

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05703

研究課題名(和文) 化学的、地理的、時間的に不均質なヨウ素鉱床の分布が示す地球環境の変化

研究課題名(英文) Geological interpretations from heterogeneously distributed iodine deposits

研究代表者

戸丸 仁 (TOMARU, Hitoshi)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：80588244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ヨウ素含有量の高い地下水(温泉水)が産出する、北海道、千葉県、沖縄県で採取した流体試料の全ヨウ素濃度と放射性ヨウ素同位体組成比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$)を測定した。特に、沖縄県では海水や他地域の試料に比べて全体的にヨウ素の濃集率が高く、かつて炭酸塩に取り込まれたヨウ素が、地下水中に放出されていると考えられた。また、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は千葉県の試料で低いものが多く、調査地域の中では相対的に古いヨウ素に最も富んでいることが明らかになった。ヨウ素の分布と挙動が地域的な地質学的特徴を反映していることが強く示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヨウ素は世界的にも分布が偏っているだけでなく、その化学種も場所によって大きく異なる。日本は世界有数のヨウ素濃集地域であり、そのほとんどが水溶性ガスに伴うかん水に溶存した形で産出する。本研究は、ヨウ素と他のハロゲンの濃度(分布)とあわせて、ヨウ素の放射性同位体比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$)を測定することによって、ヨウ素が濃集していた海洋有機物の相対的な堆積年代として、周囲の堆積物の特徴との比較が可能であることを明らかにした。これは、ヨウ素の動態解析の、地球科学分野における年代法、古環境・堆積環境指標としての応用可能性を強く支持するものである。

研究成果の概要(英文)：Concentration and radioactive isotopic composition ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) of iodine have been determined for fluid samples collected from hot springs in Hokkaido, Chiba, and Okinawa where the iodine is often enriched in deep brines. The concentration of total iodine is relatively high in the samples from Okinawa compared with Hokkaido and Chiba samples and seawater, reflecting the potential release from carbonates widely distributed in the research area. The isotopic composition is significantly low in the samples from Chiba, indicating the contribution of deep/old iodine derived from organic-rich source sediments. Distribution and behavior of stable and radioactive iodine is useful for identifying the sedimentary environment and diagenetic processes of iodine-rich fluids.

研究分野：地球化学

キーワード：ヨウ素 放射性ヨウ素同位体 地下水 北海道 千葉 沖縄

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在の地球上でヨウ素は日本のように水溶性ガス田のかん水に溶存するものと、チリのように硝石中に化合物として固定されるものの、二種類が主要な濃集体(鉱床)であり、形態が全く異なるだけでなく、分布範囲が極めて局所的である。また、ヨウ素の放射性同位体比から求めた濃集年代はヨウ素が胚胎する母岩と大きく乖離し、年代も場所によって大きく異なる。ヨウ素は化学的、地理的、時間的に極めて分布が不均質であり、その不均質性は局所的かつ短期的な環境変化を反映していると考えられる。そのため、ヨウ素の分布(濃度・同位体比)を決定する地球化学的・地質学的な要因の解明は、地球科学における年代指標・環境指標としてのヨウ素の応用可能性の評価につながるものである。

2. 研究の目的

硝石中にヨウ素が濃集しているチリは比較的均質な地質環境がヨウ素の胚胎域になるが、日本は様々な地質背景を持つ地域に、高濃度のヨウ素が溶存する地下水が広く分布している(Tomaru et al., 2007)。これらのヨウ素は、藻類などの海洋中の有機物に取り込まれたものが、有機物の堆積・埋没・分解によって、堆積物深部で間隙水中に放出されたものであると考えられている。同じハロゲンの臭素も同様に有機物に取り込まれるが、その量はヨウ素に比べて少なく、ヨウ素と臭素の濃集率は有機物(藻類)の種類や分布域の環境の違いを反映していると考えられている。また、天然環境でヨウ素は安定同位体(^{127}I)のほか、半減期 1570 万年の放射性同位体(^{129}I)がごく微量に存在する($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=1500 \times 10^{-15}$)。 ^{129}I の量はヨウ素が取り込まれた有機物が堆積・埋没して、海洋から切り離されると、時間とともに減少するため、相対的な年代指標となる。本研究では、環境に応答した移動が容易な水溶性ヨウ素に特に着目し、放射性同位体分析と胚胎環境の地球化学的・地質学的解析から、ヨウ素濃集の環境とタイミング、規模を決定する要因を解明する。

3. 研究の方法

本研究では水溶性ヨウ素が広くみられる日本国内を対象に、地理的に距離があり、異なる地質背景を持つ地域として、北海道、千葉県、沖縄県(本島)の三地域で地下水(温泉水)を採取した(図 1A~C)。試料採取時には流体の採取だけでなく、電極(HI 98194、ハンナインストルメンツ)を用いて温度、pH、酸化還元電位(ORP)、電気伝導度(EC)、溶存酸素(DO)を測定した。採取した試料は千葉大学理学部のイオンクロマトグラフィ(ICA-2000、東亜 DKK)で主要溶存イオン(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})を測定したのち、東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室の誘導結合プラズマ質量分析計(7500A、アジレント・テクノロジー)でヨウ素と臭素濃度を測定した。また、微量元素を高知大学海洋コア総合研究センターの誘導結合プラズマ質量分析計(ELAN-DRC II、パーキンエルマー)および誘導結合プラズマ発光分光分析計(Optima 4300DV、パーキンエルマー)で、酸素・水素同位体組成を千葉大学理学部の水同位体アナライザー(DLT-100、LGR)で測定した。放射性ヨウ素同位体比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$)は試料中のヨウ素を溶媒抽出し、 AgI として回収したのち、東京大学総合研究博物館タンデム加速器分析室の加速器質量分析計で測定した。

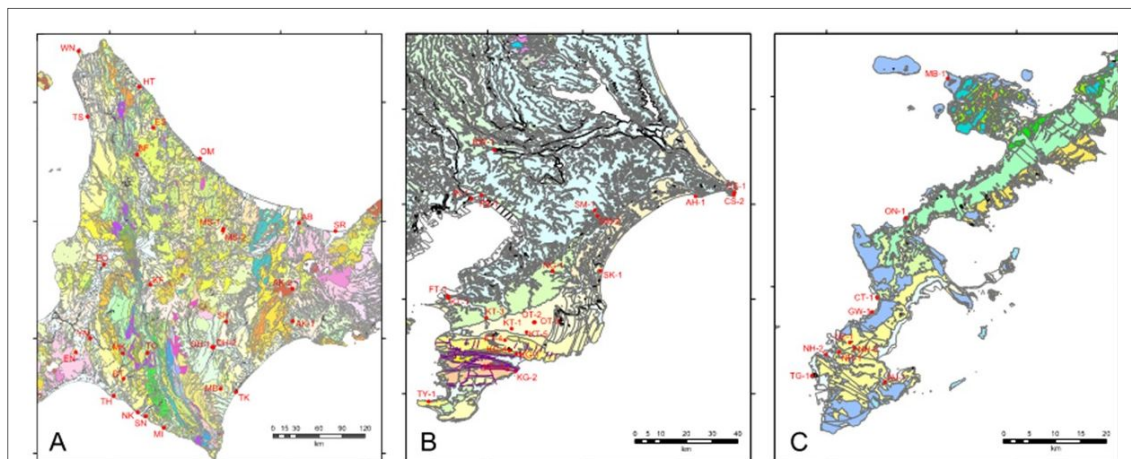


図 1: 北海道(A)、千葉県(B)、沖縄県(C)での試料採取位置。地質図は産業技術総合研究所地質調査総合センター 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベースを使用した。

4. 研究成果

塩素、臭素、ヨウ素の濃度(分析値)は北海道の試料で特に低いものが多かった。濃度の低い試料は酸素・水素同位体比も小さく、井戸内への天水に流入や表層付近の地下水との混合の影響が強いと考えられる。天水や表層地下水による希釈の効果を排除して、有機物に取り込まれる性質のある臭素やヨウ素の挙動を比較するために、これらの元素に比べて反応性が小さく有機物

や鉍物(堆積物)からの影響の小さな塩素を基準に濃度を比較した(図2)。すべての試料で数倍から千倍以上ヨウ素が濃集していたのに対して、北海道の試料で臭素は海水のBr/Cl比よりも小さなものが多くみられた。これらの試料は、ヨウ素の相対濃度(I/Cl比)は海水よりは大きいものの、沖縄県や千葉県を試料に比べると小さく、ヨウ素を取り込んでいた有機物の種類やヨウ素が取り込まれた環境の違いを反映している可能性が考えられる。千葉県は水溶性ガス田から採取した試料で特にヨウ素濃度が高く、他の地域に比べて臭素の濃度も高かった。これは、千葉県では深部で有機物からガス(メタン)が生成した際に放出された臭素とヨウ素が卓越しているためであると考えられる(Tomaru et al., 2009)。沖縄県では深度の浅い井戸以外の試料でヨウ素が強く濃集しており、特に臭素に比べて相対的にヨウ素の濃集率が高かった。ヨウ素は酸化環境で生成するヨウ素酸イオンが、炭酸塩中の炭酸イオンと置換することが報告されており(Lu et al., 2017)、沖縄県本島に広がる石灰岩の続成作用によって、炭酸塩に取り込まれたヨウ素が、地下水中に放出されている可能性が示唆された。

試料中のヨウ素量(濃度、試料量から算出)が十分であるものに対して、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定した(図3)。北海道の試料はヨウ素濃度によらず 10000×10^{-15} を超えるものと人為起源の ^{129}I の影響を受ける以前の海水値である 1500×10^{-15} 以下になるものが混在した。前者は天水に含まれるヨウ素や地表ごく表層部の土壌などから溶出したヨウ素の影響を強く受けているといえる(Snyder et al., 2010)。そのほかの北海道の試料は、比較的深度の深い井戸から採取した地下水を中心に、 $300 \times 10^{-15} \sim 700 \times 10^{-15}$ 、特に 500×10^{-15} を超える相対的に高い値が測定された。それに対し、沖縄県の試料は 220×10^{-15} 、千葉県の試料は $170 \times 10^{-15} \sim 190 \times 10^{-15}$ 程度の値であった。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の違いを起源となった有機物の堆積年代の差とすると、これらの三地域の中では千葉県が最も古いヨウ素の影響を強く受けていることが明らかになった。また、沖縄県の試料の中でも、特にヨウ素濃度が高くメタンを大量に含む試料(NJ-1)は有意に $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が小さいことから、メタンの起源となる有機物が堆積したのちにヨウ素を含んだ石灰岩が堆積したことを反映していると考えられる。

近年報告されている地下水中のヨウ素濃度や放射性ヨウ素同位体比を用いた研究の多くは、地下水の人為起源物質による汚染度やその経路、地下水の流路を検討したものである。本研究では、一部の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の大きな試料は人為起源物質の影響が強くみられたものの、その他の試料に関しては地下の堆積物の環境や、ヨウ素の起源となった有機物が堆積したときの化学的な情報を保持していることが明らかになった。また、主要ハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素)の持つ有機物への親和性の違いに着目することと、ヨウ素の放射性同位体比の特性を理解することで、有機物やその分解生成物(メタンなど)を中心とした地質学的な物質循環の解明に有効であることが示された。今後は現生の有機物を用いて具体的に臭素やヨウ素の親和性の特徴を解明したり、温度や年代の指標となる他の微量元素や同位体組成との比較から ^{129}I の堆積物深部での動態を明らかにしたりすることによって、数値評価のできる年代指標・環境指標としての応用に取り組む必要がある。

<引用文献>

Lu, W., Wörndle, S., Halverson, G.P., Zhou, X., Bekker, A., Rainbird, R.H., Hardisty, D.S., Lyons, T.W., Lu, Z., 2017. Iodine proxy evidence for increased ocean oxygenation during the Bitter Springs Anomaly. *Geochemical Perspectives Letters* 5, 53-57.

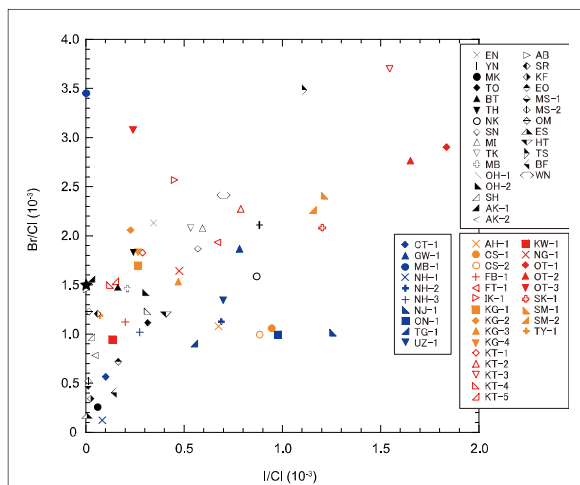


図2: 試料の塩素、臭素、ヨウ素濃度(黒は北海道、赤および橙色は千葉県、青は沖縄県の試料、印は標準海水を表す)。モル濃度比で横軸に I/Cl、縦軸に Br/Cl として示す。

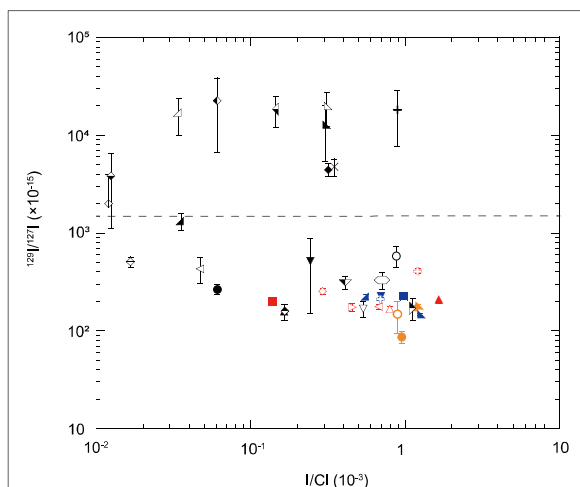


図3: 試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比と I/Cl 比の関係(黒は北海道、赤および橙色は千葉県、青は沖縄県の試料を表す)。破線は人為起源の ^{129}I の影響を受ける以前の海水の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 (1500×10^{-15})を示す。

- Snyder, G., Aldahan, A., Possnert, G., 2010. Global distribution and long-term fate of anthropogenic ^{129}I in marine and surface waer reservoirs. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11, Q04010.
- Tomaru, H., Ohsawa, S., Amita, K., Lu, Z., Fehn, U., 2007. Influence of subduction zone settings on the origin of forearc fluids: Halogen concentrations and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios in waters from Kyushu, Japan. *Applied Geochemistry* 22, 676-691.
- Tomaru, H., Lu, Z., Fehn, U., Muramatsu, Y., 2009, Origin of hydrocarbons in the Green Tuff region of Japan: ^{129}I results from oil field brines and hot springs in the Akita and Niigata Basins. *Chemical Geology* 264, 221-231.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中垣優盛、戸丸仁
2. 発表標題 北海道中部から東部における地下水の地球化学的特徴と起源
3. 学会等名 炭酸塩コロキウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中垣優盛、戸丸仁
2. 発表標題 Geochemical characteristics and origin of groundwater in central to eastern Hokkaido
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomaru, H., Hirose, N., Miyazato, S.
2. 発表標題 Distribution of Iodine and Its Geochronological Implications for Gas Field Brine in Japan
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属学科の研究者紹介
<http://www.earth.s.chiba-u.ac.jp/japanese/education/education02/staff17.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	廣瀬 奈津美 (Hirose Natsumi)	千葉大学・大学院融合理工学府・学生 (12501)	
研究協力者	宮里 翔 (Miyazato Sho)	千葉大学・理学部・学生 (12501)	
研究協力者	中垣 優盛 (Nakagaki Yusei)	千葉大学・大学院融合理工学府・学生 (12501)	