

# Arsenic in shallow aquifers of the lower Mekong delta, Cambodia -Sources, mobilizations and remediation with natural laterites-

(カンボジア、メコン川デルタ地帯における浅帯水層中のヒ素  
-起源、移動、天然ラテライトによる浄化-)

## 学位論文内容の要旨

The presence of elevated arsenic in groundwater of the shallow aquifers of the lower Mekong delta, Cambodia has become a concern of Kandal's 1.1 million people. Recently, the arsenic-contaminated groundwater has been treated with Kanchan arsenic filters introduced by the governmental agency. However, the removal of arsenic was reported to be incomplete due to insufficient oxidation of Fe nails and differences in groundwater composition. Therefore, the needs to utilize an appropriate low-cost material with minerals similar to those bearing arsenic in the aquifer sediments and to model arsenic sorption onto the material for various groundwater chemistries are necessary.

Chapter 1 describes the background and research objectives of this research and the reviews of related literatures. There is no consensus yet on the sources and mobilization of arsenic in shallow aquifers of the lower Mekong delta, Cambodia. U.K. group researchers stated that Fe oxyhydroxides in the sediment which contained a large amount of arsenic could release arsenic into Kandal groundwater via microbially mediated reductive dissolution and microbial reduction of As(V). On the contrary, U.S. group researchers reported that Fe sulfides were the source of arsenic and could mobilize arsenic into groundwater via oxidative breakdown. Therefore, the main arsenic-bearing Fe minerals and arsenic release mechanisms must be defined or confirmed. In accordance with the U.K. research group, several previous investigations showed that laterites contain a considerable amount of Fe oxyhydroxides which can play an important role in adsorption of arsenic. For this reason, natural low-cost laterites which are abundant in Kampong Cham province, Cambodia must be considered as well for the removal of arsenic from Kandal groundwater.

Chapter 2 presents the evidences of sequential extractions and biomarkers for mineralogical sources of arsenic and origins of organic matter in aquifer sediments of the Mekong delta, Cambodia, respectively. The total extracted arsenic in the sediment sequences varied between 2-16 mg/kg and was strongly associated with Fe oxyhydroxides (HFOs). The amorphous and poorly crystalline HFOs (ferrihydrite) contained more arsenic but had less relationship with arsenic than the well crystallized one (goethite). Hence, this suggests that goethites were responsible for elevated As in groundwater. Due to the presence of biomarkers including hopane, hopene, triterpene, and n-alkane, organic matter which limited the condition of arsenic release were sourced from predominantly immature plant and

bacterial at near-surface sediments, except one sample from deep rock mature (petroleum) origin.

In Chapter 3, the release mechanisms of arsenic in aquifer groundwater of the Cambodian lower Mekong delta were postulated between Prek Tameng (PM) and Prek Thom (PT) villages of Kandal province, Cambodia. The Kandal groundwater geochemistry showed no significant seasonal variation. Arsenic in groundwater varied between 33-1450  $\mu\text{g/L}$  exceeding the regulatory limits of WHO (10  $\mu\text{g/L}$ ) and Cambodia (50  $\mu\text{g/L}$ ). PM groundwaters consist of significantly lower As but higher Fe compared with PT groundwaters. Arsenic release in PT village was suggested to be mainly caused by microbially reductive desorption of arsenic from surfaces of Fe oxyhydroxides in deeper reducing aquifer, whereas As release in PM village was suggested to be possibly due to oxidative breakdown of Fe sulfides at the near surface.

Chapter 4 Investigate the applicability of natural laterites in remediation of Kandal arsenic-contaminated groundwater, with a validation using generalized composite approach complexation modeling. The selected laterite at the amount of 12.5 g/L with iron minerals (ferrihydrite, goethite and hematite) could most effectively remove As(V) from solution with concentration of 1.5 mg/L at neutral pH within 40 minutes reaction. The results of surface complexation modeling coupled with the experimental data indicate that most of adsorption behavior of arsenic on the laterite regarding the effects of adsorbent dose, pH and phosphate would be attributed to iron minerals in the laterite. In the same setup with the presence of 2.0 mg/L phosphate there was no significant effect on arsenic removal efficiency. A small family with 6.2 members who consume 19.8 L per day would use only 1 kg laterite to obtain sufficient arsenic-free groundwater during one year.

Chapter 5 concludes that crystallized HFOs (goethite) and amorphous HFOs (ferrihydrite) found in the aquifer arsenic-enriched sediments of the Mekong delta, Cambodia were also present in the laterites, demonstrating that application of laterite in adsorption of arsenic from Kandal groundwaters was appropriate. Microbially reductive desorption of arsenic from the surfaces of HFOs were the major release mechanisms responsible for elevated arsenic in groundwaters. Therefore, complexation and adsorption of arsenic in and on HFOs of laterites were the reasonable processes for arsenic removal. Since Kandal groundwater is dominated by As(III), oxidation of As(III) should be considered prior to removal of arsenic. In order to improve the understanding on how arsenic releases from sediments and adsorbs onto laterites, further studies were proposed regarding the microscopic and spectroscopic evidence of arsenic-bearing minerals and microcosm experiments for evidence of microbes in the sediments.

# 学位論文審査の要旨

主 査	特任教授	米 田 哲 朗
副 査	教 授	五十嵐 敏 文
副 査	教 授	佐 藤 努

## 学 位 論 文 題 名

### Arsenic in shallow aquifers of the lower Mekong delta, Cambodia -Sources, mobilizations and remediation with natural laterites-

(カンボジア、メコン川デルタ地帯における浅帯水層中のヒ素  
-起源、移動、天然ラテライトによる浄化-)

飲料水や灌漑用に使われる地下水中の自然由来のヒ素の存在は、世界的な問題の一つとなっている。カンボジアにおいて、メコン川とバサック川流域のメコン川デルタ地帯にある Kandal 地域では、メコン川上流から運ばれる As を含んだ堆積物が堆積しており、この地域のおよそ 100 万の人々がヒ素中毒の危険にさらされている。本論文は、Kandal 地域の居住者にどのようにして安全な地下水を供するかについて方策を得ることを目的に、現地で利用できる低コスト・ラテライトを利用する処理技術の開発の基礎研究を行ったもので、メコン川デルタ地域の帯水層環境におけるヒ素の起源と移動、さらに天然ラテライトのヒ素吸着挙動を明らかにしている。

第 1 章は、研究地域における地下水中の自然由来のヒ素の問題点を述べるとともに、関連する既往の研究を概説している。多くの研究は、メコン川デルタ地帯におけるヒ素は、地表近くの堆積物を起源とする鉄酸化物に強く結び付いていることを示している。しかし、これら地表に近い堆積物は鉄硫化物と強く結合したヒ素を含むこと、また、地下水中の高いヒ素含有量は、深部の熱的環境で熟成した有機物質の供給とともに深い帯水層からもたらされたものであることなどが示されており、この地域の帯水層環境におけるヒ素の起源と移動について、これまでの研究でも必ずしも明確ではなく、問題が残されている。

第 2 章は、メコン川下流デルタ地帯の Prek Tameng(PT) 村と Prek Thom(PM) 村で行われたボーリングから得られた堆積物の鉱物分析および逐次抽出実験により浅い帯水層中のヒ素の起源を検討している。各堆積物試料の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および TOC がそれぞれ抽出 As 濃度と良い正の相関を示すこと、さらに全体のヒ素抽出量の 70% が HFOs に由来するものであることを示し、地下水とヒ素の起源が鉄オキシ水酸化物 (HFOs) に伴うものであることを明らかにしている。また、とくに結晶質 HFOs の溶解による As と Fe が高い相関を示すことから、この地域のヒ素の主な担体は結晶質

HFOs(針鉄鉱)であり、この鉱物相が流域の地下水のヒ素濃度の上昇の原因となったものと考察している。また、浅帯水層中の生物指標化合物として hopane、hopene、triterpene および n-alkane が存在することを明らかにし、ヒ素の挙動に影響する有機物は、深部岩の石油由来である 1 試料を除き、地表近くの堆積物の未成熟な植物およびバクテリア起源であることを明らかにしている。

第 3 章は、PT 村と PM 村における掘り抜き井戸 (PT:-40~-60m、PM:-28~-40m) から採取された帯水層地下水の化学分析を行い、ヒ素の移動メカニズムを考察している。地下水の分析値はほとんど季節変動が認められない。ヒ素の含有量は、33-1450  $\mu\text{g/L}$  の間の値で PT 村では PM 村よりも高い傾向を示し、いずれも WHO(10  $\mu\text{g/L}$ ) とカンボジア (50  $\mu\text{g/L}$ ) の規制限度を超過している。PT 村での堆積物から地下水への As の移動は、主に、より深い還元帯水層で微生物による As の還元による鉄水酸化物表面からの脱着が生じ、高い濃度の As と必ずしも高い濃度ではない Fe が地下水中に生じたことによると考察している。一方、PM 村では、主に、より浅い所での鉄硫化物の酸化分解が生じたことによる As の移動であると考察している。

第 4 章は、ラテライトのヒ素吸着実験を行い、地下水処理で使われるラテライトの適用性を検討している。鉄鉱物としてフェリハイドライト、針鉄鉱、赤鉄鉱を含むラテライト試料について、添加量 12.5g/L、40 分の反応時間、中性 pH の条件で、1.5mg/L の As(V) を最も効果的に溶液から取り除けることを示している。表面錯体モデリングを行い、添加量、pH、またリン酸塩効果のようなラテライトのヒ素吸着挙動の大部分がラテライト中の鉄鉱物に帰することを示している。また、この地域の As 汚染地下水の改善についてリン酸塩の存在はヒ素吸着を支配する主因とはならないと考察している。そして、6.2 人の小家族が 1 年間に水質改善された地下水を得るために、1kg だけのラテライト消費となることを示している。

第 5 章は、メコン川デルタの帯水層における地下水中のヒ素濃度の上昇の主要なメカニズムは鉄オキシ水酸化物の表面のヒ素 (V) の還元による脱着であり、地下水中のヒ素除去のためには脱着したヒ素 (III) の酸化がまず考慮されるべきことを明らかにしている。また、Kandal 地域の地下水の水質改善材としてラテライトを有効に利用することを提案している。これを要するに、著者はカンボジア・メコン川デルタ地域帯水層中のヒ素の挙動と水質改善策について新知見を得たものであり環境地質学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。