

機関番号：14301  
研究種目：基盤研究（A）  
研究期間：2008～2010  
課題番号：20241006  
研究課題名（和文）プレートテクトニクス場の違いにおける深部地下水流動と物質循環機構の解明  
研究課題名（英文）Investigation on the correlated mechanisms between deep groundwater flow and material transport in the different plate tectonic fields  
研究代表者  
馬原 保典（MAHARA YASUNORI）  
京都大学・原子炉実験所・教授  
研究者番号：30371537

研究成果の概要（和文）：日本列島の日本海側と太平洋側に存在する天然ガスや石油の生産に付随する鹹水中の沃素の同位体比、塩素の同位体比、溶存希ガスと水の安定同位体について測定を行いそれらの分布にプレートテクトニクス場の違いが影響しているか検討した。それらに地域的な違いは見られず、特に沃素の同位体比については従来の研究からその違いの可能性が示唆されていたが、そのような結果は得られなかった。

研究成果の概要（英文）：We collected brines from deep oil and natural gas reservoirs in forearc and backarc settings in the Japan arc and compared their  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ,  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ , dissolved noble gases and stable isotope ( $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ). We determined iodine ages of 22–53 Ma for brines from the backarc region by using an initial marine  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio of  $1.5 \times 10^{-12}$ . Because expansion of the Japan Sea started 25 Ma and ceased by 14 Ma, there is a great discrepancy between the iodine ages and the history of the formation of the Japan arc. We found no relationship between the  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio in deep brines and their tectonic settings.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	17,900,000	5,370,000	23,270,000
2009年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	28,400,000	8,520,000	36,920,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態

キーワード：鹹水・沃素同位体比・塩素同位体比・希ガス・付加体

## 1. 研究開始当初の背景

関東平野南部一帯は南関東ガス田と呼ばれメタンに富む水溶性天然ガスの生産地である。一方で、天然ガスに付随して高濃度のヨウ素を含む鹹水が存在する。先行研究では、ヨウ素同位体比を地球規模の環境トレーサーとして沈み込み地域での鹹水の形成と其処でのメタン・沃素の濃集機構の議論を行っている。特に、我国のように太平洋側と日

本海側では、プレートテクトニクス場に違いがみられ、かつ高濃度の沃素を含む鹹水の存在がいずれの地域にも確認されている。ヨウ素同位体比に違いがみられるか検討することは沃素同位体比の環境トレーサー性能を確認する上で意義深い。

## 2. 研究の目的

ヨウ素同位体比の変動を地球規模の環境動態指標として選定し、太平洋側と日本海側の

深部に存在する鹹水の形成とそこでの物質移動・濃集について比較検討することによって、プレートテクトニクス場の違いが深部流体の流動と物質循環に及ぼす影響を解明する。

### 3. 研究の方法

太平洋側(前弧)の茂原、宮崎、相良・沖縄と日本海側(背弧)の新潟・秋田・北海道において鹹水を採水し、水質・同位体の違いと地質構造とテクトニクスな違いを比較する。

### 4. 研究成果

#### (1) 年代測定技術の高度化

本研究課題の遂行には、間隙水を含めた各種地下水年代測定技術について検討した。地下水年代測定については、希ガス+塩素-36による手法について高度化が達成できた。その他の補完的手法についても全体の精度向上のために滞留時間が長いものから短い年代の測定技術について検討を加えた。一方で沃素同位体比の初生値を議論のために収集した昆布や遺跡出土品の炭素-14による年代によって生成年代に検討を加えた。特に、古い海水データが得られると期待された東松崎遺跡から採取した、比較的高濃度で沃素を含む鹹水溜めの沈殿物についてその年代が概ね今から 1000 年前のものであり、沃素同位体比の初生値を議論するには、意味がある。

#### (2) ヨウ素の抽出・精製技術の確立とヨウ素-129による海洋汚染の経年変化

鹹水試料にチオ硫酸ナトリウム溶液を加え、試料水中の沃素をヨウ素の負イオンに還元した。その試料水に硝酸および過酸化水素水を加え、試料水中の沃素を分子状ヨウ素に酸化し、分子状ヨウ素を塩化メチルに捕捉させた。次に、試料溶液から塩化メチルの分離を行い、塩化メチルにチオ硫酸ナトリウム溶液を添加し、有機層に捕捉された分子状ヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液へヨウ素の負イオンの化学形で逆抽出させた。チオ硫酸ナトリウム溶液に含有されたヨウ素の負イオンに塩化ナトリウム溶液を加え、硝酸銀溶液を添加し、塩化銀とヨウ化銀の沈殿物を得た。沈殿物中の塩化銀はアンモニア溶液にて溶解してヨウ化銀から分離した。得られたヨウ化銀は 80°C の乾燥器にて乾燥を行った。次に、ヨウ化銀にニオブ粉末を混合し、MALT (東大), むつ(JAEA) および Prime ラボ(パヂュー大学)の加速器質量分析にて試料中のヨウ素同位体比を測定した。

核実験以前の海水中の沃素同位体比の情

報を得るために、北大総合博物館に保管されている戦前の海藻試料から沃素の抽出を行った。海藻試料は 1928-1987 年にオホーツク海、日本海、太平洋沿岸にて採取されたものを用いた。約 2g の海藻試料をアルミナボードに充填させ、石英管に設置した。次に、石英管の中の試料にアルゴンガスを流し、大気からのヨウ素-129 を除去した。次に、海藻試料を管状炉で 500°C~600°C で加熱した。加熱した炭化した海藻試料をクリーンドラフト内部にて超純水に浸漬させ、海藻中のヨウ素を溶液中に抽出させた。溶液中へ溶出された沃素は前述の手法を用いて、ヨウ化銀の化学形で回収した。

ヨウ素同位体比は、1945 年までは  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  程度であったものが、1946 年以降大気中の核実験および核燃料の再処理開始以降急激に上昇し、その比は  $10^{-10}$  以上と 100 倍以上に上昇し人為的環境汚染が進行していることが明らかとなった。

#### (3) 塩素の抽出・精製技術の確立

泥岩試料の間隙水に中の塩素の分離を行った。はじめに、泥岩試料を電気炉で乾燥させ、アルミナ乳鉢で粉砕した。粉砕した粉末試料に超純水を加えて、間隙水中の塩素を洗い出し除去した。

泥岩固層試料から抽出した塩素試料溶液および鹹水試料に硝酸と硝酸銀溶液を加え、塩化銀の沈殿を生成させた。生成した塩化銀にアンモニア水を加え、沈殿を溶解させた。その溶液を超純水で適宜に希釈を行い、飽和硝酸バリウム溶液を加え、試料溶液中の加速器質量分析測定を妨害する硫黄の除去を行った。次に、硫黄を除去した溶液に硝酸銀溶液を加え、塩化銀の沈殿を作成した。得られた沈殿は 80°C の乾燥器にて乾燥を行い、褐色瓶に保管した。塩化銀試料は塩素-36 と安定塩素比とデルタ塩素-37 の測定に用いた。塩素-36 と安定塩素比は加速器質量分析 (オーストラリア国立大学) で測定を行った。一方デルタ塩素-37 を測定するために、塩化銀から塩化メチルを生成させ、塩化メチル中のデルタ塩素-37 同位体比を、ウォーター・ルー大学の質量分析計で測定を行った。

#### (4) 鹹水の形成機構解明のための間隙水の流動性評価と滞留時間の推定

茂原地区の上総層群の泥岩コアの間隙水のデルタ塩素-37、塩素-36 と安定塩素比と溶存希ガス(ヘリウム, ネオン, アルゴン, クリプトン, キセノン濃度(ccSTP/g) およびヘリウム-3 とヘリウム-4 の同位体比, ネオ

ン-22 とネオン-20 の同位体比, ネオン-21 とネオン-22 の同位体比, アルゴン-40 とアルゴン-36 の同位体比)を測定した。

デルタ塩素-37( $(\text{塩素-37}/\text{塩素-35})_{\text{試料}} / (\text{塩素-37}/\text{塩素-35})_{\text{標準試料}} - 1) \times 1000$  (‰))の測定結果は、最大で正の 0.45 ‰の変動がみられた。測定されたデルタ塩素-37 は、1728m より浅部ではわずかながら正にシフトしている。このことは、この区間では塩素-35の方が塩素-37 より早く拡散していることを意味している。上総層群中の塩素の濃度勾配は、深部から地表に向かっており、最も大きな濃度勾配は太田代層から国本層の間で最大である。分析結果と拡散解析結果から、コア-間隙水は、基本的には流れが非常に小さく拡散領域にあることを強く示唆している。

一方、塩素-36 と安定塩素比とコア-岩石中のウラン( $1.76 \pm 0.62 \mu\text{g/g}$ )とトリウム( $5.14 \pm 2.58 \mu\text{g/g}$ )濃度とその他の軽元素濃度を基に上総層群の放射平衡時の塩素-36 と安定塩素比( $6.46 \pm 2.24 \times 10^{-15}$ )を推定し実測値と比較すると、いずれも間隙水中の塩素同位体比は、まだ放射平衡には、十分に達しておらず、それらの間隙水の年代は、0.32–1.25Ma であり上総層群の堆積年代と調和的であり、間隙水が堆積時から殆ど動いていない可能性を示唆している。

さらに、間隙水中の希ガス測定結果を基に“拡散モデル”によって、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン濃度を補正した。国本層から黄和田層間の隙水中に含まれるヘリウム成分のヘリウム-3 とヘリウム-4 の同位体比の値は、上記の補正後  $0.3-0.87 \times 10^{-6}$  と大気ヘリウムの同位体比  $1.386 \times 10^{-6}$  に比べるとはるかに低い。このことは、間隙水中に壊変ヘリウム成分を中心とした地殻ヘリウム成分の蓄積が進んでいることを示唆している。補正後の過剰ヘリウム-4 の濃度と間隙水中に蓄積されるヘリウムの主成分である岩石中で生成される壊変ヘリウムの生成量(平均  $4.53 \times 10^{-13}$  ccSTP/g)、岩石の空隙率と生成されたヘリウムの間隙水中への移行率(1.0)を考慮した現位置で隙水中に蓄積されるヘリウム-4 量( $1.59 \times 10^{-12}$  ccSTP/g/y)を基に、間隙水の最長滞留時間を推定すると 0.12–1.05 百万年となる。この滞留時間は、上総層群の地層の形成年代と調和的である。

以上の結果から、間隙水は、地層が形成された時期に間隙に閉じ込められた海水が隔離されて殆ど動くことなく、地層が隆起して陸地化した後もその地域の地下水の流動系から隔離されてきたこと、間隙水中での物質

の輸送は主に拡散機構に支配され、間隙水が殆ど流動していないことを強く示唆している。

#### (5) 鹹水の塩素-36 と安定塩素比とヨウ素同位体比について

前弧と背弧の鹹水および深部から汲み上げた温泉水中の塩素-36 と安定塩素比と塩素濃度の逆数の関係と、鹹水の貯留層となった母岩について、理論的に解析で求められる塩素-36 と安定塩素比放射平衡値の関係から、一部の鹹水(茂原地区の鹹水)や温泉水ではまだ十分に放射平衡に達していないものもあるが、概ね鹹水の年代は、貯留層の形成年代と調和的である。放射平衡に達している鹹水と天水の混合線の関係から、多くの鹹水や深部からの温泉水は、天水との混合の影響を受けていないと判断される。結果的には、塩素-36 と安定塩素比は、貯留層の地質年代と母岩に含まれるウラン、トリウム濃度と軽元素の濃度分布に依存しており、プレートテクトニクスの場合の違いによる影響は見当たらない。

ヨウ素同位体比は、太平洋側に広く分布する天然ガスと温泉水の沃素同位体の平均同位体比は、 $0.290 \pm 0.13 \times 10^{-12}$  である。一方、新潟・秋田・北海道(遠別・幌延)の日本海側では、その平均値は  $0.294 \pm 0.105 \times 10^{-12}$  である。太平洋側と日本海側では、プレートテクトニクスの場合に大きな違いがみられるが、沃素同位体比に関しては大きな差が見られない。また、核実験以前の海水の沃素同位体比の初期値が  $1.5 \times 10^{-12}$  であれば、太平洋側と日本海側でヨウ素年代は、いずれも  $3.7 \times 10^7$  程度となり、日本海側ではまだ日本海が形成される以前の年代を示す結果となる。

一方で以上の結果は、ヨウ素の最大の貯留層である海洋ヨウ素の同位体比が、大気起源のヨウ素-129 によってのみ支配されているのではなく、海水中のウラン-238 や岩石中のウラン-238 の自己核分裂によって生成されたヨウ素-129 の寄与あるいは、岩石の風化に伴う放出、海洋底に厚く堆積した古い有機物からの溶出・再循環によって海水中で拡散・混合で同位体比が均質かつ定常に達していることを強く示唆している。

#### (6) 鹹水中での沃素の起源と濃集機構について

茂原ガス田の鹹水は、沃素同位体比、塩素同位体比、デルタ塩素-37 と希ガス濃度に関する間隙水の滞留時間と流動性に関する議

論から推定して、上総層群が堆積した時点で地層中に閉じ込められた深層海水を起源としているものと推定される。

このことは、間隙水中では拡散が卓越しており、拡散機構が大量の沃素輸送のドライビング・フォースにはならないことを示唆している。鹹水中の沃素の起源は、従来から提唱されている一つの考えである沃素もメタンも現位置(間隙水中)で生成されたことを強く示唆している。

茂原ガス田は、現在でこそ陸上に存在するが、上総層群は、2000-4000mの深海大陸棚に陸から運ばれた有機物に富む底質が厚く堆積して形成されたと考えられている。このことは、上総層群中に多く発達しているタービダイト(海底地滑りに伴い運ばれた海底堆積物)層や海底扇状地の存在からも確認されている。有機物に富む海底堆積物中では、間隙中の沃素濃度は海水のレベル(60ppb)よりもはるかに高濃度(50ppm程度)になることは、多くの先行研究によって確認されている。海底下の堆積層中では、還元雰囲気となり有機物が、メタン発酵に至る間に分解され有機物中に捕捉されていた沃素が間隙水中にIイオンとして溶出することが推定される。特に、茂原地区の鹹水中の溶存天然ガス(95%以上メタンを含む)と鹹水のガス/水比は最大で、40以上に達する。メタンも現位置の有機物によって生成されたと仮定すると、ガス/水比が異常に高いこと、並びに上総層群が大量の有機物(重量比で最大3%)を含み大量のメタン生成の可能を有していることから支持される。

茂原地区におけるボーリングコアに含まれる沃素と塩素濃度と深度の関係から、沃素と塩素は起源が異なることが推定される。つまり、沃素は、太田代層の下部に最大濃度を持って上下の層に向かって濃度が減少する。一方、塩素濃度は、一旦、太田代層下部まで濃度が上昇した後、黄和田層で若干減少した後、再度深部の大原層に向かって濃度が上昇し最大値に達している。沃素は、堆積物に含まれる有機物に起源をもち、塩素は、地層に閉じ込められた深層海水がその後周辺岩盤との相互作用の度合やメタン発酵に至る間に有機物が分解される過程で放出される大量の水の量によって塩素濃度が変動するものと推測される。

鹹水中の沃素の起源は、海洋有機物に起源をもち、堆積物と一緒に埋没し、還元雰囲気の間隙水中へ放出されたものと推定される。その濃度は、堆積した有機物中の沃素濃度に依存するものと推定される。

## (7) 結論

ヨウ素同位体比および塩素-36と安定塩素同位体比の分布において、太平洋側と日本海側のプレートテクトニクス場の違いによる影響は見られない。茂原ガス田の間隙水の流動性は極めて低く、物質循環のドライビング・フォースは、拡散機構が支配的である。また、間隙水の希ガス濃度および<sup>塩素-36</sup>と安定塩素比から推定した間隙水の年代は、いずれも上総地層の形成年代と調和的で、最大でも1百万年程度である。一般的に、鹹水中の沃素は、堆積した地層の現位置で生成されたものであると判断される。その起源は、海生有機物に濃縮された沃素が、メタン発酵に至る段階の強い還元雰囲気下で、有機物から間隙水中に溶出したものと判断される。海洋の沃素同位体比を規定しているヨウ素-129の起源は、大気からの宇宙線生成ヨウ素-129の注入だけではなく、海水・岩石中のウラン-238の自己核分裂によって直接・間接的な放出、海底堆積物からの沃素の再溶出で放出されたもので、人為起源の汚染を受けていない時期の沃素同位体比は、海洋中で起源の異なるヨウ素-129の拡散・混合によって均質化され定常状態に達したものであると推定される。

以上のことから、ヨウ素同位体比を地球規模のトレーサーとして、物質循環を議論することは難しい。鹹水は、基本的には、海洋の堆積層中に取り込まれ変質した化石海水と考えられる。また、プレートテクトニクス場の違いによる鹹水生成への寄与は、水質の観点からは、確認できなかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Tokunaga, T., Shimada, J., Kimura, Y., Inoue, D., Mogi, K. and Asai, K. (2011) A multiple-isotope ( $\delta^{37}\text{Cl}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ) approach to reveal the coastal hydrogeological system and its temporal changes in western Kyushu, Japan. *Hydrogeol. J.*, 19, 249-258. (査読有)
- ② Ohta T., Mahara Y., Kubota T., Saito Y.,

- Fukutani S., Fujii T., Ando A., Nakata E., Nakano T., Abe Y., Tatematsu A. (2010) Radionuclide in ancient relics obtained from the Matsuzaki site and the Hirohata shellmound on the Pacific coast of Japan. *Radiocarbon*, 52, 526-533. (査読有)
- ③ Hiroyuki Matsuzaki, Yoko Sunohara Tsuchiya, Yasuyuki Muramatsu, Yuji Maejima, Yosuke Miyairi, Kazuhiro Kato (2010) Comparison of depth profile of  $^{129}\text{I}$  and  $^{14}\text{C}$  concentration in the surface layer of soils collected from North Eastern Japan. *Radiocarbon*, 52, 1487-1497. (査読有)
- ④ Mahara Y., Kitaoka K. (2009) Helium isotopic fingerprints of the heavy land subsidence left in groundwater of Saga Plain, near Beppu-Shimabara graben, Kyushu, Japan. *Applied Geochemistry*, 24, 438-446. (査読有)
- ⑤ Mahara Y., Habermehl M. A., Hasegawa T., Nakata K., Ransley T. R., Hatano T., Mizuochi Y., Kobayashi H., Ninomiya A., Senior B. R., Yasuda H., Ohta T. (2009) Groundwater dating by estimation of groundwater flowvelocity and dissolved  $^4\text{He}$  accumulation rate calibrated by  $^{36}\text{Cl}$  in the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 43-56. (査読有)
- ⑥ Nakano-Ohta T., Kubota T., Ando A., Fujii T., Fukutani S., Nakata E., Nakano T., Mahara Y., (2009) Isotopic investigations for the origin of relic from the Matsuzaki site, Japan. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 1479-1483. (査読有)
- ⑦ Binh, N. T. T., Tokunaga T., Nakamura, T., Kozumi, K., Nakajima, M., Kubota, M., Kameya, H., and Taniue, M. (2009) Physical Properties of the Shallow Sediments in the Late Pleistocene Formations, the Ursa Basin, Gulf of Mexico, and their Implications for Generation and Preservation of Shallow Overpressures. *Mar. Petrol. Geol.*, 26, 474-486. (査読有)
- ⑧ Mahara Y., Hasegawa T., Miyakawa K, Ohta T. (2008) Correlation between dissolved  $^4\text{He}$  concentration and  $^{36}\text{Cl}$  in groundwater at Aspö, Sweden. *Applied Geochemistry*, 23, 3305-3320. (査読有)
- [学会発表] (計 7 件)
- ① Mahara Y., Ohta T., Tokunaga T., Matsuzaki H., Nagao K., Nakata E. (2010) Comparison among brines ages estimated from  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  ratio, concentration of dissolved  $^4\text{He}$  and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio, and the origin of iodine in the Mobara Gasd field, Japan. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Workshop on Environmental Radioactivity*, March 1-3, 2010. KEK, Tsukuba, Japan.107-116. (in Japanese with English abstract)
- ② Mahara Y., Ohta T., Tokunaga T., Matsuzaki H., Nagao K. (2009) Iodine isotopic ration of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  and the origin of  $^{129}\text{I}$  in brines, Japan. *Proceedings of the Second JAEA Tandetron AMS Utilization Workshop*, November 12-13, 2009, Mutsu-shi, Japan. 19-25. (in Japanese with

English abstract)

研究者番号：80371409

- ③ Mahara Y. (2008) Geochemical and paleohydrological characteristics in fossil seawater, Japan. ***Proceedings of 36<sup>th</sup> IAH Congress***, October, 2008 Toyama, Japan- Integrating Groundwater Science and Human Well-being (Invited Speaker)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬原保典 (MAHARA YASUNORI)  
京都大学・原子炉実験所・教授  
研究者番号：30371537

(2) 研究分担者

徳永朋祥 (TOKUNAGA TOMOCJIKI)  
東京大学大学院新領域創成学研究科・准教授 (平成 20 年度)  
研究者番号：70237072

松崎浩之 (MATSUZAKI HIROYUKI)  
東京大学大学院工学研究科原子力専攻  
准教授  
研究者番号：60313194

(3) 連携研究者

徳永朋祥 (TOKUNAGA TOMOCJIKI)  
東京大学大学院新領域創成学研究科 准教授 (平成 21-22 年度)  
研究者番号：70237072

太田朋子 (OHTA TOMOKO)  
京都大学原子炉実験所 助教  
研究者番号：30373020

窪田卓見 (KUBOTA TAKUMI)  
京都大学原子炉実験所 助教  
研究者番号：90335240

中田英二 (NAKATA EIJI)  
財団法人電力中央研究所 主任研究員