

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：80128

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04971

研究課題名(和文) 北海道北部第三系の堆積岩中に含まれるヨウ素の起源と濃集機構の実証的研究

研究課題名(英文) Empirical study of the origin and concentration mechanism of iodine in sedimentary rocks of the Northern Tertiary system of northern Hokkaido, Japan.

研究代表者

村上 拓馬 (MURAKAMI, Takuma)

公益財団法人北海道科学技術総合振興センター・幌延地圏環境研究所・研究員

研究者番号：30422760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：北海道北部の地下水には高濃度(数十mg/L)のヨウ素が観測されており、特に宗谷夾炭層、増幌層および勇知層では国内のヨウ素鉱床の地下水と同程度のヨウ素濃度(40mg/L以上)に達する。本研究は地層内におけるヨウ素の移行挙動や濃縮プロセスを明らかにするため、堆積層中の地下水および岩石のヨウ素やその他のハロゲン元素やヨウ素同位体比の分析を実施した。その結果、ハロゲン元素比は地下水中のヨウ素の移行挙動の有効なトレーサーになること、地層内の高濃度ヨウ素は海洋表層に濃縮されたヨウ素の影響を強く受けていることが示唆された。一方、同位体は先行研究と同様、胚胎地層の地質学的年代よりも古い地層の影響を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

北海道北部の地下水中における高濃度ヨウ素の起源解明により、地層内におけるヨウ素の移行や濃集のメカニズムの解明は国内外のヨウ素鉱床の形成過程の理解、それに伴う新たなヨウ素資源の探査・発掘に寄与すると考えられる。また地層内におけるヨウ素の移行メカニズムの理解は高レベル放射性廃棄物の地層処分分野への応用の点でも重要である。

研究成果の概要(英文)：High concentrations (several tens of mg/L) of iodine have been observed in groundwater in northern Hokkaido. These concentrations, particularly in the Soya coal-bearing Fm, the Masuhoro Fm, and the Yuchi Fm, exceed 40 mg/L, comparable to those found in groundwater from iodine deposits in Japan. To clarify the migration and concentration process of iodine within these formations, this study analyzed iodine and other halogen elements, as well as iodine isotope ratios, in groundwater and rocks from the sedimentary formations. The results suggest that halogen element ratios are effective tracers for the migration of iodine in groundwater, and that high iodine concentrations in the formation are strongly influenced by iodine concentrated in marine sediments. Additionally, the isotope analysis indicated the influence of formation older than the geological age of the embryonic strata, consistent with previous studies.

研究分野：地球化学

キーワード：ヨウ素 第三系堆積岩 地下水 北海道北部

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ヨウ素は (I) ハロゲン元素の一つであり、その特徴として他元素との反応性の高さ、X 線吸収能や殺菌性の強さなどから、医療品、工業用触媒、液晶画面といった様々な製品として我々の生活に深く関わっている。このように我々の日常生活に馴染み深い元素のひとつであるが、資源としても特徴的な側面を有している。日本はヨウ素の世界生産量において、チリに次いで第 2 位であり、世界生産量の約 30 % を占めている。その国内における内訳は、千葉県が 75 %、宮崎県が 14 %、そして新潟県が 11 % である。こうした国内におけるヨウ素の産地はいずれも水溶性天然ガス田であり、ヨウ素と共にメタンガスの採掘も実施されている (Kaiho, 2016)。

日本におけるヨウ素の資源研究は上述のように、ヨウ素を高濃度 (地下水中のヨウ素濃度 40 ~130 mg/L, 海水は 0.06 mg/L) に含む南関東を中心とした水溶性天然ガス田などの地下水を用いて実施されてきた。それらの研究結果によると、地下水中のヨウ素は、臭素 (Br) や有機物に由来する元素とともに間隙水中に濃集することから、地層の有機物の分解に伴って生じたと推測されてきた (福田・永田, 1982)。これと調和的に、我が国で最大の埋蔵量を持つ南関東天然ガス田 (千葉県) では、その胚胎層準 (第四系) の有機炭素量と間隙水のヨウ素/塩素比との間に正の相関が認められることから、地下水のヨウ素は周囲の地層中の有機物に起源を持つと指摘されている (三田ほか, 2006)。しかしながら、近年明らかにされている地下水中のヨウ素同位体比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) による年代推定では、日本の水溶性天然ガス田における地下水のヨウ素は、約 3000~5000 万年前に堆積した有機物を起源とし、ヨウ素の胚胎層準 (鮮新統~更新統の主に第四系) よりも、およそ 10 倍以上古い年代をもつ沈み込み帯の古第三系から移動したことが示唆されており (Muramatsu et al., 2001; Tomaru et al., 2007, 2009), 地層中のヨウ素の起源や地下水への濃集機構は不明である。したがって、ヨウ素の起源に関する更なる検証は、胚胎層準の探査と貴重なヨウ素資源の確保に繋がる重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究は、北海道北部宗谷地域の第三系堆積岩層に着目し、その岩石と地下水中のヨウ素やその他ハロゲン元素とヨウ素同位体比の分析により、地下水中の高濃度ヨウ素の起源とその濃集機構を明らかにすることを目的とする。

これまで申請者らは北海道北部の宗谷夾炭層、増幌層および勇知層の地下水から国内ヨウ素鉱床と同程度の 40 mg/L 以上のヨウ素濃度を観測してきた。次の地質概要で詳細を述べるが、宗谷夾炭層のみ非海成層である。これは報告されている国内外のヨウ素鉱床は主に海成層の地下水から生産されてされており、宗谷夾炭層のような非海成層のみからなる地層からの報告はない。本報告では宗谷夾炭層中の地下水に観測された高濃度ヨウ素について報告する。

3. 研究の方法

(1) 地質概要

北海道北部は白亜系の蝦夷層群を基盤岩とし、下位から曲淵層、宗谷夾炭層、鬼志別層、増幌層、稚内層、声間層、勇知層、更別層および更新世から完新世の堆積物が分布している (福沢, 1985)。道北地域の地下水は比較的高いヨウ素濃度 (1 mg/L 以上) を含むが、特に宗谷夾炭層、増幌層および勇知層の地下水のヨウ素濃度は高い。これらの地層は次のような特徴を有する。宗谷夾炭層は泥岩と砂岩が交互に積み重なった 10 層以上の褐炭層を挟み込む前期~中期中新世に堆積した非海成層である。増幌層は海洋性タービダイト堆積物からなる中期中新世の砂岩および泥岩の互層から構成されている。そして、勇知層は鮮新世から更新世に堆積した細粒砂岩からなる浅海性の堆積層である。

(2) 分析方法

用いた試料は、宗谷夾炭層とその上部を覆う鬼志別層を貫いたボーリング孔 (25-2 および 25-3) の井水とそのボーリングコアの間隙水である。それらの採水方法は次の通りである。25-2 の井水は密閉された孔井内をアルゴン雰囲気保持しながら嫌氣的に採取された。25-3 の井水はベラーで採取した。いずれの井水も褐炭層区間の深度にストレーナーが切られており、褐炭層のみから採水できる。コア試料中の間隙水は圧縮抽出により採取された。井水および間隙水はそれぞれ 0.45 や 0.5 μm でフィルタリングされた後、その一部を 1 %TMAH 溶液で 100 倍希釈し、I 濃度分析用試料として保存した。I の定量には、Muramatsu et al. (2001) を参考に、試料中の I の化学形態を I に統一するため、 Na_2SO_3 を添加後、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) によって分析した。内標準は Cs を用いた。比較に用いた Cl および Br のイオン濃度は Tamamura et al. (2019) のデータを用いた。ヨウ素同位体比については、各孔の井水を 2L 程度採取し、株式会社地球科学研究所へ分析を委託した。

4. 研究成果

Cl⁻, Br⁻, I⁻の濃度はそれぞれ、Cl⁻が38.4~16,600 mg/L、Br⁻が検出限界(D.L.)~86.8 mg/L、I⁻がD.L.~106 mg/Lと大きなばらつきがある。いずれのボーリング孔でも深度80~160 mに位置する宗谷夾炭層では、ヨウ素濃度は主に40 mg/Lを超えている(図1)。両ボーリング孔のハロゲン濃度の深度分布は類似のパターンを示し、鬼志別層では低い値を示し、宗谷夾炭層では深層に向かって増加する傾向を示す(図1)。これらの変動は、強い正の相関を示している(図2)。これらの相関は、Cl⁻, Br⁻, I⁻を高濃度を含む地下水と淡水との混合過程を示唆している。この結果は、地下水のCl⁻濃度や $\delta^{18}O$ 値、 δD 値の変動から、地下水が化石海水と古代の隕石水の混合水であることを示唆するTamamura et al. (2019)と整合的である。

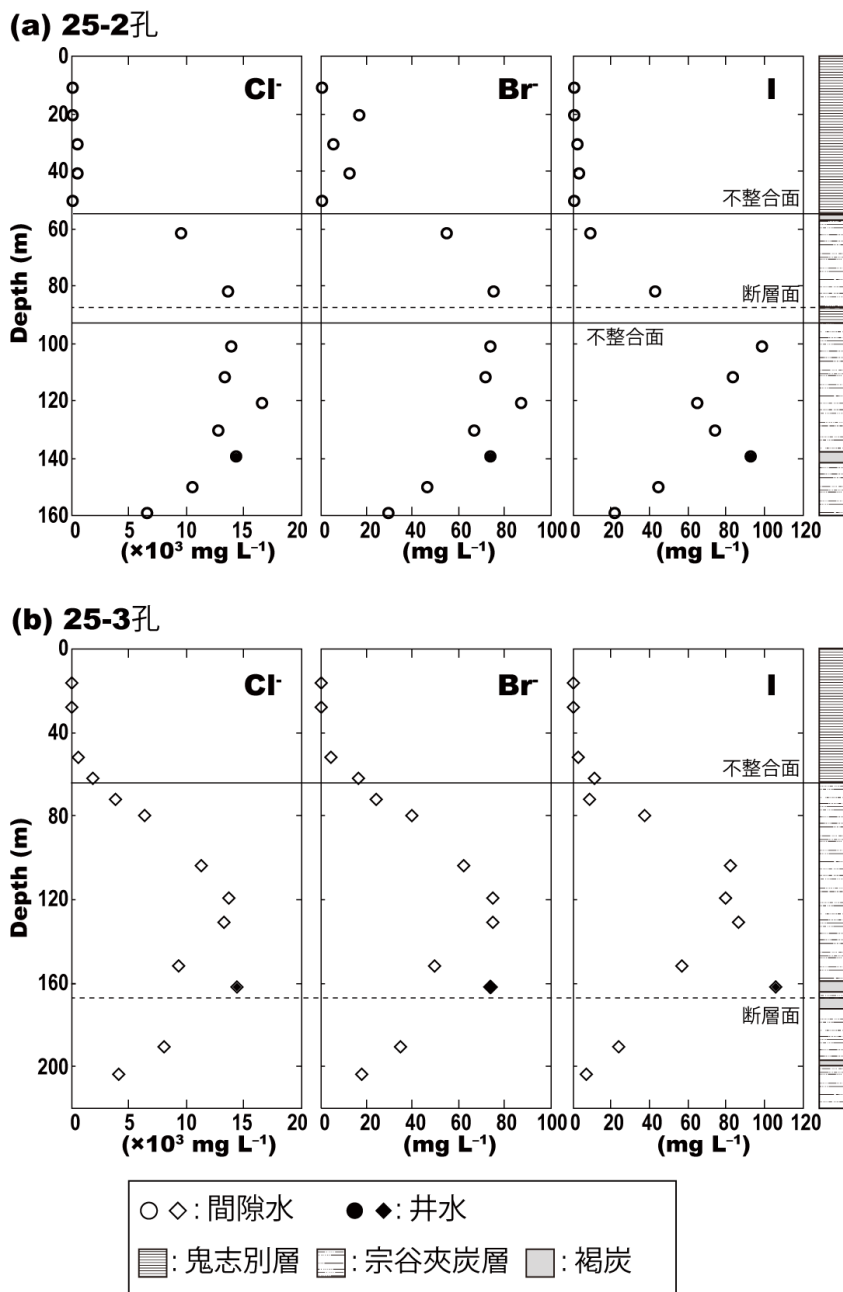


図1 25-2 および-3 孔におけるCl⁻, Br⁻およびI⁻濃度の鉛直分布

地下水のCl⁻濃度はほとんどが海水よりも低いですが、最も生物親和性の高いハロゲンであるヨウ素の濃度は海水よりも高い(図2a)。Cl⁻がすべて海水に由来すると仮定すると、ヨウ素の濃縮比はI/Cl⁻比で示すことができる。本試料のI/Cl⁻比は最大 7.2×10^{-3} で、ヨウ素濃度が40 mg/Lを超えると、ほとんどの比が 5.0×10^{-3} を超えることが明らかになった(参考: 海水中のI/Cl⁻は 2.6×10^{-6}) (図2a)。三田ほか(2006)は、I/Cl⁻比の平均は新潟と宮崎のI生産フィールドで 3.0×10^{-3} であり、千葉の主要なフィールドでは 5×10^{-3} を超える(最大 8.2×10^{-3})と報告している。このように、宗谷夾炭層中の地下水のヨウ素濃縮比は千葉のヨウ素鉱床と同程度である(図2a)。

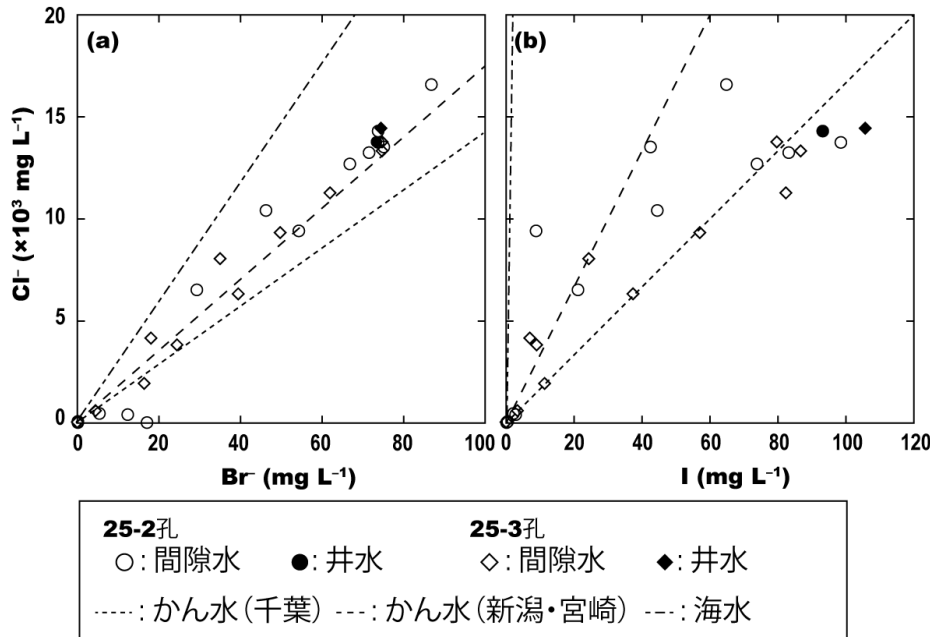


図2 25-2および3孔におけるClとBrおよびIの相関図

こうしたヨウ素の起源を推定するために、以下のことを実施した。化石海水中のIは海底に堆積・埋没後の続成作用によって有機物が分解されたと考えられている。ここで溶出した地下水中のI/Br比がその起源有機物のI/Br比を保持したままと仮定すると、それらのI/Br比を比較することで、ヨウ素の起源有機物を推定することが可能となる。そこで、地下水中のIおよびBrの濃度から、海水由来のIおよびBrの除去と堆積埋没後の天水やオパール脱水による希釈の影響を補正し、有機物から供給されたIおよびBrの溶存濃度 ($I_{org(initial)}$ および $Br_{org(initial)}$) [mg/L] を以下の式を用いて求めた。

$$El_{org} = \left\{ El_{sample} - \left(\frac{El}{Cl} \right)_{sea} \times Cl_{sample} \right\} \quad \dots (式1)$$

$$El_{org(initial)} = El_{org} \times \frac{Cl_{sea}}{Cl_{sample}} \quad \dots (式2)$$

ここで、 El は溶存元素 (I あるいは Br) 濃度 [mg/L]、下付き文字 org は有機物、 $sample$ は地下水試料、そして sea は海水試料、 $initial$ は希釈前の状態を意味する。 $(El/Cl)_{sea}$ は海水中の元素 (I および Br) と Cl の濃度比 ([mg/L]/[mg/L])、 Cl_{sample} は温泉水試料の塩素濃度 [mg/L]、そして Cl_{sea} は海水中の塩素濃度 (19,000 mg/L) である。

図3に $Br_{org(initial)}$ および $I_{org(initial)}$ の散布図を起源有機物 (海藻、植物性プランクトンおよびヨウ素を2次的に濃集した海洋表層堆積物) のI/Br比とともに示した。海藻のI/Br比については、褐藻類の昆布が特にヨウ素の蓄積能力が高いこと (例えば、Young and Langille, 1958; Saenko et al., 1978; Hou and Yan, 1998) で知られていることから、日本海、オホーツク海および黄海で採取された昆布類 (*Laminaria spp.* および *Laminaria japonica*) のヨウ素および臭素の含有量 (Saenko et al., 1978; Hou and Yan, 1998) から求めた。植物性プランクトンのI/Br比は、日本沿岸域やベーリング海および北太平洋北部で珪藻ブルーム期に採集された植物プランクトンのIおよびBr濃度 (Masuzawa et al., 1999, 2002) から求めた。ヨウ素を2次的に濃集した海洋表層堆積物のI/Br比は、ナミビア沖の大陸棚の最も沿岸から遠い部分の海洋堆積物コア (CIR 150, 170, 171, 183 および 185) に観測されたヨウ素および臭素の最表層の含有量データ (Price and Calvert, 1977) を用いた。各試料の $I_{org(initial)}/Br_{org(initial)}$ 比は、主に表層堆積物中の有機物の周辺にプロットされた (図3)。表層堆積物中の有機物の範囲には同じ天北地域の表層堆積物が運搬されたタービダイト性の堆積物とされる増幌層 (広岡, 1962; 高橋ほか, 1984) の温泉水および地下水もプロットされた (幌延地圏環境研究所, 2006; 玉村ほか, 2014; 村上ほか, 2021)。このことから、本研究で宗谷夾炭層 (非海洋性) 中の高濃度Iは改正性の増幌層の地下水の影響を受けている可能性が示唆された。

一方、25-2孔と25-3孔の地下水中のヨウ素同位体比はそれぞれ190および 161×10^{-15} となり、そこから求められる年代はおおよそ5,000万年前となる。この年代はこれまで報告されている傾向と類似し、地下水を胚胎している地層の地質学年代よりも古いことが明らかになった。宗谷

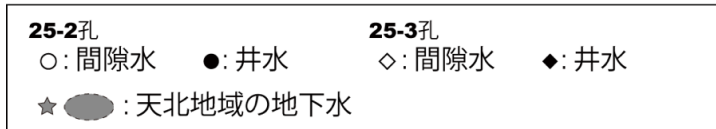
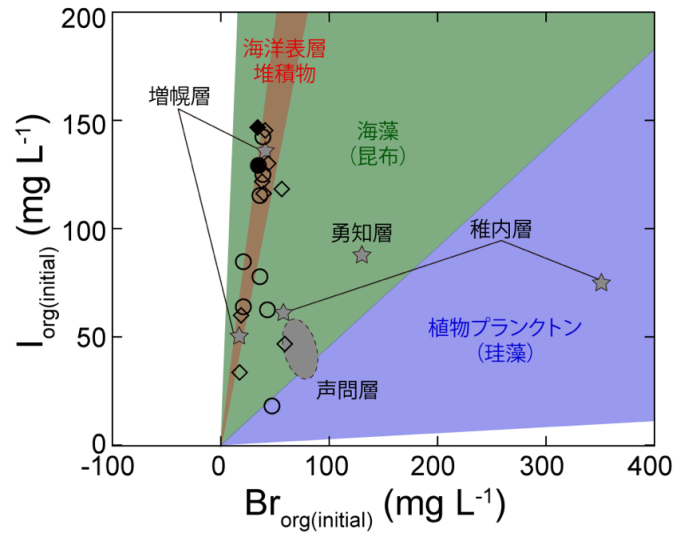


図3 25-2 および3孔における有機物由来 Br および I 初期濃度の相関図

夾炭層よりも下位の蝦夷層群の中にはタービダイト性の地質を含んでいる層もあるため、今後、北海道北部の様々な地層の地下水の水質データやヨウ素の起源となる有機物のデータの拡充により、水溶性ヨウ素鉱床の成因の解明の一助になることが期待される。

引用文献

- 福田・永田(1982) 石油技術協会誌, 47, 168-185.
 広岡 (1962) 石油技術協会誌, 27, 113-134.
 幌延地圏環境研究所 (2006) 平成 17 年度地圏環境研究事業研究成果報告書, 258 p.
 Hou & Yan (1998) Science of Total Environment, 222, 141-156.
 Kaiho (2016) Iodine chemistry and applications, Wiley & Sons Inc., New Jersey, 656 p.
 Masuzawa et al. (1999) Biological Trace Element Research, 71-72, 331-342.
 Masuzawa et al. (2002) 海洋化学研究, 15, 120-131.
 三田ほか(2006) 日本海水学会誌, 60, 91-97.
 村上ほか(2021) 温泉科学, 71, 66-84.
 Muramatsu et al. (2001) Earth and Planetary Science Letter, 192, 583-593.
 Price & Calvert (1977) Geochimica et Cosmochimica Acta, 41, 1769-1775.
 Saenko et al. (1978) Marine Biology, 47, 243-250.
 高橋ほか(1984) 地球科学, 38, 299-312.
 玉村ほか(2014) 地球化学, 48, 39-50.
 Tamamura et al. (2019) International journal of coal geology, 202, 14-26.
 Tomaru et al. (2009) Chemical Geology, 264, 221-231.
 Tomaru et al. (2007) Applied Geochemistry, 22, 676-691.
 Young & Langille (1958) Canadian Journal of Botany, 36, 301-310.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 村上拓馬, 玉村修司, 上野晃生, 玉澤聡, 猪股英紀, 木山保, 五十嵐敏文, 金子勝比古, 丸井敦尚	4. 巻 71
2. 論文標題 北海道における高濃度ヨウ素温泉の地球化学的・微生物学的特徴と成因	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 温泉科学	6. 最初と最後の頁 66-84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村上 拓馬, 玉村 修司, 上野 晃生, 玉澤 聡, 木山 保, 猪股 英紀, 青山 秀夫, 山口 眞司, 酒井 智生, 富山 眞吾, 五十嵐 敏文
2. 発表標題 北海道天北地域における高濃度ヨウ素を含む地下水について
3. 学会等名 資源・素材学会2023年度春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上拓馬
2. 発表標題 ICP分析による道内環境試料中のヨウ素研究の紹介
3. 学会等名 プラズマ分光分析研究会 第114回講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上 拓馬, 玉村 修司, 上野 晃生, 猪股 英紀, 青山 秀夫, 山口 眞司, 富山 眞吾, 五十嵐 敏文
2. 発表標題 北海道天北地域に胚胎する高濃度ヨウ素の起源
3. 学会等名 日本地球化学会第70回大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	玉村 修司 (Tamamura Shuji)	幌延地圏環境研究所	
研究協力者	上野 晃生 (Ueno Akio)	幌延地圏環境研究所	
研究協力者	玉澤 聡 (Tamazawa Satoshi)	幌延地圏環境研究所	
研究協力者	猪股 英紀 (Inomata Hidenori)	幌延地圏環境研究所	
研究協力者	早野 明 (Hayano Akira)	日本原子力研究開発機構	
研究協力者	町田 功 (Machida Isao)	産業技術総合研究所	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------