Chatterjee, D. and Lloyd, J. R. (2004) Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, **430**, 68–71.
- Itai, T., Masuda, H., Takahashi, Y., Mitamura, M. and Kusakabe, M. (2006) Determination of As<sup>III</sup>/As<sup>V</sup> ratio in alluvial sediments of the Bengal Basin using X-ray absorption near-edge structure. *Chemistry Letters*, **35**, 866–867.
- Itai, T., Masuda, H., Seddique, A. A., Mitamura, M., Maruoka, T., Li, X., Kusakabe, M., Dipak, B. K., Farooqi, A., Yamanaka, T., Nakaya, S., Matsuda, J. and Ahmed, K. M. (2008) Hydrological and geochemical constraints on the mechanism of formation of arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Bangladesh. *Applied Geochemistry*, **23**, 3155–3176.
- Itai, T., Takahashi, Y., Seddique, A. A., Maruoka, T. and Mitamura, M. (2010) Variations in the redox state of As and Fe measured by X-ray absorption spectroscopy in aquifers of Bangladesh and their effect on As adsorption. *Applied Geochemistry*, **25**, 34–47.
- Jain, A., Raven, K. P. and Loeppert, R. H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science & Technology*, **33**, 1179–1184.
- Jain, A. and Loeppert, R. H. (2000) Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality*, **29**, 1422–1430.
- Jones, C. A., Langner, H. W., Anderson, K., McDermott, T. R. and Inskeep, W. P. (2000) Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. *Soil Science Society of America Journal*, **64**, 600–608.
- Jönsson, J. and Sherman, D. M. (2008) Sorption of As (III) and As (V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology*, **255**, 173–181.
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C. and Hemond, H. F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, **35**, 2778–2784.

- Kim, M. J., Nriagu, J. and Haack, S. (2000) Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science & Technology*, **34**, 3094–3100.
- Klump, S., Kipfer, R., Cirpka, O. A., Harvey, C. F., Brennwald, M. S., Ashfaq, K. N., Badruzzaman, A. B. M., Hug, S. J. and Imboden, D. M. (2006) Groundwater dynamics and arsenic mobilization in Bangladesh assessed using noble gases and tritium. *Environmental Science & Technology*, **40**, 243–250.
- Kocar, B. D., Herbel, M. J., Tufano, K. J. and Fendorf, S. (2006) Contrasting effects of dissimilatory iron (III) and arsenic (V) reduction on arsenic retention and transport. *Environmental Science & Technology*, **40**, 6715–6721.
- Kostka, J. E. and Luther III, G. W. (1994) Partitioning and speciation of solid phase Fe in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 1701–1710.
- Lin, H. T., Wang, M. C. and Li, G. C. (2004) Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere*, **56**, 1105–1112.
- Lowers, H. A., Breit, G. N., Foster, A. L., Whitney, J., Yount, J., Uddin, N. and Muneem, A. (2007) Arsenic incorporation into authigenic pyrite, bengal basin sediment, Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 2699–2717.
- Mallick, S. and Rajagopal, N. R. (1996) Groundwater development in the arsenic-affected alluvial belt of West Bengal - Some questions. *Current Science*, **70**, 956–958.
- Manceau, A. (1995) The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe (O, OH)<sub>6</sub> edge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3647–3653.
- Mandal, B. K., Chowdhury, T. R., Samanta, G., Basu, G. K., Chowdhury, P. P., Chanda, C. R., Lodh, D., Karan, N. K., Dhar, R. K., Tamili, D. K., Das, D., Saha, K. C. and Chakraborti, D. (1996) Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India - The biggest arsenic calamity in the world. *Current Scienc*, **70**, 976–986.
- Manning, B. A. and Goldberg, S. (1997) Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, **31**, 2005–2011.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E. and Goldberg, S. (1998) Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology*, **32**, 2383–2388.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B. and Suarez, D. L. (2002) Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, **36**, 976–981.
- 益田晴恵 (2000) 地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染拡大機構. 日本地下水学会誌, **42**, 215–313.
- Marini, L. and Accornero, M. (2007) Prediction of the thermodynamic properties of metal-arsenate and metal-arsenite aqueous complexes to high temperatures and pressures and some geological consequences. *Environmental Geology*, **52**, 1343–1363.
- Martin, J. M. and Meybeck, M. (1979) Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, **7**, 173–206.
- Mazumder, G. D. N., Haque, R., Ghosh, N., De, B. K., Santra, A., Chakraborti, D. and Smith, A. H. (1998) Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India. *International Journal of Epidemiology*, **27**, 871–877.
- McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiulla, S. and Thirlwall, M. F. (2001) Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research*, **37**, 109–117.
- McArthur, J. M., Banerjee, D. M., Hudson-Edwards, K. A., Mishra, R., Purohit, R., Ravenscroft, P., Cronin, A., Howarth, R. J., Chatterjee, A., Talukder, T., Lowry, D., Houghton, S. and Chadha, D. K. (2004) Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Applied Geochemistry*, **19**, 1255–1293.
- McCleskey, R. B., Nordstorm, D. K. and Maest, A. S. (2004) Preservation of water samples for arsenic (III/IV) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry*, **19**, 995–1009.
- McKeague, J. A. and Day, J. H. (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, **46**, 13–22.
- Meharg, A. A., Scrimgeour, C., Hossain, S. A., Fuller, K., Cruickshank, K., Williams, P. N. and Kinniburgh, D. G. (2006) Codeposition of organic carbon and arsenic in Bengal Delta aquifers. *Environmental Science & Technology*, **40**, 4928–4935.
- Meng, X. G., Korfiatis, G. P., Bang, S. B. and Bang, K. W. (2002) Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, **133**, 103–111.
- Métral, J., Charlet, L., Bureau, S., Mallik, S. B., Chakraborty, S., Ahmed, K. M., Rahman, M. W., Cheng, Z. Q. and van Geen, A. (2008) Comparison of dissolved and particulate arsenic distributions in shallow aquifers of Chakdaha, India, and Araihasar, Bangladesh. *Geochemical Transactions*, **8**, 1.
- Mitamura, M., Masuda, H., Itai, T., Minowa, T., Maruoka, T., Ahmed, K. M., Seddique, A. A. Dipak, B. K., Nakaya, S., Li, X. D., Uesugi, K. and Kusakabe, M. (2008) Aquifer structure of arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Narayanganj, Bangladesh. *Journal of Geology*, **116**, 288–302.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y. and Uruga, T. (2006) Observation of chemical reactions at the solid-water interface by quick XAFS combined with a column reactor. *Analytical Chemistry*, **78**, 7040–7043.
- Mohan, D. and Pittman, Jr., C. U. (2007) Arsenic removal

- from water/wastewater using adsorbents -A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1–53.
- Moore, J. N., Ficklin, W. H. and Johns, C. (1988) Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science & Technology*, **22**, 432–437.
- Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Waychunas, G. A. and Logan, T. J. (1998) Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 3285–3300.
- Nath, B., Stüben, D., Mallik, S. B., Chatterjee, D. and Charlet, L. (2008a) Mobility of arsenic in West Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part I: Comparative hydrochemical and hydrogeological characteristics. *Applied Geochemistry*, **23**, 977–995.
- Nath, B., Berner, Z., Chatterjee, D., Mallik, S. B. and Stüben, D. (2008b) Mobility of arsenic in West Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part II: Comparative geochemical profile and leaching study. *Applied Geochemistry*, **23**, 996–1011.
- Nath, B., Jean, J. S., Lee, M. K., Yang, H. J. and Liu, C. C. (2008c) Geochemistry of high arsenic groundwater in Chia-Nan plain, Southwestern Taiwan: Possible sources and reactive transport of arsenic. *Journal of Contaminant Hydrology*, **99**, 85–96.
- Neuberger, C. S. and Helz, G. R. (2005) Arsenic (III) carbonate complexing. *Applied Geochemistry*, **20**, 1218–1225.
- Neumann, R. B., Ashfaq, K. N., Badruzzaman, A. B. M., Ali, M. A., Shoemaker, J. K. and Harvey, C. F. (2010) Anthropogenic influences on groundwater arsenic concentrations in Bangladesh. *Nature Geoscience*, **3**, 46–52.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P. and Rahman, M. (1998) Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, **395**, 338–338.
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G. and Ahmed, K. M. (2000) Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, **15**, 403–413.
- O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Root, R. and Rivera, N. (2004) The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101**, 13703–13708.
- O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Meug, X. G. and Benning, L. (2005) *Advances in Arsenic Research: Integration of Experimental and Observational Studies and Implications for Mitigation (ACS Symposium Series)*, Oxford University Press, USA.
- O'Day, P. (2006) Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, **2**, 77–83.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G. and Brown, G. E. (2005) EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite. *Environmental Science & Technology*, **39**, 9147–9155.
- Oremland, R. S. and Stolz, J. F. (2003) The ecology of arsenic. *Science*, **300**, 939–944.
- Oremland, R. S. and Stolz, J. F. (2005) Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends in Microbiology*, **13**, 45–49.
- Pal, T. and Mukherjee, P. K. (2009) Study of subsurface geology in locating arsenic-free groundwater in Bengal delta, West Bengal, India. *Environmental Geology*, **56**, 1211–1225.
- Pedersen, H. D., Postma, D. and Jakobsen, R. (2006) Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4116–4129.
- Pierce, M. L. and Moore, C. B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, **16**, 1247–1253.
- Polizzotto, M. L., Harvey, C. F., Sutton, S. R. and Fendorf, S. (2005) Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 18819–18823.
- Polizzotto, M. L., Harvey, C. F., Li, G. C., Badruzzaman, B., Ali, A., Newville, M., Sutton, S. and Fendorf, S. (2006) Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments. *Chemical Geology*, **228**, 97–111.
- Polizzotto, M. L., Kocar, B. D., Benner, S. G., Sampson, M. and Fendorf, S. (2008) Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia. *Nature*, **454**, 505–508.
- Polya, D. A., Gault, A. G., Diebe, N., Rosenboom, J. W., Gilligan, E., Fredericks, D., Milton, A. H., Sampson, M., Rowland, H. A. L., Lythgoe, P. R., Jones, J. C., Middleton, C. and Cooke, D. A. (2005) Arsenic hazard in shallow Cambodian groundwater. *Mineralogical Magazine*, **69**, 807–823.
- Radloff, K. A., Cheng, Z. Q., Rahman, M. W., Ahmed, K. M., Mailloux, B. J., Juhl, A. R., Schlosser, P. and van Geen, A. (2007) Mobilization of arsenic during one-year incubations of grey aquifer sands from Araihaazar, Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, **41**, 3639–3645.
- Radu, T., Subacz, J. L., Phillippi, J. M. and Barnett, M. O. (2005) Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility. *Environmental Science & Technology*, **39**, 7875–7882.
- Raiswell, R., Canfield, D. E. and Berner, R. A. (1994) A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chemical Geology*, **111**, 101–110.
- Raven, K. P., Jain, A. and Loeppert, R. H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science*

- & Technology, **32**, 344–349.
- Ravenscroft, P., McArthur, J. M. and Hoque, B. A. (2001) Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic. *Arsenic Exposure and Health Effects IV* Elsevier Science Ltd. Oxford, pp. 53–78.
- Ravenscroft, P., Howarth, R. J. and McArthur, J. M. (2006) Comment on “Limited temporal variability of arsenic concentrations in 20 wells monitored for 3 years in Arai-hazar, Bangladesh”. *Environmental Science & Technology*, **40**, 1716–1717.
- Ravenscroft, P., Brammer, H. and Richards, K. S. (2008) Arsenic pollution: a global synthesis. In: *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*, Blackwell-Wiley.
- Ritter, K., Aiken, G. R., Ranville, J. F., Bauer, M. and Macalady, D. L. (2006) Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter-suspended Fe (III). *Environmental Science & Technology*, **40**, 5380–5387.
- Roberts, L. C., Hug, S. J., Dittmar, J., Voegelin, A., Saha, G. C., Ali, M. A., Borhan, A., Badruzzaman, M. and Kretzschmar, R. (2007) Spatial Distribution and Temporal Variability of Arsenic in Irrigated Rice Fields in Bangladesh. 1. Irrigation Water. *Environmental Science & Technology*, **41**, 5960–5966.
- Roberts, L. C., Hug, S. J., Dittmar, J., Voegelin, A., Kretzschmar, R., Wehrli, B., Cirpka, O. A., Saha, G. C., Ali, M. A. and Badruzzaman, B. M. (2010) Arsenic release from paddy soils during monsoon flooding. *Nature Geoscience*, **3**, 53–59.
- Róman-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, A. and Charlet, L. (2006) Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical Geology*, **233**, 328–336.
- Rosenboom, J. W. (2004) Arsenic in 15 upazilas of Bangladesh: Water supplies, health and behaviours an analysis of available data (Report for the Department of Public Health Engineering (Bangladesh), the Department for International Development (U.K.), and UNICEF.).
- Rowland, H. A. L., Gault, A. G., Charnock, J. M. and Polya, D. A. (2005) Preservation and XANES determination of the oxidation state of solid-phase arsenic in shallow sedimentary aquifers in Bengal and Cambodia. *Mineralogical Magazine*, **69**, 825–839.
- Rowland, H. A. L., Polya, D. A., Lloyd, J. R. and Pancost, R. D. (2006) Characterization of organic matter in a shallow, reducing, arsenic-rich aquifer, West Bengal. *Organic Geochemistry*, **37**, 1101–1114.
- Rowland, H. A. L., Pederick, R. L., Polya, D. A., Pancost, R. D., van Dongen, B. E., Gault, A. G., Vaughan, D. J., Bryant, C., Anderson, B. and Lloyd, J. R. (2007) The control of organic matter on microbially mediated iron reduction and arsenic release in shallow alluvial aquifers, Cambodia. *Geobiology*, **5**, 281–292.
- Rowland, H. A. J., Gault, A. G., Lythgoe, P. and Polya, D. A. (2008) Geochemistry of aquifer sediments and arsenic-rich groundwaters from Kandal Province, Cambodia. *Applied Geochemistry*, **23**, 3029–3046.
- Rudnick, R. and Gao, S. (2003) Composition of the continental crust. In: *Treatise on Geochemistry*, vol. 3 (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- Ryu, J. F., Gao, S., Dahlgren, R. A. and Zierenberg, R. A. (2002) Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 2981–2994.
- Samanta, G. and Clifford, D. A. (2005) Preservation of inorganic arsenic species in groundwater. *Environmental Science & Technology*, **39**, 8877–8882.
- Savarimuthu, X., Hira-Smith, M. M., Yuan, Y., von Ehrenstein, O. S., Das, S., Ghosh, N., Mazumder, D. N. G. and Smith, A. H. (2006) Seasonal variation of arsenic concentrations in tubewells in West Bengal, India. *Journal of Health Population and Nutrition*, **24**, 277–281.
- Seddique, A. A., Masuda, H., Mitamura, M., Shinoda, K., Yamanaka, T., Itai, T., Maruoka, T., Uesugi, K., Ahmed, K. M. and Biswas, D. K. (2008) Arsenic release from biotite into a Holocene groundwater aquifer in Bangladesh. *Applied Geochemistry*, **23**, 2236–2248.
- Sengupta, M. K., Ahamed, S., Hossia, M. A., Rahman, M., Lodh, D., Das, B., Dey, B., Paul, B., Rey, P. K. and Chakraborti, D. (2004) Increasing time trends in hand tubewells and arsenic contamination in affected areas of West Bengal, India. In: *Proceedings of the 5th International conference on Arsenic: Developing Country Perspectives on Health, Water and Environmental Issues*, pp. 15–17.
- Sengupta, M. K., Mukherjee, A., Ahamed, S., Hossain, M. A., Das, B., Nayak, B., Chakraborti, D. and Goswami, A. B. (2006) Comment on “Limited temporal variability of arsenic concentrations in 20 wells monitored for 3 years in Arai-hazar, Bangladesh”. *Environmental Science & Technology*, **40**, 1714–1715.
- 島田允堯 (2003) ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点. 資源地質, **53**, 161–172.
- Sherman, D. M. and Randall, S. R. (2003) Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr) oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4223–4230.
- Shrestha, R. R., Shrestha, M. P., Upadhyay, N. P., Pradhan, R., Khadka, R., Maskey, A., Maharjan, M., Tuladhar, S., Dahal, B. M. and Shrestha, K. (2003) Groundwater arsenic contamination, its health impact and mitigation program in Nepal. *Journal of Environmental Science and Health A*, **38**, 185–200.
- Simeoni, M. A., Batts, B. D. and McRae, C. (2003) Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite. *Applied Geochemistry*, **18**, 1507–1515.

- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**, 517–568.
- Smedley, P. L., Zhang, M., Zhang, G. and Luo, Z. (2003) Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry*, **18**, 1453–1477.
- Smith, A. H., Lingas, E. O. and Rahman, M. (2000) Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, **78**, 1093–1103.
- Só, H. U., Postma, D., Jakobsen, R. and Larsen, F. (2008) Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5871–5884.
- Stachowicz, M., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W. H. (2008) Multi-competitive interaction of As (III) and As (V) oxyanions with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **320**, 400–414.
- Stollenwerk, K. G. (2002) Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence* (eds. A. H. Welch and K. G. Stollenwerk), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, pp. 67–100.
- Stollenwerk, K. G., Breit, G. N., Welch, A. H., Yount, J. C., Whitney, J. W., Foster, A. L., Uddin, M. N., Majumder, R. K. and Ahmed, N. (2007) Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Science of the Total Environment*, **379**, 133–150.
- Stolz, J. F. and Oremland, R. S. (1999) Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiol. Review*, **23**, 615–627.
- Stummeyer, J., Marchig, V. and Knabe, W. (2002) The composition of suspended matter from Ganges-Brahmaputra sediment dispersal system during low sediment transport season. *Chemical Geology*, **185**, 125–147.
- Stute, M., Zheng, Y., Schlosser, P., Horneman, A., Dhar, R. K., Datta, S., Hoque, M. A., Seddique, A. A., Shamsudduha, M., Ahmed, K. M. and van Geen, A. (2007) Hydrological control of As concentrations in Bangladesh groundwater. *Water Resources Research*, **43**, W09417.
- Sun, X. H. and Doner, H. E. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, **163**, 278–287.
- Sverjensky, D. A. and Fukushi, K. (2006) A predictive model (ETLM) for As (III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3778–3802.
- Swartz, C. H., Blute, N. K., Badruzzman, B., Ali, A., Brabander, D., Jay, J., Besancon, J., Islam, S., Hemond, H. F. and Harvey, C. F. (2004) Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 4539–4557.
- Swedlund, P. J. and Webster, J. G. (1999) Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research*, **33**, 2413–2422.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Review of Geophysics*, **33**, 241–265.
- Tessier, A., Cambell, P. G. C. and Blsson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844–851.
- Thomas, R. P., Ure, A. M., Davison, C. M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and Lopez-Sanches, J. F. (1994) Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, **286**, 423–429.
- Tossell, J. A. (1997) Theoretical studies on arsenic oxide and hydroxide species in minerals and in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1613–1623.
- Tossell, J. A. and Zimmermann, M. D. (2008) Calculation of the structures, stabilities, and vibrational spectra of arsenites, thioarsenites and thioarsenates in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5232–5242.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D. and Manceau, A. (2002) Arsenic (III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate. *Environmental Science & Technology*, **36**, 493–500.
- Tufano, K. J. and Fendorf, S. (2008) Confounding impacts of iron reduction on arsenic retention. *Environmental Science & Technology*, **42**, 4777–4783.
- Tufano, K. J., Reyes, C., Saltikov, C. W. and Fendorf, S. (2008) Reductive processes controlling arsenic retention: revealing the relative importance of iron and arsenic reduction. *Environmental Science & Technology*, **42**, 8283–8289.
- van Dongen, B. E., Rowland, H. A. L., Gault, A. G., Polya, D. A., Bryant, C. and Pancost, R. D. (2008) Hopane, sterane and n-alkane distributions in shallow sediments hosting high arsenic groundwaters in Cambodia. *Applied Geochemistry*, **23**, 3047–3058.
- van Geen, A., Ahsan, H., Horneman, A. H., Dhar, R. K., Zheng, Y., Hussain, I., Ahmed, K. M., Gelman, A., Stute, M., Simpson, H. J., Wallace, S., Small, C., Parvez, F., Slavkovich, V., LoIacono, N. J., Becker, M., Cheng, Z., Momotaj, H., Shahnewaz, M., Seddique, A. A. and Graziano, J. H. (2002) Promotion of well-switching to mitigate the current arsenic crisis in Bangladesh. *Bulletin of World Health Organization*, **80**, 732–737.
- van Geen, A., Zheng, Y., Versteeg, R., Stute, M., Horneman, A., Dhar, R., Steckler, M., Gelman, A., Small, C., Ahsan, H., Graziano, J. H., Hussain, I. and Ahmed, K. M. (2003a) Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25 km<sup>2</sup> area of Bangladesh. *Water Resources Research*, **39**, 1140.
- van Geen, A., Ahmed, K. M., Seddique, A. A. and Shamsudduha, M. (2003b) Community wells to mitigate the current arsenic crisis in Bangladesh. *Bulletin of*

- World Health Organization*, **82**, 632–638
- van Geen, A., Rose, J., Thoraj, S., Garnier, J. M., Zheng, Y. and Bottero, J. Y. (2004) Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: Evidence from sediment incubations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 3475–3486.
- van Geen, A., Cheng, Z., Seddique, A. A., Hoque, A., Gelman, A., Graziano, J. H., Ahsan, H., Parvez, F. and Ahmed, K. M. (2005) Reliability of a commercial kit to test groundwater for arsenic in Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, **39**, 299–303.
- van Geen, A., Zheng, Y., Cheng, Z., Aziz, Z., Horneman, A., Dhar, R. K., Mailloux, B., Stute, M., Weinman, B., Goodbred, S., Seddique, A. A., Hope, M. A. and Ahmed, K. M. (2006) A transect of groundwater and sediment properties in Arai-hazar, Bangladesh: Further evidence of decoupling between As and Fe mobilization. *Chemical Geology*, **228**, 85–96.
- van Geen, A., Zheng, Y., Goodbred, S., Horneman, A., Aziz, Z., Cheng, Z., Stute, M., Mailloux, B., Weinman, B., Hoque, M. A., Seddique, A. A., Hossain, M. S., Chowdhury, S. H. and Ahmed, K. M. (2008) Flushing history as a hydrogeological control on the regional distribution of arsenic in shallow groundwater of the Bengal Basin. *Environmental Science & Technology*, **42**, 2283–2288.
- van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C. and Cappuyns, V. (2003) Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution*, **122**, 323–342.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C. and Davis, J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2251–2269.
- Welch, A. H. and Stollenwerk, K. G. (2002), *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA.
- Wilkie, J. A. and Hering, J. G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid and Surfaces A*, **107**, 97–110.
- Winkel, L., Berg, M., Amini, M., Hug, S. J. and Johnson, C. A. (2008) Predicting groundwater arsenic contamination in Southeast Asia from surface parameters. *Nature Geoscience*, **1**, 536–542.
- Wolfe-Simon, F., Blum, J. S., Kulp, T. R., Gordon, G. W., Hoeft, S. E., Pett-Ridge, J., Stolz, J. F., Webb, S. M., Weber, P. K., Davies, P. C. W., Anbar, A. D. and Oremland, R. S. (2010) A bacterium that can grow by using arsenic instead of phosphorus. *Science*, doi, 10.1126/science.1197258.
- Yokoyama, Y., Mitsunobu, S., Tanaka, K., Itai, T. and Takahashi, Y. (2009) A study on the coprecipitation of arsenite and arsenate into calcite coupled with the determination of oxidation states of arsenic both in calcite and water. *Chemistry Letters*, **38**, 910–911.
- 吉村尚久・赤井純治 (2003) 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—。地球科学, **57**, 137–154.
- Yu, W. H., Harvey, C. M. and Harvey, C. F. (2003) Arsenic in groundwater in Bangladesh: A geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential remedies. *Water Resources Research*, **39**, 1146–1163.
- Zheng, Y., Stute, M., van Geen, A., Gavrieli, I., Dhar, R., Simpson, H. J., Schlosser, P. and Ahmed, K. M. (2004) Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater. *Applied Geochemistry*, **19**, 201–214.
- Zheng, Y., van Geen, A., Stute, M., Dhar, R., Mo, Z., Cheng, Z., Horneman, A., Gavrieli, I., Simpson, H. J., Versteeg, R., Steckler, M., Grazioli-Venier, A., Goodbred, S., Shahnewaz, M., Shamsudduha, M., Hoque, M. A. and Ahmed, K. M. (2005) Geochemical and hydrogeological contrasts between shallow and deeper aquifers in two villages of Arai-hazar, Bangladesh: Implications for deeper aquifers as drinking water sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5203–5218.
- Zobrist, J., Dowdle, P. R., Davis, J. A. and Oremland, R. S. (2000) Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environmental Science & Technology*, **34**, 4747–4753.

**A review of the field and experimental studies aimed to  
clarify the formation mechanism of naturally occurring  
As contaminated groundwater in Bengal Basin**  
—— **Current understanding and future issues** ——

Takaaki ITAI\*

\* Center for Marine Environmental Studies, Ehime University  
2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 780-8577, Japan

Since 1980s, elevated concentrations of As in groundwater across southern Asia have been a serious problem for over 100 million villagers relying on inexpensive shallow tubewells. The level of exposure has caused widespread illness including various cancers. Despite the magnitude of the health threat and a decade of research by numerous teams, many of the most basic factors and processes controlling arsenic within deltaic and floodplain aquifer systems remain unresolved. Particular scientific issues are, (i) ultimate source of As, (ii) physico-chemical factors controlling spatial/temporal variations of As, (iii) impact of anthropogenic activities, and so on. The aim of this review is to make clear the controversial issues in this field, and to suggest what issues are needed to clarify in near future. This review is classified into 4 chapters. Geochemical characteristics of As contaminated groundwater in Bengal Basin are firstly overviewed. In the second chapter, experimental studies related to the low temperature geochemistry of As are summarized, e.g., molecular structure analysis, speciation, and water-rock interaction. In the third chapter, previously proposed hypotheses for mechanism of groundwater As contamination are outlined. Considering the background studies, current controversial issues and future prospect are proposed in the final chapter.

**Key words:** arsenic, geochemistry, groundwater, speciation, Bengal Basin