

## X線吸収微細構造法を用いたヒ素及びアンチモンの水-土壌系での分配挙動に関する研究

高橋嘉夫<sup>1</sup>, 板井啓明<sup>1</sup>, 光延聖<sup>1</sup>, 谷水雅治<sup>2</sup>

<sup>1</sup>広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻, <sup>2</sup>独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所

### Distribution behaviors of arsenic and antimony in soil-water systems using X-ray absorption fine structure spectroscopy

Yoshio Takahashi<sup>1</sup>, Takaaki Itai<sup>1</sup>, Satoshi Mitsunobu<sup>1</sup> and Masaharu Tanimizu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University,

<sup>2</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

#### はじめに

ヒ素 (As) は、地球表層の岩石、堆積物、土壌などに数 ppm 程度の濃度で含まれている [1,2]。主要な酸化数である As(III) 及び As(V) は、地球表層でいずれもオキソ酸となり、水中で主に陰イオンを形成する。そのため、特に pH が中性の領域では沈殿形成や鉱物表面などへの吸着を受けにくく、ヒ素は比較的水に溶け易い元素である [1,2]。一方でヒ素は人体に有毒な元素であり、そのため古くから環境化学的に多くの研究がなされてきた。特に 1990 年代後半以降は、インド西ベンガル州やバングラデシュなどの西ベンガル地方におけるヒ素を高濃度に含む地下水の存在に関する報告が相次ぎ、ここ数年は地下水中のヒ素に関する論文が毎年 100 編以上報告されるに及んでいる。

地下水中にヒ素が高濃度に存在する原因の解明のために、水と鉱物の界面で起きる吸着-脱着反応、有機物や微生物との相互作用、水文学的な検討などが詳細になされている。このような研究の中で、放射光を利用した X 線吸収微細構造 (XAFS) は、固液界面に存在する微量元素の化学状態を調べることができる殆ど唯一の手法として広く応用されてきた [3]。その理由として、(i) 蛍光法を利用した場合の高い感度、(ii) 共存元素が存在しても影響を受けにくい高い元素選択性、(iii) 水共存下でも適用でき採取した堆積物や土壌の前処理が不要で、試料を採取したそのままの状態で行うことができること、などが挙げられる。

このような中で、我々のグループでもヒ素と土壌粒子や堆積物との相互作用に関して、XAFS 法を利用したユニークな研究を進めると共に、ヒ素と同族のアンチモンに関する研究も進めてきており、それらのいくつかを本稿で紹介させて頂きたい [4-11]。またこれらの紹介を通じて、日本では必ずしも認知されていない点として、ここで述べるような水圏環境化学の研究を進める上で XAFS 法がいかに重要な位置を占めているかも感じ取って頂ければ幸いである。

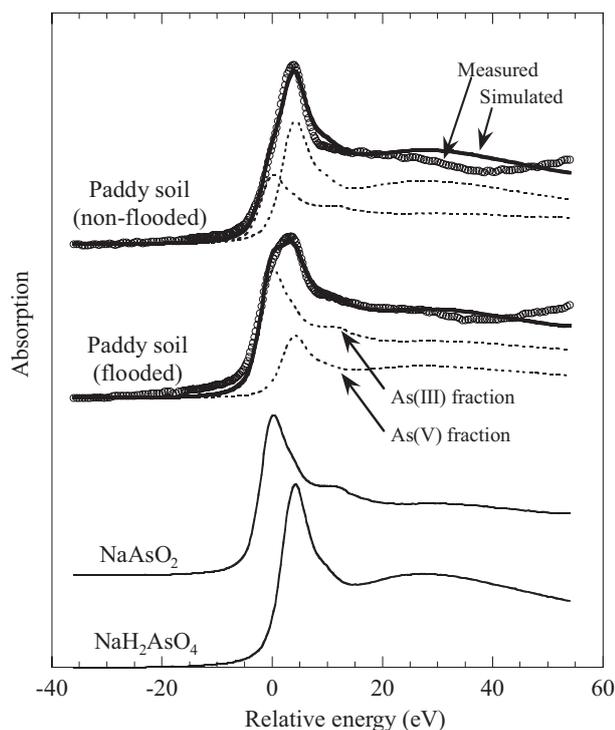
#### 1. 水田土壌中のヒ素の挙動：湛水状態と非湛水状態の変動の影響

既に述べたようにインド東部・バングラデシュでは、近年高濃度のヒ素が地下水に含まれていることが判明し、ヒ素中毒の危機に瀕している人々の数は数千万人にもものぼるといわれている。この高濃度のヒ素は地下水中で自然に

発生したもので、人為的に放出されたものではない。そのため、その生成メカニズムの解明は、世界の他の地域でも生じると考えられる高濃度のヒ素の溶出現象を把握する上で、極めて重要である。これまでヒ素の生成メカニズムとして、固相中でヒ素を保持している Fe(III) 水酸化物が還元的な地下水中で還元・溶出する際にヒ素も溶出したことが考えられている。一方、水田は西ベンガル地方での主要な土地利用形態であり、稲や人体への移行も考えると、水田土壌中のヒ素の挙動解明は非常に重要である。特に水田には、土壌が還元的な状態となる湛水 (flooded) 期と酸化的な非湛水 (non-flooded) 期があり、上記のヒ素の溶出メカニズムを考慮すると、酸化還元電位 (Eh) が周期的に変化する水田土壌でのヒ素の挙動は、環境化学的に重要な研究対象である。しかし、水田での酸化還元環境の変動に伴うヒ素の溶出挙動に関しては、これまで十分な研究がなされてこなかった。そこでこの研究では、農業環境技術研究所 (つくば市) の実験圃場 (水田) を利用させて頂き、定期的な土壌水・地下水の採取と Eh 条件の変動から、水田土壌中でのヒ素の溶出挙動を明らかにした [4]。

土壌試料・水試料は、深度別採取が可能な農業環境技術研究所構内の水田圃場より 3 ヶ月ごとに採取した。土壌水・地下水中のヒ素 (As)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn) の濃度は ICP 質量分析計 (ICP-MS) 及び ICP 発光分析計で測定した。湛水期・非湛水期の土壌試料 (表層) 中の Fe, Mn, As の存在状態 (価数) を調べるために、PF BL-12C で X 線吸収端構造 (XANES) スペクトルを 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法で測定した。また土壌中の As のホスト相 (As を含んでいる土壌相) の特定は、化学形態の異なる成分 (例: 水酸化鉄への吸着種、有機物相やケイ酸塩鉱物に含まれる化学種など) を特定の試薬で溶かし出して分析する選択的溶出実験により行った。この目的のためには、As 濃度が高ければ広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 法が有効であるが、水田土壌中の As 濃度は低く (10 ppm 前後)、良質な EXAFS スペクトルを得ることが困難であった (cf. EXAFS 分析の例は 3. にある)。

また圃場での実験をシミュレートするために、室内でのインキュベーション実験を行った [4, 5]。同圃場の土壌試料を水分飽和度・pH・温度を変化させて、As および各元素の液相への溶出を特に酸化還元状態の変動の影響に注



**Figure 1** Arsenic K-edge XANES spectra of soil recovered under flooded and non-flooded conditions with those of  $\text{NaAs(III)O}_2$  and  $\text{NaH}_2\text{As(V)O}_4$  as reference materials.

目して調べた。その際、固液両相での  $\text{As(III)/As(V)}$  比を XAFS 法および高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 接続 ICP-MS 法で決定した。

土壌水・地下水中には Fe, Mn, As を含む多くの元素で、酸化的非湛水期に比べ還元状態が発達する湛水期の方が高い濃度を示した。これは室内実験でも同様であった。選択的溶出実験から、湛水期・非湛水期ともに As は  $\text{Fe(III)}$  水酸化物相に最も多く濃集していることが分かった。これらのことは、As の溶出が  $\text{Fe(III)}$  水酸化物相の還元的溶解に依存するというこれまでの知見と整合的である。しかし、As の溶出が  $\text{Fe(III)}$  水酸化物の溶出だけに依存するならば、土壌水・地下水中の  $\text{Fe/As}$  比は湛水期・非湛水期にかかわらず一定になると予想されるが、 $\text{Fe/As}$  比は非湛水期 (1-4 月) より湛水期 (6-8 月) で大きくなっており、As の溶出は Fe の溶出のみでは説明しきれないことが示唆された。湛水期および非湛水期に採取された土壌試料について XAFS 法を適用し、As K-edge XANES から As のヒ素の 3 価/5 価比 (=As(III)/As(V) 比) を決定した (Fig. 1)。その結果、非湛水期 (4 月) に比べて湛水期 (8 月) で土壌中の As(III) の割合が 30% から 70% に増大していることが分かった。室内実験では、固液両相での  $\text{As(III)/As(V)}$  比を測定し、水-土壌間の分配係数を As(III) と As(V) で独立に求めた。その結果、圃場実験での pH および Eh 条件では、As(V) よりも As(III) の方が水に溶解し易いことが分かった。

これらのことから、少なくとも今回調べた Eh-pH 条件の変動範囲での As の溶出には、還元的環境での  $\text{Fe(III)}$  水酸化物の還元的溶解と共に、As 自身のヒ酸 (5 価) から

亜ヒ酸 (3 価) への還元による溶解性の増加も重要な役割を果たしていることが、実際の水田圃場実験から示された。また、このように、室内でコントロールされた実験に加えて、天然環境から得られた試料について直接微量元素の化学種に関する情報が得られるのが XAFS 法の大きな特徴である。

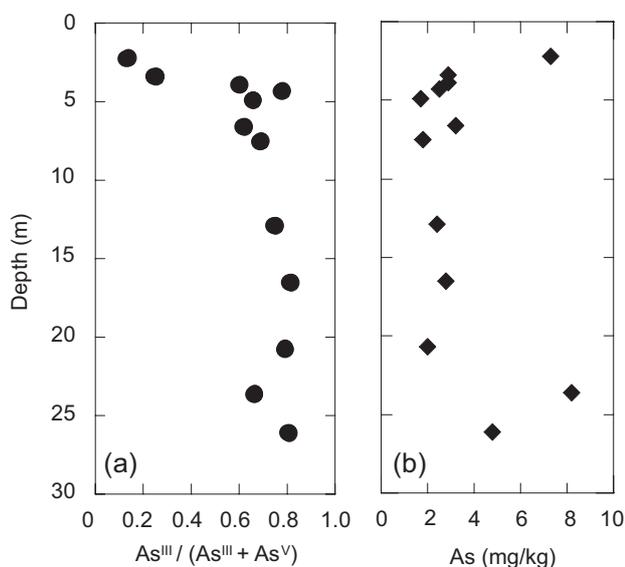
## 2. バングラデシュにおけるヒ素汚染地下水の形成機構に関する研究

以上のような水田を対象とした研究に続き、我々はバングラデシュでの地層中のヒ素の溶出機構を明らかにするために、XAFS 法を用いた研究を進めている。ヒ素汚染地下水による健康被害が著しいこの地域では、ヒ素汚染の被害緩和のために汚染機構の解明が急務であるが、帯水層中でのヒ素の化学的挙動は複雑であり、その理解は十分でない。

1. で述べたように、地下水中のヒ素濃度は還元的な地下水で高いことから、高濃度ヒ素の生成には、鉄水酸化物の還元的溶解に伴う地下水へのヒ素の放出と、ヒ素自身がヒ酸から溶解性の高い亜ヒ酸に還元されることの両方が寄与していると考えられる。そこでこの研究でも、バングラデシュの堆積物中のヒ素、鉄の価数を XANES 法により測定し、価数の深度分布をもとにヒ素溶出に関わる化学反応の考察を試みた [6]。

2. で用いたバングラデシュの堆積物試料 (深度 100 m のボーリングコア試料) は、大阪市立大学の益田晴恵教授が中心になって行われた調査で得られたものである。その調査では、Bangladesh 中東部 Sonargaon 地域内の約 4 km×4 km の範囲の地下水の水質調査に基づく溶存 As 濃度の空間分布を基にして、ボーリングコア試料の掘削地点が選定されている。採取したコア試料は、現場で酸素不透過性のフィルムに入れて冷暗所に保管し、二週間以内に国内に持ち帰り冷凍保存した (-18°C)。XAFS 分析は高エネルギー加速器研究機構の BL-12C で、19 素子半導体検出器を用いた蛍光法で行った。As, Fe ともに XANES (X 線吸収端近傍構造) 領域のスペクトルを測定し、標準試料を用いたパターンフィッティング (Fig. 1 参照) により平均的な価数を決定した。

XANES の結果から求めた As の価数の深度分布を Fig. 2a に示す。堆積物中の As (濃度: Fig. 2b) は、不飽和層 (< 4 m) では 70% 以上がヒ酸であったが、地下水面 (約 4 m) 以下では亜ヒ酸の割合が急増し、10 m 以深では 70% 以上が亜ヒ酸として存在していた。Fe の K 端 XANES の解析 [12] から求めた Fe の価数も As と同様に、不飽和層では  $\text{Fe(III)}$  が支配的であったが、地下水面付近で  $\text{Fe(II)}$  の割合が急増し、深部に向かっても  $\text{Fe(II)}$  が支配的であった。 $\text{Fe(II)}$  は主に珪酸塩中の鉄由来と考えられる。この結果は、ヒ酸や  $\text{Fe(III)}$  水酸化物の還元反応が飽和層と不飽和層の境界付近で起こったことを示している。また、図には示していないが、この地域の取水深度の異なる井戸 (230 本) から得られた地下水中の溶存 As 濃度の深度分布によると、溶存 As 濃度は 15 m 付近から増加し、23 m 付



**Figure 2** Vertical profiles of As(III) ratio to total As species (a) and As concentration (b) in the sediments recovered from a drilling core of Alluvial Sediments in Bengal Basin.

近にピークが現れている。それらの深度においては、堆積物中の As の化学種としては、亜ヒ酸が支配的である。これは亜ヒ酸がヒ酸より溶解しやすいという 1. で述べた結果と調和的である。しかし、ヒ酸や Fe(III) 水酸化物の還元は深度 4 m 付近の浅い部分で著しいのに対し、地下水中のヒ素濃度の増加は深度 15 ~ 40 m 付近で顕著である。このことは、バングラデシュの堆積物中で Fe や As の溶解性が高まると考えられる還元反応が生じている深度は、実際に As が高濃度に存在する深度に比べて浅いことを示しており、高濃度の As が地下水中に存在する上で、As(III) の存在は必要条件ではあるが、それだけでは高濃度のヒ素の存在が説明できないことを意味している。そのひとつの原因として、XANES には現れないヒ素の担体の変化が、ヒ素の溶存濃度の深度分布を決定していることが示唆される。この点について、我々はさらに転換電子収量法を用いた土壌粒子表面の XAFS 分析などから詳細に検討を進めている [7]。

バングラデシュでは、井戸の設置による大量の地下水の揚水が 1990 年代以降行われるようになったことから、ここで述べたような化学平衡を仮定した原因解明の他に、井戸の設置と利用の影響などに関連した原因解明も行われている。またバングラデシュの地下水ヒ素汚染の特徴として、高濃度ヒ素が見出される井戸のすぐそば (m スケールあるいはそれ以下) の井戸ではヒ素濃度が低いなど、空間的に不均質な現象であることも特筆される。このように、高濃度ヒ素の生成要因は極めて複雑であることが予想され、その完全な理解にはさらに多くの研究が必要である。

### 3. アンチモンとヒ素の水 - 土壌系での挙動の比較に関する研究

アンチモン (Sb) は、地殻中の濃度はヒ素の 9 分の 1 程度であるが、難燃助剤、塗料・顔料、触媒などとして工業

的に大量に使用されており、「先進国型」の汚染元素として近年、環境中への放出が問題視されている元素である。一般的に Sb の地球科学的挙動は As と似ていると考えられており、地球表層での Sb の酸化数は As と同様に 3 価と 5 価をとる。また、Sb の環境中での動態および毒性はその酸化数によって大きく異なる。しかし、Sb の環境化学的、地球化学的な知見はヒ素に比べ非常に少なく、化学形態に注目した挙動解明が急務である。そこで、Sb の水 - 土壌系での挙動をより詳細に理解するために、様々な酸化還元状態での Sb の固液両相での存在状態決定に基づき水 - 土壌分配挙動を調べ、その結果を As と比較した [8]。液相及び固相中のスペシエーション法として HPLC-ICP-MS 法と XAFS 法をそれぞれ用いた。これまで、液相中の Sb のスペシエーションのみを行なった研究は多くあるが、固相中の Sb のスペシエーションを行なった研究は少なく、直接的な固相中の状態分析法として XAFS を用いている点がこの研究の特徴である。

天然系の研究として、かつて Sb 鉱山 (主要鉱物: 輝安鉱  $Sb_2S_3$ ) であった市之川鉱山 (愛媛県西条市) の坑口周辺の土壌 - 土壌水系における Sb と As の挙動を考察した。様々な酸化還元状態における Sb と As の挙動を考察するために、土壌、土壌水ともに深度別に採取し、Eh, pH も併せて測定した。XRD 測定、EPMA 測定の結果から土壌中には Sb, As を含有する一次鉱物は観察されず、Sb, As が一次鉱物中から一度溶出したあとの二次的な挙動がこの試料では観察可能である。土壌試料中の Fe, Mn, Sb, As の定量は、ペレットを用いた XRF 法で測定した。土壌水中の Fe, Mn, Sb, As の濃度は ICP-MS を用いて測定し、Sb と As については HPLC-ICP-MS で Sb(III)/Sb(V) 比および As(III)/As(V) 比を測定した。また室内実験系として、1. で示したものと同様のインキュベーション実験を行った。風乾土壌 20 g を様々な水分率  $W_s$  (140-300 vol%) に調製し、 $KSb(OH)_6$  と  $KH_2AsO_4$  溶液を 200 mg/kg となるように添加したのち 7 日間、25°C で放置した。実験期間終了後に Eh と pH を測定し、土壌及び土壌水を採取した。天然試料、室内実験試料ともに、保存中の酸化状態の変化を避けるため、土壌や土壌水はそれぞれ測定直前まで -20°C 及び 4°C で保存した。土壌試料の XAFS 測定については、Sb K 端あるいは  $L_{III}$  端の測定を SPring-8 の BL01B1 ないし PF BL-9A で行い、As, Fe, Mn の K 端の測定を PF の BL-12C で行なった。すべての土壌試料の XAFS は 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法によって測定した。

天然系および室内実験系においてそれぞれ深度、水分量が増すにつれて徐々に還元的環境が形成された。次に土壌中の元素の存在状態を解明するために、天然土壌試料中の Fe, Mn, Sb, As の XANES スペクトルを測定した (Fig. 3)。Fe の XANES スペクトルから Fe は深部 (還元的環境) でも 3 価の Fe(III) 水酸化物として存在していることがわかる (Fig 3a)。対照的に、Mn の XANES スペクトルは深度 6 cm 以降で大きく変化し、土壌中の Mn(IV) は Mn(II) へ還元されたことがわかる (Fig. 3b)。これらの結果

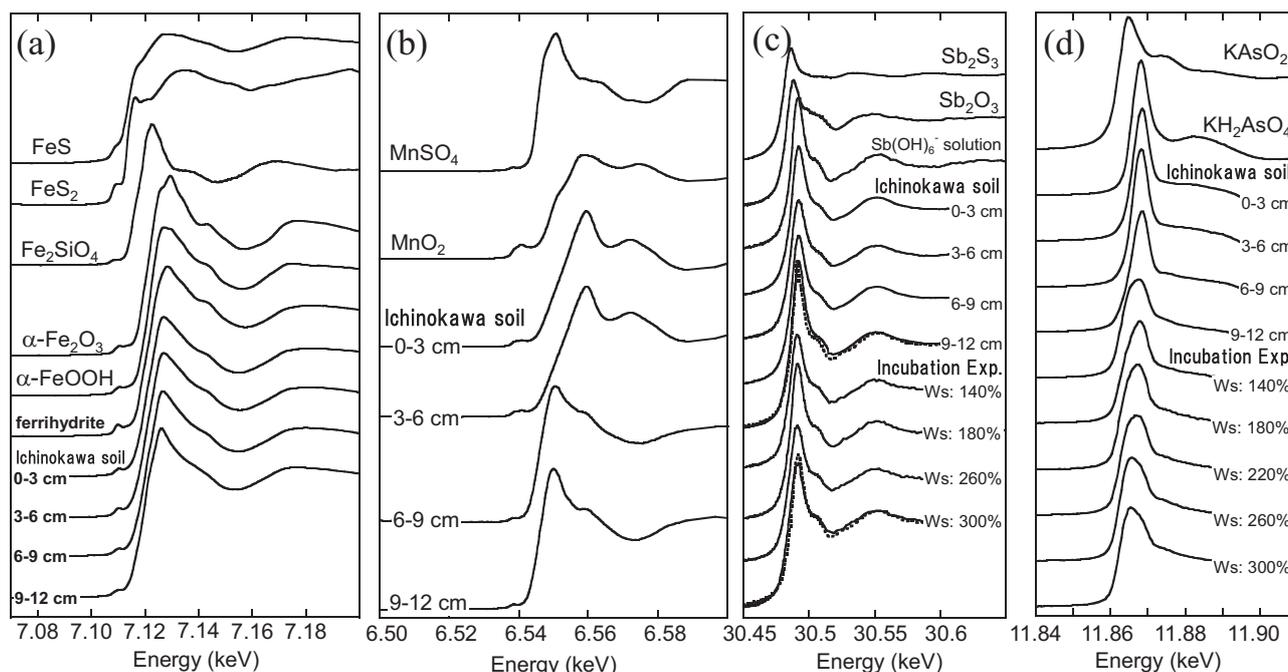


Figure 3 XANES spectra of natural soil samples near Ichinokawa Mine for (a) Fe K-edge, (b) Mn K-edge, (c) Sb K-edge, and (d) As K-edge.

から Fe(III) 水酸化物はすべての深度で微量元素のホスト相になり得ることが分かる。Sb は還元的环境でも酸化体の Sb(V) として存在していたが (Fig. 3c), As は還元的环境が進むにつれて還元され、最下部では亜ヒ酸が支配的な化学種 (亜ヒ酸の割合: 68%) であった (Fig. 3d)。このような傾向は室内実験においても得られ、Sb は環境中において Sb(V) の存在割合が高く、同族元素の As よりも還元されにくいことが示された。EXAFS 解析より、Sb は As と同様に Fe(III) 水酸化物にとりこまれて存在していることが示された (Fig. 4)。これは Fe および Mn の XANES 解析から得られた考察と調和的である。

次に土壤水中の Sb 及び As の存在状態を HPLC-ICP-MS で調べた。As, Fe, Mn は還元的环境になるにつれて液相への溶出量が増加した。また液相中での As の主要な酸化数は還元的环境では As(III) であった。これらの結果は、1. と同様に As の溶出には、As 自身の亜ヒ酸への還元が重要であることを示唆している。このことをより明確にするために、As のホスト相である Fe(III) 水酸化物の結晶性 (表面積と密接に関連) をメスバウアースペクトルの超常磁性成分の解析から検討した [9]。その結果、Fe(III) 水酸化物の結晶性は大きく変化していないことが分かった。このことは、この土壤層では Fe(III) 水酸化物による As の吸着特性は深度によって大きく変化せず、As の還元そのものが As の溶出を支配することを示している。

これに対して、Sb の溶存種は還元的环境でも Sb(V) であり、ホスト相である Fe の溶出量が増加する深部 (還元的环境) ほど、固相側へ分配しやすい傾向が見られた。この原因として、Sb(III) は Sb(V) よりも溶解度が著しく低いことが挙げられる。以上のことから、As と Sb では、5 価と 3 価の溶解性の違いが対照的であり、そのことが還元的

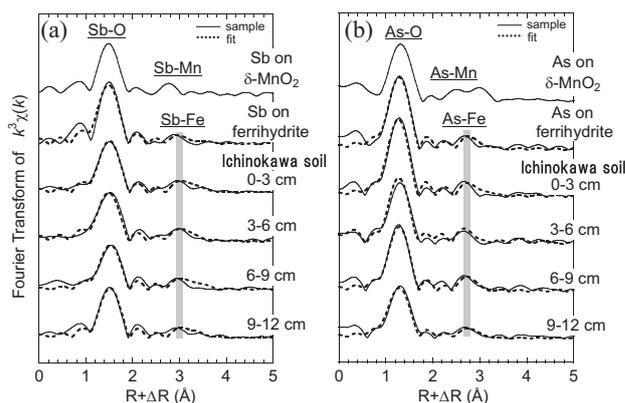


Figure 4 (a) Fourier-transformed EXAFS spectra of Sb in the Ichinokawa soil samples and model compounds (Sb sorbed on ferrihydrite and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). (b) Fourier-transformed EXAFS spectra of As in the Ichinokawa soil samples and model compounds (As sorbed on ferrihydrite and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). Radial distances are not corrected for the phase shift in (a) and (b).

環境での Sb と As の水 - 土壌分配挙動の違いに寄与していると考えられる。

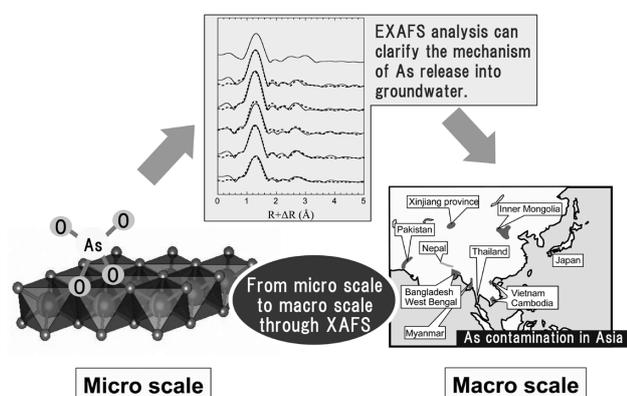
## おわりに

3. で示したアンチモンとヒ素の比較の研究には、ヒ素の環境化学的研究の上での一つの突破口が隠されている。地球化学において物質の起源解明のためには、安定同位体比の変動がしばしば利用される。例えば炭素の同位体比でいえば、<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比が小さければ生物起源、などである。西ベンガル地方のヒ素汚染では、ヒ素の起源が元々どこにあるのかという根本的な問題が実は未解決であり、この解明がヒ素汚染の原因究明にも大きく貢献すると考えられる。一般には、ヒ素はヒマラヤ周辺の硫化物鉱床が起源で、

ガンジス川やブラマプトラ川によって西ベンガル地方にもたらされたと想像されているが、地層中の一次鉱物からヒ素が溶出した可能性も否定できない。このような起源解析にヒ素の同位体比が利用できれば好都合であるが、ヒ素は単核種元素である。一方アンチモンには、 $^{121}\text{Sb}$  と  $^{123}\text{Sb}$  の2つの安定同位体があり、硫化物鉱床では  $^{123}\text{Sb}$  の割合が通常より高くなるのが分かってきている。これらのことから、もし同族である As と Sb の挙動が類似しているのであれば、Sb の同位体比を利用した As の起源解析ができる可能性がある。

詳しくは述べなかったが、3. では、pH が中性付近で Eh が 100 mV 以上の Eh-pH 条件では、Sb と As の水 - 土壌分配挙動がよく一致していることも分かった。また比較的酸化的条件である河川 - 堆積物系でも、やはり Sb と As の分配挙動が類似していることが近年報告されている [13]。従って、Sb 同位体比を用いることで、西ベンガル地方に見られる大規模ヒ素汚染のヒ素の起源に新しい知見を与えられる可能性があり、我々のグループでは Sb 同位体比の研究にも着手している。その際にも、同位体比の変動を理解する上で、各試料における As や Sb の化学種解析は必須であり、XAFS 分析が益々重要になることは言うまでもない。

以上のように、環境中での元素の移行挙動を調べる上で化学種解析は必須であり、特に固相を相手にした場合には、XAFS 法が不可欠な手段となってきている。そのひとつの証拠として、我々のグループの XAFS 利用研究は 2004 年以降に限っても、上記以外のヒ素やアンチモンの研究 [10-11] やその他の有害汚染物質の研究 [14] のみならず、岩石や堆積物中の微量元素の地球化学的研究 [15-17]、固液界面の化学種解析の研究 [18]、エアロゾルの研究 [19]、重元素の同位体交換反応における同位体比の変動と化学種の関係に関する研究 [20]、など極めて多岐に渡っており、汎用性の高い XAFS の特徴がよく現れている。このような多種多様な地球科学・環境科学の研究を進める上でも、安定した光源とその有効利用のためのハード・ソフトを提供して頂ける Photon Factory のような施設の益々の発展を



**Figure 5** Schematic figure of the concept of “molecular geochemistry” through XAFS analysis related to the As contamination problems in Asia.

強く期待する。そして、このような支援を基に、原子・分子レベルの現象の解明から地球で起きているマクロな現象を理解していくという、我々が目指す「分子地球化学」[21]の発展に向けて今後とも努力していきたい (Fig. 5)。

## 参考文献

- [1] Smedley, P.L., Kinniburgh, D. G. A., *Appl. Geochem.* **17**, 517-568 (2002).
- [2] O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Meng, X., Benning, L. G., *Advances in Arsenic Research*, ACS Symp. Ser. 915, Am. Chem. Soc., Washington DC (2005).
- [3] Brown, G. E., Sturchio, N. C., *Rev. Min. Geochem.* **49**, 1-115 (2002).
- [4] Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K. H., Kurishima, K., Kihou, N., and Yuita, K., *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1038-1044 (2004).
- [5] Takahashi, Y., Ohtaku, N., Mitsunobu, S., Yuita, K., Nomura, M., *Anal. Sci.* **19**, 891-896 (2003).
- [6] Itai, T., Masuda, H., Takahashi, Y., Mitamura, M., Kusakabe, M., *Chem. Lett.* **35**, 866-867 (2006).
- [7] Itai, T., Takahashi, Y., Uruga, T., Tanida, H., Iida, A., submitted to *Appl. Geochem.*
- [8] Mitsunobu, S., Harada, T., Takahashi, Y., *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7270-7276 (2006).
- [9] Mitsunobu, S., Sakai, Y., Takahashi, Y., submitted to *Appl. Geochem.*
- [10] Hattori, K., Takahashi, Y., Guillot, S., Johanson, B., *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (2005) 5585-5596.
- [11] Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Sakai, Y., *Chemosphere* **70**, 942-947 (2008).
- [12] Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, G. E., Martin, F., *Am. Mineral.* **86**, 714-730 (2001).
- [13] Manaka, M., Yanase, N., Sato, T., Fukushi, K., *Geochem. J.* **41**, 17-27 (2007).
- [14] Takahashi, Y., Sakakibara, N., Nomura, M., *Anal. Chem.* **76**, 4307-4314 (2004).
- [15] Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M. A., Usui, A., *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 984-1008 (2007).
- [16] Yamashita, Y., Takahashi, Y., Haba, H., Enomoto, S., Shimizu, H., *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3458-3475 (2007).
- [17] Tanaka, K., Takahashi, Y., Shimizu, H., *Chem. Geol.*, in press.
- [18] Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Uruga, T., *Anal. Chem.* **78**, 7040-7043 (2006).
- [19] Takahashi, Y., Kanai, Y., Kamioka, H., Ohta, A., Maruyama, H., Song, Z., Shimizu, H., *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5052-5057 (2006).
- [20] Tanimizu, M., Takahashi, Y., Nomura, M., *Geochem. J.* **41**, 291-295 (2007).

[21] 高橋嘉夫, 化学と工業 **60**, 884 (2007).  
 (原稿受付日: 2007年12月28日)

**著者紹介**

高橋 嘉夫 (Yoshio TAKAHASHI)



広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻准教授  
 最近の研究: 原子・分子レベルの化学反応の解明から地球で起きるマクロな現象を解釈し, 地球化学や環境化学に貢献したい。

E-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp

板井 啓明 (Takaaki ITAI)



広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻  
 博士課程後期 (D2), 日本学術振興会特別研究員 (DC2)  
 最近の研究: バングラデシュおよびアジア各地の地下水ヒ素汚染の発生機構に関心があり, 天然試料中に微量に存在するヒ素および鉄の二次鉱物の状態分析を中心に研究を行っている。

光延 聖 (Satoshi MITSUNOBU)

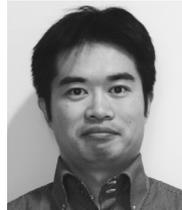


広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻  
 博士課程後期 (D3), 日本学術振興会特別研究員 (DC2)

最近の研究: XAFS法を用いたアンチモン, ヒ素の環境地球化学, 特に酸化還元状態の変化する系での水-土壌分

配反応。

谷水 雅治 (Masaharu TANIMIZU)



(独) 海洋研究開発機構 高知コア研究所 技術研究主任

最近の研究: 天然における重元素の同位体分別の機構について存在化学種形態と関連づけて解析を試みている。