

# 共水性ガスとその鉱床 (その3)

福田 理 (燃 料 部)

## 1. 4. 3 ヨウ素

ヨウ素は原子番号53 原子量は126.91で 周期率表中第7族のハロゲン元素に属し 本属中唯一の固体元素である。 塩素および臭素と比べると 化学的活性はやや劣る。 またヨウ素は両性元素であり 正負両方の 1, 3, 4, 5, および7の原子価を有する。 ヨウ素は他のハロゲン元素とも反応し 一塩化ヨウ素 ( $\text{ICl}$ ) や三塩化ヨウ素 ( $\text{ICl}_3$ ) は比較的安定な化合物として知られており このほか五弗化ヨウ素 ( $\text{IF}_5$ ) や臭化ヨウ素 ( $\text{IBr}$ ) の存在も認められている。 酸化物も多く 次亜ヨウ素酸 ( $\text{HOI}$ ) ヨウ素酸 ( $\text{O}_2\text{IOH}$ ) および過ヨウ素酸 ( $\text{OI}(\text{OH})_2$ ) 等が知られている。 ヨウ素は有機化合物とも反応し 有機合成反応の中間体グリニヤル試薬 (Grignard reagents, ハロゲン化有機マグネシウム化合物で ヨウ化メチルマグネシウム  $\text{CH}_3\text{MgI}$  はその一例) や 触媒 (とくにCO付加反応) としてもひろく使われている。 そのほか 医薬品・殺菌剤や感光剤等として ヨウ素の用途は多い。 また 同位元素もトレーサーのほか 放射線医薬として治療に使用される。 最近では 水を分解して水素を得るのにヨウ素を使い研究が進み ヨウ素は水素エネルギーの担い手としても注目されている (福田 1976; 太田 1977)。

このように人類にとって重要なヨウ素は 現在世界で1年間におよそ1万数千tが使われているが 輸出能力を有するのは日本とチリだけで 両国の生産量を合せるとおよそ 10,000tとなり そのうちおよそ7,000トンがわが国の生産によるものである。 よく知られているように チリのヨウ素がチリ硝石 ( $\text{NaNO}_3$ ) の原料であるカリチェ (caliche) およびコストラ (costra) からチリ硝石を製造する際の副産物として生産されてきたのに対して わが国のヨウ素は共水性ガスのヨウ素に富むガス付随水から回収されるいわゆる鹹水ヨードとして生産されている。 そこで 本稿ではガス付随水に含まれるヨウ素に関する著者の考え方についてややくわしく述べるが それには臭素も一緒に扱う必要があるであろう。

### 1) ガス付随水中のヨウ素

#### A. 南関東ガス田地帯

上部鮮新統~中部更新統の上総層群に抱かれた南関東

ガス田地帯は おそらく現在確認されている世界最大のヨウ素鉱床でもあるだろう。 まず このガス田地帯の重要な部分を占め かつまとまった資料のある九十九里ガス田について ヨウ素鉱床という見地から見直してみよう。

先に紹介した九十九里ガス田産の多くのガス付随水の正確無比な分析の結果 (表17 18) に基づいて ハロゲン元素について磯村 (1967) が述べているところに 若干の私見を加えてまとめると 次のようになる。

#### i) $\text{Cl}^-$

九十九里ガス田のガス付随水には  $\text{I}^-$  および  $\text{Br}^-$  に比べて非常に多量の  $\text{Cl}^-$  が含まれているので  $\text{I}^-$  および  $\text{Br}^-$  を含めたいわゆる塩素度 (chlorosity) で  $\text{Cl}^-$  が示されている。  $\text{Cl}^-$  の分布を地層別にみると 一般に坑井深度が大きいほど濃度が増している。 また 地域的にみると 大多喜地区および一の宮で比較的少なく 以下旭 国吉および大東 茂原地区 匝瑳 東金 および横芝の順で濃度が増している。  $\text{Cl}^-$  の分布は初生的なものを示すというより 一般に天水の影響を示している。 もちろん 天水の影響が大きいほど  $\text{Cl}^-$  の濃度はより小さくなる。

#### ii) $\text{I}^-$

$\text{I}^-$  の含有量の平均値も  $\text{Cl}^-$  と同様に 同一地区では坑井深度は大きいほど大きくなっている。 地域的には多い方から 国吉 茂原 大多喜 太東 一の宮 東金 横芝 匝瑳 旭の順になり 九十九里浜南部地域に多く 同北部地域に少ない。 しかし これ等は  $\text{I}^-$  量の絶対値の分布であり  $\text{Cl}^-$  と同様に それだけで地域の変化を論ずることには問題が多い。

#### iii) ヨウ素-塩素比

ヨウ素-塩素比 ( $\text{I}^-/\text{Cl}^- \times 10^3$ ) の平均値について地層別の変化をみると 茂原地区では M-1 グループが最低で以下 M-2 M-3 と増大し M-4 で最高になる。 また 大多喜地区では O-1 グループが最高で O-2 がそれに次ぎ O-3 O-4 と減少する。

地域的にみると ヨウ素一塩素比の平均値は 国吉・大多喜のいわゆる夷隅川地域でもっとも高く 茂原 太東 一の宮がこれに次ぎ さらに東金 横芝 匝瑛と順次減少し 旭で最低になる。すなわち 夷隅川地域を頂点として 九十九里沿岸を北上するほど  $Cl^-$  に対する  $I^-$  が減少している。

#### iv) $Br^-$

$Br^-$  の含有量の平均値も  $I^-$  と同様に 同一地区では坑井深度が大きいほど大きく 茂原地区では M-1 グループから深部へ向って M-2 M-3 と順次増大し M-4 グループで最大になる。大多喜地区でも  $Br^-$  は O-1 グループから O-2 と増え O-3 になると少し減るが O-4 では急激に増えており 全体としてはやはり深部ほど大きくなる傾向を示す。

地域的にみると  $Br^-$  の多い方から茂原 大多喜 太東 国吉 一の宮 東金 横芝 匝瑛 および旭の順になり  $I^-$  の場合とよく似ている。

#### v) 臭素一塩素比 ( $Br^-/Cl^- \times 10^3$ )

臭素一塩素比 ( $Br^-/Cl^- \times 10^3$ ) の分布状態は 地層別にみても また地域的にみても ヨウ素一塩素比の場合とよく似ている。すなわち 茂原地域では 浅い方の M-1 グループと M-2 グループとはほとんど差がないが 深い方の M-3 グループと M-4 グループになるとその比が増加している。大多喜地区でも O-1 グループがもっとも大きく O-2 がそれに続き O-3 O-4 となると減少している。

地域的にみても 大多喜 太東 国吉 一の宮 茂原 東金 横芝 匝瑛 および旭の順となり ヨウ素一塩素比の場合と同じように 夷隅川地域で大きく 九十九里浜沿岸を北上するに従って小さくなっている。

#### vi) $I^-/Br^-$ 比

$I^-/Br^-$  比の平均値は 地層別には 茂原地区では M-1 (0.82) M-2 (0.83) M-3 (0.86) および M-4 (0.94) の順となっているが 大多喜地区では O-4 (0.81) O-2 (0.86) O-1 (0.88) および O-3 (0.90) の順になっていて 茂原地区のように 下位のものほど  $I^-/Br^-$  比が大きいとはいえない。しかし 地域的には 東金と横芝の間を境として これより南の大多喜 (0.86) 国吉 (1.02) 太東 (0.83) 一の宮 (0.83) 茂原 (0.99) および 東金 (0.82) の  $I^-/Br^-$  比が 0.80 以上のグループと 北にある横芝 (0.69) 匝瑛 (0.66) 旭 (0.66) のこの比が 0.70 以下のグループとに大別される。

#### vii) $dBr^-$ および $dI^-$

杉崎隆一ほか 3 名 (1963) は 上総層群の堆積当時の海水の組成が現在の海水のそれと同じであったと仮定して この海水が地層中にとりこまれ かつその後の変化を受けて現在のガス付随水になった と考えている。この観点に立てば ガス付随水中の  $Br^-$  は 堆積当時の海水に含まれていた  $Br^-$  に その後生物遺体等の分解によって付加された  $Br^-$  が加ったものと考えられる。この堆積後に付加された  $Br^-$  すなわち  $dBr^-$  は 希釈度の基準に吸着・溶出等による変化の少ない  $Cl^-$  を用いて 次の式によって算出される。

$$dBr^- = Br^-_{sample} - Br^- \times \frac{Cl^-_{sample}}{Cl^-_{sea}}$$

$dBr^-$ :  $Br^-$  の変化量

$Br^-_{sample}$ : ガス付随水中の  $Br^-$  量

$Br^-_{sea}$ : 海水中の  $Br^-$  量

$Cl^-_{sample}$ :

$Cl^-_{sea}$ :

このようにして計算した  $dBr^-$  の分布をみると 地層別には その平均値 (単位は mg/l) が 茂原地区では M-1 (53.1) から下部層へ向って M-2 (58.3) M-3 (69.6) と順次増大して M-4 (73.0) で最高になっている。また 大多喜地区では  $dBr^-$  の分布の特徴は  $Br^-$  のそれと似ていて O-1 (71.9) から O-2 (79.5) へ向って増加するが O-3 (66.9) では減少を示し O-4 (80.9) になると再び急に増加している。一方 地域的には  $dBr^-$  の平均値は 大多喜 (79.5) 太東 (74.2) 茂原 (73.0) 国吉 (72.0) 一の宮 (68.4) 東金 (67.7) 横芝 (56.5) 匝瑛 (49.2) および旭 (21.8) の順になり  $I^-$  や  $Br^-$  の場合と類似の特徴を示している。

同様にして  $I^-$  について  $dI^-$  も考えられるわけであるが 海水中の  $I^-$  はガス付随水中の  $I^-$  に比べて桁ちがいに小さいから 先に述べた  $I^-$  をそのまま  $dI^-$  と考えて 差し支えない。

#### viii) $dI^-/dBr^-$ 比

$dI^-/dBr^-$  比の平均値は 地層別には 茂原地区でも また 大多喜地区でも  $I^-/Br^-$  比と同様に 大きな差はみれない。すなわち 茂原地区では  $dI^-/Br^-$  比が浅い方から M-1 (1.6) M-2 (1.7) M-3 (1.6) および M-4 (1.8) となっており また 大多喜地区では O-1 (1.5) O-2 (1.5) O-3 (1.7) および O-4 (1.5) となっている。しかし 地域的にみると  $I^-/Br^-$  比では 東金と横芝の間を境にして 2 つのグループに分けられたのに対して  $dI^-/dBr^-$  比をとると その平均値は 大多喜 (1.5) 国吉 (1.9)

太東(1.5) 一の宮(1.5) 茂原(1.8) 東金(1.8) 横芝(1.5) 匝差(1.5) および旭(2.4)となっており 旭が例外的に高いほかは とくにみるべき特徴はない。

以上のほかに 磯村(1967)は  $Ca^{2+}$   $Ca^{2+}/Cl^-$  比  $Mg^{2+}$   $Mg^{2+}/Cl^-$   $HCO_3^-$  および  $NH_4^+$  についても論じているが 問題の  $I^-$  との関連性が薄いので これ等に関する紹介を省略する。

さて 上に紹介した磯村(1967)のまとめと内容的に重複するところがないわけではないが  $I^-$  と  $Br^-$  については 次のようなまとめ方もある。それは 次の式に示すところから従って 塩分 35‰ の場合に換算した  $Br^-$  を 同様の換算を行った  $I^-$  に対してプロットしてやることである。

$$Br^-(35‰) = Br^-_{sample} \times \frac{Cl^-_{sea}}{Cl^-_{sample}}$$

$$I^-(35‰) = I^-_{sample} \times \frac{Cl^-_{sea}}{Cl^-_{sample}}$$

一般に海水の組成は g/kg または mg/kg で与えられているのに対して 磯村(1967)のガス付随水の分析値は mg/l で与えられているが 単位を mg/kg とした場合と mg/l とした場合との間には 数値の上ではほとんど差がないので ここでは海水の  $Cl^-$  を 19,350mg/l として換算を行った。このようにして得られた  $Br^-$  と

表27 九十九里ガス田のガス付随水の  $Br^-$  と  $I^-$

地区	グループ	$Br^-(mg/l)$	$I^-(mg/l)$
茂原	M-1	136.4	113.4
	M-2	134.7	114.0
	M-3	134.5	123.0
	M-4	143.2	133.8
大多喜	O-1	170.6	150.2
	O-2	159.6	136.8
	O-3	140.9	125.1
	O-4	146.5	118.1
国本 太東 一の宮 東金 横芝 匝差 旭		146.0	148.8
		148.5	121.6
		144.9	120.2
		124.4	102.4
		122.3	84.2
		118.0	78.3
		90.9	60.3

( $Cl^- = 19,350mg/l$  に換算; 原分析値は磯村(1967)による)

$I^-$  の値(表27)を 後者を横軸とし前者を縦軸とする直角座標にプロットしたのが図12の黒丸である。この黒丸の分布は以上のようにして示めた  $Br^-$  と  $I^-$  との間に直線的な正相関関係があることを示している。表27の値から最小自乗法によって  $Br^-$  と  $I^-$  との間の一次式とした場合の関係式を求めたのが次の式である。

$$(Br^-) = 58.5 + 0.684 \times (I^-)$$

上総層群のガス付随水中の  $I^-$  および  $Br^-$  の分布の性格を正しく把握するには 範囲をもっとひろげて調べてみる必要があるだろう。それには河井・福田(1973)がまとめた表28が便利である。この表の中には上総層群のガス付随水の分析値が23例与えられているが 古い分析値が多い関係上 分析技術がデリケートな  $I^-$  および  $Br^-$  については 九十九里ガス田のものを除くと 大体信用をおけると判断されるのは 残念ながら9例にすぎない。この9例について 先に述べたようにして  $Cl^-$  が 19,350mg/l の場合に換算した  $Br^-$  および  $I^-$  を求めて示したのが表29であり またこれ等を図示したのが図12の白丸である。これは先に述べた黒丸の分布より多少分散しているが  $Br^-$  と  $I^-$  との間にはおおよそ黒丸の場合と同様の直線的な正相関関係があるとみてよさそうである。

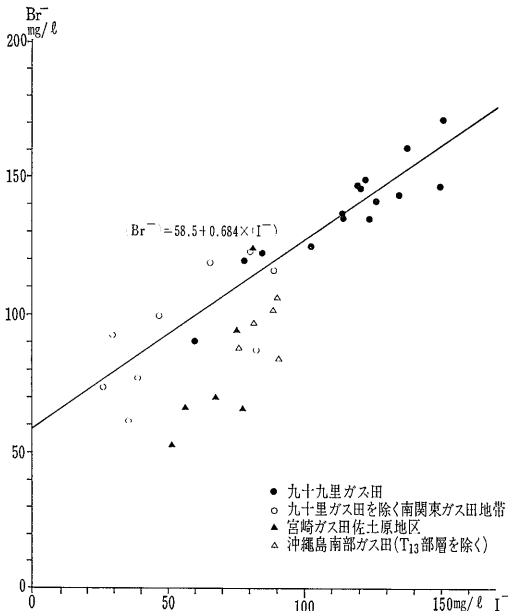


図12 共水性ガスの付随水の  $Br^-$  と  $I^-$  ( $Cl^- = 19,350mg/l$  換算)

表28 南関東ガス田地帯のガス付随水の分析例

地区	坑井名	採取深度 (m)	採取層位	主 要 成 分														ガス量 (m <sup>3</sup> /日)	水量 (m <sup>3</sup> /日)	ガス水比	分析者
				pH	f.CO <sub>2</sub> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (g/l)	Br <sup>-</sup> (mg/l)	I <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (g/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	KMnO <sub>4</sub> 消費量 (mg/l)	I <sup>-</sup> (-mg) /Cl <sup>-</sup> (g)					
上 滝	412	120~500	大田代 黄和 田上部	7.7		969	13.13	61.2	105.1	35.2			129	277	234	8.00			地質調査所		
茨 隅	NR 11	100~462	大田代中部~黄 和田上部	7.3		1,085	16.72	71.2	122.3	54.6			146	248	292	7.32			"		
古 沢	古沢(大東)R 2	(166~) 680~800	(黄和田~)大原	7.5		1,490	19.10		125.5	179			169	464	180	6.57	300±	550±	0.55±	"	
長者町	SR 1	602~1,002	勝 浦	7.5	5.0	411	19.68	118	90	80.0	11.74	373	440	262		4.57	280±	190±	1.4~1.5	"	
一ノ宮	T 4	440~550	黄 和 田	7.5		1,620	13.02	49.2	86.8	69.8			93	323	255	6.66				"	
茂 原	八留 R 11	313~506	梅ヶ谷下部~大 田代	7.7	14	780	17.13		82	107			187	460	176	4.79	(2,440)	(106)	(23)	"	
細 草	細草 R 1	403~667	梅ヶ谷中~下部 大田代	7.6	37	1,144	17.30	61.1	99.7		9.8	305	351	500	232	5.76			1.2±	"	
大 綱	KR 2	803~1,360	梅ヶ谷中部~黄 和田上部	7.8	6.1	948	19.21	42	89	115	11.40	410	238	342	267	4.63	1,000±	430±	2.3±	"	
成 東	成東 R 10	1,500~1,795	大原およびそれ 以下の上総層群	7.55		576	19.04	117	64.9	7.3			382	264	221	3.41	2,955	1,251	2.36	帝 石	
横 芝	横芝(富士)R 1	624~850	黄 和 田	7.5	57.2	1,397	19.00	68.2	90.5	34.2	10.60	340	194	550	216	4.76	1,700	960	1.77	地質調査所	
水更津	水更津(天天) R 1	741~895	岩 坂?	7.7	6	1,293	5.88		18		4.00	120	48	54	123	3.06	(400)	(430)	(0.93)	"	
千 葉	CR (県) 1	650~885	笠森中~下部 表層	7.9		1,005	19.53	101	47.0	254			207	698	250	2.41	2,060 ~2,190	1,300±	1.6~1.7	"	
四街道	四街道 R 2	1,503~1,800	大田代, 黄和田	7.75		656	19.41	123	80.6				332	271	166	4.15	4,100	1,630	2.54	帝 石	
船 橋	FR 5	992~1,298	江東砂層とその 上位の上総層群	7.7		532	18.62	201	40	267	10.40	36	339	514	264	2.15	3,000	1,130	2.66	地質調査所	
成 田	成田 R 1	855~955	大田代 (黄和 田上部)	7.6	15.4	544	19.10	128	43.6	54	11.58	953	207	418	187	2.28	2,500+	1,400	1.8+	"	
竜ヶ崎	竜ヶ崎(新利根) R 1	(613~) 750~813	(梅ヶ谷)大田代	7.5	30.6	329	14.11	54	19.5	53	8.02	305	302	266	60	1.38	2,590	1,620	1.60	"	
野 田	野田 R 1	900~1,035	上総層群基底部	7.4	10.0	348	7.43			1.6	4.20	83	318	141	12		780	1,400	0.56	"	
草 加	草加(帝石)R 1	1,311~1,792	上総層群下部 中新統	6.6		265	18.10	76.7	15.9	12			893	549	284	0.88	4,000	2,350	1.7	帝 石	
江戸川	ER 2a	946~1,565	江東砂層より下 位の上総層群	7.7	25.0	789	17.82	71.5	36.4	153	11.00	370	279	328	344	2.04	1,040+	400+	2.4~3.4	地質調査所	
	ER 10c	1,185~1,690	江東砂層より下 位の上総層群基 底まで	7.7	2.8	545	19.17	87	81.4	185			273	315	450	4.24	800 ~1,500	420 ~700	1.9~2.5	河 井 ら	
江 東	江東試1	(409~) 534~590	江東砂層(とその 上位の上総層群)	7.8	22	1,118	9.05	29	17	40	5.48	168	132	183			1,000 ~1,250	750 ~890	1.3~1.5	地質調査所	
	大森 R 1	(784~)890 ~900(~855)	江東砂層より下 位の上総層群	7.8		616	12.60	60.7	26.4	112	8.01	380	163	154	64	2.10	1,050	580	1.81	"	
京 東 江 東 江 戸 川 以 外	中目黒試雑	700±	"	8.0	0	1,920	0.50			26.5			7.6	6.5	875		少量	少量	0.4±	"	
	保土ヶ谷(相生) R 1	359~600	" (大船)	7.8	13	2,538	0.82			9					1,526		(80)	(234)	(0.34)	河 井 ら	
横 浜	保土ヶ谷(帝石) R 1	1,260~1,340	逗 子	7.3		231	17.14		4.2	70			1,330	166		0.25			(1.62)	帝 石	

(注) 1) 水色は、中目黒試雑、保土ヶ谷(相生) R1で暗褐色であるが、他はおおむね無色ないし微黄色  
 2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、保土ヶ谷(帝石) R1で23mg/l認められたほかには、ほとんどない  
 3) Feは一般に数mg/l以内で認められるが、その大部分はFe<sup>2+</sup>であって、Fe<sup>3+</sup>はきわめて少ない  
 4) ガス量、水量、ガス水比の値のうち( )内のものは、水試料採取時でないときの値

(河井・福田 1973)

ガス付随水中の I<sup>-</sup> を考える上にもう1つ重要なのはヨウ素一塩素比である。これについても 上と同様に範囲をひろげ かつ磯村(1967)とは少しちがった見方をしてみよう。表18および表28から 梅ヶ谷・大田代の両層およびその相当層あたりからおもに産出したと考えられるガス付随水を選び それ等のヨウ素一塩素比をまとめて示したのが表30である。本表から明らかなように ヨウ素一塩素比は九十九里ガス田で 5.77~7.75 四街道・船橋(東京湾東北岸)で 2.15~4.15 またその他の地区で 1.38~2.28 である。石和田靖章ほか2名(1962)が研究した底棲有孔虫群集からみると このようなガス付随水を産する諸層の堆積環境は 九十九里ガス田では 半深海帯の上部 東京湾東北岸では大体外浅海帯 またその他の地区では内浅海帯である。

表29 九十九里ガス田を除く南関東ガス田地帯の Br<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> およびヨウ素一塩素比 (I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>×10<sup>3</sup>)

地区	坑井名	Br <sup>-</sup> (mg/l)	I <sup>-</sup> (mg/l)	ヨウ素一塩素比
長者町	SR1	116.0	84.5	4.57
成 東	成東R10	118.9	66.1	3.41
千 葉	県 CR1	100.1	47.2	2.41
四街道	四街道 R2	122.6	80.4	4.15
竜ヶ崎	新利根R1	74.1	26.7	1.38
江戸川	ER2B	77.6	39.5	2.12
江戸川	ER10C	87.8	82.2	4.25
江 東	江東試1	62.0	36.3	1.88
大 森	大森 R 1	93.2	30.5	2.10

注 Br<sup>-</sup> および I<sup>-</sup> は Cl<sup>-</sup>=19,350 mg/l 換算

B. 新潟産ガス地域

ここに新潟産ガス地域としたのは いわゆる新潟水溶性ガス田で 新潟市周辺の 755km<sup>2</sup> の面積を占め その原始飽和埋蔵量は 105.7×10<sup>9</sup>m<sup>3</sup> と計算されている(地質

表30 上総層群中部層のガス付随水の  
ヨウ素—塩素比 (I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>×10<sup>8</sup>)

地 区	グループまたは坑井	I <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup> ×10 <sup>8</sup>
茂 原	M-1	5.77
	M-2	5.82
	M-3	6.34
	M-4	6.91
大 多 喜	O-1	7.75
四 街 道	四街道 R 2	4.15
	FR5	2.15
船 橋	成田 R 1	2.28
成 田	新利根 R 1	1.38
竜 が 崎	ER2B	2.04
江 戸 川	江東試 1	1.88
江 東	大森 R 1	2.10
大 森		

調査所石油課 1975)。南関東ガス田地帯に次ぐこのような大量の天然ガスは新潟県下の浜忠累層以上の上部新生界に貯留されている。中条ガス田を除く新潟産ガス地域においては 牧山鶴彦 (1963) によれば 上位より G<sub>1</sub> G<sub>2</sub> G<sub>3</sub> G<sub>4</sub> G<sub>4</sub>' G<sub>5</sub> G<sub>6</sub> G<sub>6</sub>' G<sub>7</sub> および G<sub>8</sub> の10ガス層が認められる。そして G<sub>1</sub>は沖積層に G<sub>2</sub> から G<sub>5</sub>までの5ガス層は蒲原層群に G<sub>5</sub>は和南津累層に G<sub>5</sub>'は白岩累層に G<sub>6</sub>は西山累層に また G<sub>7</sub>は浜忠累層に属する ということである。しかし 沖積層の基底は G<sub>1</sub> のトップより上にある (福田ほか2名 1966)。また G<sub>5</sub> は P G<sub>6</sub> は Q G<sub>7</sub> は R そして G<sub>8</sub> は S の名で呼ばれることもある。さらに 西蒲原—内野地区および南蒲原—中蒲原地区では G<sub>4</sub>'の下に G<sub>4</sub>'' G<sub>5</sub>'の下に G<sub>5</sub>' そして長岡地区では Q<sub>7</sub>'の下に G<sub>7</sub>' というように G<sub>4</sub>'' G<sub>5</sub>' および G<sub>7</sub>' という3ガス層を認めるのが 現在一般に行われている見方である (新潟県)。なお 先に述べた原始飽和埋蔵量の計算の対象としたのは G<sub>4</sub> 以下の諸ガス層である。G<sub>8</sub> は礫の発達のない浜忠累層にほかならない。

最近の米谷盛寿郎ほか2名 (1976) の研究によれば 186 万年前といわれる彼等の年代基準面 D すなわち *Globoquadrina asanoi* が消滅するところは 西山累層の基底の上方の全層厚の 1/3 ほどのところにある。また 116万年ほど前といわれる年代基準面 C すなわち *Globigerina pachyderma* が右巻き優先から左巻き優先

に急変するところは 層厚による本層の中・上部の境界の少し下位にある。以上のことから 堆積測度を一定として西山累層の基底および上限の年代を求めると それぞれおよそ 270 万年前および 3 万年前となり 後者についてはこの方法がまったく適用できないことを示している。しかし 本層の基底の年代については もう 1 つの手掛りがある。それは Blow (1969) の N. 20帯から出現するとされている *Globorotalia crassaformis* (s. l.) が 西山累層の下半部にみられる (米谷ほか2名 1976) ことである。これは 西山累層の堆積が始ったのは およそ 400 万年前より後のことであったことを意味する。

以上に述べたことを総合すると 新潟産ガス地域における諸ガス層を含む地層群は およそ 400 万年前より後であるが 270 万年前後までの間に堆積を開始し ところによっては不整合を挟みながら 2万年前頃までに堆積を終えたことになる。これ等一連の地層群は おもにシルトからなる西山累層を除くと シルト 砂 および礫からなっている。西山累層は純海成層であるが 残りの後西山更新統は 浅海 潟 および河口の堆積物の複雑な組合せからなっている。

新潟産ガス地域における最大産ガス深度は 1,500m を少しこえるが 天然ガスの多くは 200m ないし 800m の深度から採取されている。後西山更新統から採取されているガス付随水の Cl<sup>-</sup> は 40~60mg/l であるが その Cl<sup>-</sup> は 10,000~20,000mg/l であるから ヨウ素—塩素比の平均値はおよそ 3.3 である。新潟市の西南にある西蒲原ガス田においては G<sub>4</sub> G<sub>5</sub> および G<sub>6</sub> の3ガス層から採取されている 1日当りおよそ 60,700kl のこのようなガス付随水が ヨウ素原料として伊勢化学工業 (株) 黒崎工場へ送られている。

新潟産ガス地域の北部の海岸寄りに位置する中条共水性ガス田には 上方から下方へ向って 5層から15層までの11枚のガス層が認められている。これ等のうち5層から8層までの4ガス層は後西山更新統に属し 9層以下の7ガス層は西山累層に挟有されている。現在採取されているのは 8層から14層までの7ガス層であるが 8層を除く6ガス層は 大体外浅海相の堆積物である西山累層に属する。以上の7ガス層から産出する 1日当りおよそ 13,780kl のガス付随水が ヨウ素原料として日本ハロゲン (株) の工場に送られている。このガス付随水の平均的な I<sup>-</sup> および Cl<sup>-</sup> は それぞれ 78mg/l および 20g/l であるから ヨウ素—塩素比の平均値は 3.9 である。

表31 宮崎ガス田佐土原地区のガス付随水の Br<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> およびヨウ素—塩素比 (I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>×10<sup>3</sup>)

地区	坑井	Br <sup>-</sup> (mg/l)	I <sup>-</sup> (mg/l)	ヨウ素—塩素比
大炊田	SR-1	123.9	81.6	4.22
那珂	SR-2b	53.9	51.7	2.67
前牟田	SR-3	94.8	75.4	3.89
福島	SR-4	69.6	68.1	3.52
明神山	SR-5	67.3	56.6	2.93
明神山	SR-5b	67.1	77.7	4.01

注 Br<sup>-</sup> および I<sup>-</sup> は Cl<sup>-</sup>=19,350mg/l 換算

表32 宮崎層群の基底粗粒層のガス付随水のヨウ素—塩素比 (I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>×10<sup>3</sup>)

坑井	ヨウ素—塩素比
宮崎温泉源泉	4.31
宮崎温泉病院源泉	5.05
貝島日南1号井	3.54
貝島日南2号井	3.76
貝島日南4号井	3.78
北郷町R2号井	4.12
北郷町R1号井	4.59

C. 宮崎・日南ガス田

宮崎ガス田佐土原地区のガス付随水の水質(表20)から Cl<sup>-</sup>=19,350mg/l に換算した Br<sup>-</sup> および I<sup>-</sup> の値が表31に示されている。これ等をプロットしたのが図12の黒三角であるが Br<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> の間にはやはり直線的な正相関関係がありそうである。また表31にはヨウ素—塩素比も示されているがその値は2.67~4.22 平均3.54で堆積環境の近い東京湾東北岸地域のものに近似した値を示している。表32にみられるように宮崎層群の基底粗粒層のガス付随水のヨウ素—塩素比は3.54~5.05 平均4.16でその大部分が上位の綾部層や郷の原部層に由来するとしてもヨウ素—塩素比が大きすぎるようにみえる。その原因の1つは分析技術のデリケートな I<sup>-</sup> の濃度が過大に出ていることにあるのかもしれない。

D. 沖縄島南部ガス田

沖縄島南部ガス田のガス付随水の水質(表22 24)から Cl<sup>-</sup>=19,350 mg/l に換算した Br<sup>-</sup> および I<sup>-</sup> の値ならびにヨウ素—塩素比をとりまとめて示したのが表33で

ある。本表に基づいて I<sup>-</sup> に対応する Br<sup>-</sup> の値をプロットしたのが図12の白三角である。この分布も宮崎ガス田佐土原地区のものと同様に Br<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> との間に直線的な正相関関係があることを示しているようにもみえるが各点が集中しすぎているためこの正相関関係が確かであるとはいいい切れない。しかしもしそうであると仮定するとこの正相関関係を示す直線は宮崎ガス田佐土原地区についてのそれに近いが後者より幾分右下側にくるようである。また島尻層群の基底粗粒層のものを除くと本ガス田のガス付随水のヨウ素—塩素比は3.94~4.67 平均4.41で上総層群中部層のガス付随水のそれと比べてみると東京湾東北岸のものより幾分大きい値を示している。これは化石によって示される堆積環境から想定される一般的傾向とも調和的である。すなわち島尻層群豊見城累層の主部が堆積したのは半深海帯の最上部あたりと想定されるのである。Operculina を含む島尻層群の基底粗粒層(T<sub>13</sub>部層)のガス付随水のヨウ素—塩素比(2.53)が堆積環境から想定される値よりいささか大きいのは上位のT<sub>12</sub>部層(泥質層)から絞り出された間隙水が混入していると

表33 沖縄島南部ガス田のガス付随水の Br<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> およびヨウ素—塩素比 (I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>×10<sup>3</sup>)

坑井	ガス層	Br <sup>-</sup> (mg/l)	I <sup>-</sup> (mg/l)	ヨウ素—塩素比
沖縄県1号試験井	T <sub>5</sub> (最上部)	97.4	81.5	4.21
沖縄県2号試験井	T <sub>5</sub> (下部)	85.1	90.4	4.67
同上	T <sub>5</sub> (下部)	87.6	76.2	3.94
沖縄県3号試験井	T <sub>8</sub> , T <sub>5</sub>	102.0	88.2	4.56
具志頭R1号井	T <sub>1</sub> , T <sub>8</sub>	106.3	89.9	4.65
沖縄県2号試験井	T <sub>13</sub>	—	49.0	2.53

注 Br<sup>-</sup> および I<sup>-</sup> は Cl<sup>-</sup>=19,350/l 換算

して 説明できそうである。

2) 海水中のヨウ素と臭素

表15に示されているように 海水にはヨウ素が  $I^-$  および  $IO_3^-$  の形で  $6.4 \times 10^{-5} \text{ g/kg}$  また臭素が  $Br^-$  の形で  $0.0673 \text{ g/kg}$  含まれている。そして  $I^-$  の形のヨウ素の濃度は  $5 \times 10^{-5} \text{ g/l}$  である (磯村 1967) とされている。すなわち 海水中のヨウ素はほとんどないといつてよいのに対して 臭素は原子比でそのおよそ 1,670 倍も含まれている。これは次のようにして求められる。

$$\frac{6,730 \times 10^{-5}}{6.4 \times 10^{-5}} \times \frac{126.9}{79.9} = 1,670$$

ここに 79.9 および 126.9 はそれぞれ臭素およびヨウ素の原子量の概数である。

3) 海底堆積物中のヨウ素と臭素

海成層のガス付随水中のヨウ素と水素を理解するには先に述べた海水の化学的性質 とくに海水中のヨウ素と臭素のあり方に加えて 現在の海底堆積物中のこれ等両元素に関する知識が不可欠であることはいうまでもない。しかし この目的に使える公表された資料は少く 英国の PRICE, N. B. ほか 2 名 (1970) の論文に依存せざるを得ない点が多いことは 同じ島国であり かつ世界一のヨウ素生産国であるわが国としては淋しい限りである。

PRICE 等が研究したのは ノルウェーの北部およびソビエトの西北端部に接する Brents 海の西南部で その海底地形 (深度分布) および コアが採取された位置は図13に示すとおりである。本海域の凹所は泥および細

粒のシルトで被われており また高所は砂 シルト質砂および礫で被われている。堆積物の試料は42地点で重力コアリング (gravity coring) によって採取された。コア径は 6cm である。深さ 1cm までの表層堆積物のヨウ素含有量 (ppm) の分布の傾向は図に示すとおりで臭素含有量 (ppm) の分布もこれによく似ている。ヨウ素含有量が小さいのは西南部および東南部の海底台地 (platform) とくにノルウェーとロシアの海岸に近いところである。また ヨウ素および臭素の含有量がもっとも大きいのは 中央凹所および西舟状海盆である。そして ノルウェーの北端から中央高地に向って ヨウ素含有量の小さいところが張り出している。ソビエトの VINOGRADOV, A. P. (1939 1959) は現在の海底堆積物のヨウ素 (および臭素) 含有量は 粒径および有機物含有量の両方と関係があることを暗示しているが これは上に述べた両元素の分布にもよく現われている。図15および図16にみられるように ヨウ素および臭素は表層堆積物中の有機炭素とよい正相関関係を示している。

ヨウ素および臭素は すべてのコアで とともに深度が増すと含有量を減ずる。表34のなかの EH59 71 および72のコアでは 両元素は深度とともに規則正しく減少している。これ等のコアの有機炭素の値は比較的一定している。他のコア (たとえば EH57 67 73 79 および85) では ヨウ素および臭素の値は急に減少しているのに対して 有機炭素は深度によって比較の変らないか 著しく減じている。以上のような急な変化を示す深度はコアによって異なるが それ以深では両ハロゲン元素の含有量は比較的一定している。ヨウ素および臭

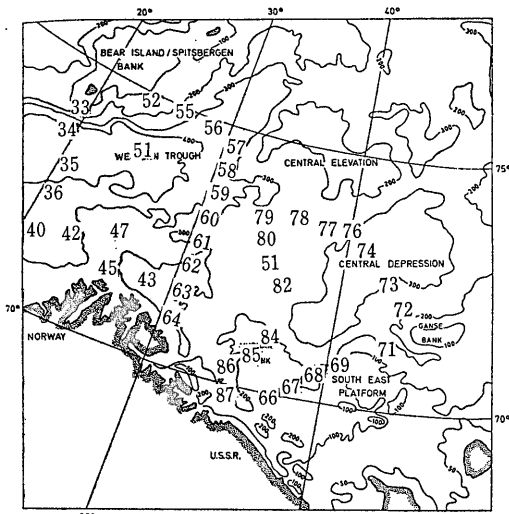


図13 南 Barents 海の等深線図とコアの採取地点 (PRICE ほか 2 名 1970)

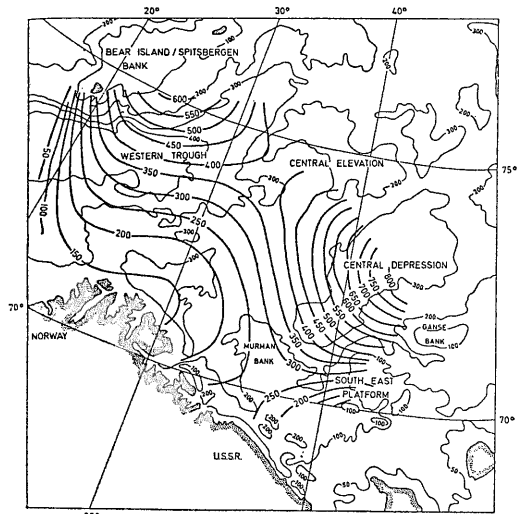


図14 南 Barents 海の表層堆積物 (0-1cm) 中のヨウ素含有量 (ppm) (PRICE ほか 2 名 1970)

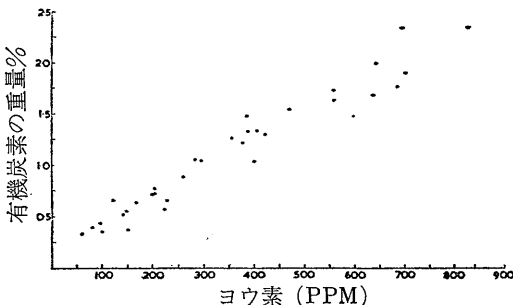


図15 南 Barents 海の表層堆積物 (0-1cm) 中のヨウ素と有機炭素との関係 (PRICE ほかに 2名 1970)

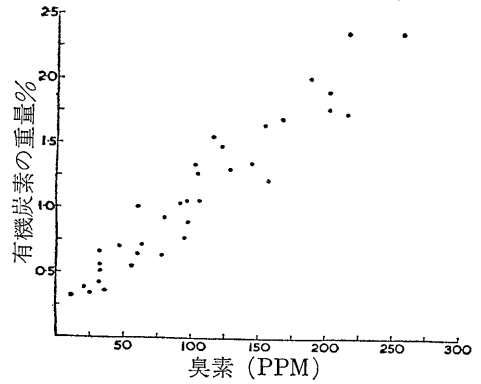


図16 南 Barents 海の表層堆積物 (0-1cm) 中の臭素と有機炭素との関係 (PRICE ほかに 2名 1970)

素の場合と同様に I/C は深さが増すにつれて一様に減少するか いろいろな深度で急に変化する。この深度以下では I/C は比較的一定している。

PRICE 等の研究の成果のなかで ガス付随水のヨウ素および臭素を考える上にもっとも重要なのは ある深度以下のヨウ素 臭素 および有機炭素の含有量 ならびに I/C の値がかなり一定に近くなっていることである。この深度はコアによって異なるが 10cm ないし 30cm である(表34)。ただし EH59 および EH72 のコア尻においてもなおこの深度に達していないようなので

以下にこの2本のコアを除いたものについて若干の計算を試みよう。

EMERY, K. O. (1960) が南カリフォルニア沖について研究した結果によれば 海底直下でおよそ180~290%を示す含水比 (water content) は 一般に海底下 30cm までの間に急速に減少しておよそ120~240%となり 以下の減少の速度はきわめて小さく かつほとんど一定しているから Barents 海のコアの 10~30cm 以深の含水比もやはり120~240%程度とみられる。

表34 南 Barents 海から採取されたコア (8本を選択) 中のヨウ素 臭素 および有機炭素の深度分布

コア番号	EH 57 (74°22'N 30°31'E)				EH 59 (73°30'N 30°30'E)				EH 67 (70°15'N 38°13'E)				EH 71 (71°17'N 43°30'E)			
	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C
0-1	388	102	1.33	292	365	97	1.47	248	400	92	1.04	384	290	70	1.04	279
0-5	168	50	1.28	131	350	89	1.39	252	268	66	0.96	279	270	68	1.33	203
10-15	23	8	1.32	17.4	-	-	-	-	155	35	0.76	204	125	40	0.98	128
20-25	22	5	1.35	16.3	-	-	-	-	55	20	0.33	166	115	33	0.88	130
30-35	26	7	1.31	19.8	205	58	1.17	175	30	13	0.39	77	62	16	0.80	76
40-45									10	11	0.39	26	76	25	0.82	93
50-55									17	10	0.33	51	60	14	0.78	77
60-65									31	12	0.44	77				

コア番号	EH 72 (72°00'N 44°10'E)				EH 73 (72°32'N 42°50'E)				EH 79 (73°24'N 33°32'E)				EH 85 (70°45'N 35°22'E)			
	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C	I	Br	C	I/C
0-1	828	257	2.35	352	643	187	2.00	322	202	47	0.71	284	121	32	0.67	180
0-5	802	270	2.63	305	651	193	2.24	291	87	35	0.97	90	129	35	0.72	179
10-15	648	240	2.73	237	424	145	2.06	206	60	10	1.17	51	25	5	0.39	64
20-25	545	188	2.16	252	202	85	1.26	160	42	10	1.33	31	26	2	0.57	46
30-35	530	195	2.19	242	27	<2	0.66	41	54	5	1.26	42	15	<2	0.68	22
40-45	515	170	2.22	232	38	<2	0.81	47	35	15	1.34	26	32	8	0.38	84
50-55	443	178	2.00	221					40	<2	1.36	29				
60-65	465	165	2.05	227					50	10	1.17	42				

注  
分析は無食塩基 (salt-free basis) で行われた。I および Br は乾燥試料中の ppm 有機炭素 (C) は重量% また I/C 比は I/C×10<sup>4</sup> で示されている。  
(PRICE ほかに 2名 1970)



ところで 一般の堆積土の構成要素の相互関係は図17  
 のようになっており 含水比  $w$  は

$$w = \frac{W_w}{W_s} \times 100(\%)$$

として定義されている。したがって 図17の場合のよ  
 うに 気体の部分がないとすると 固体部分(土粒子)に  
 対して  $x$  (ppm) 含まれているある成分が 液体部分  
 (水)に全部移った場合の液体部分(水)に対する濃度  $y$   
 (ppm) は 次のようにして求められる。

$$y = x \times \frac{W_s}{W_w} = \frac{x}{w} \times 100 \text{ (ppm)}$$

EH59 および EH72 を除く表34のヨウ素の安定した  
 値 ( $x$ ) は 10~76ppm であり また含水率は 120~240%  
 程度と考えられるから このヨウ素が全部液体部分(水)  
 に移った場合のそれに対する濃度  $y$  (I) の考えられる最  
 少の値は

$$y \text{ (I)} = \frac{10}{240} \times 100 = 4.17 \text{ (ppm)}$$

であり また最大の値は

$$y \text{ (I)} = \frac{76}{120} \times 100 = 63.3 \text{ (ppm)}$$

である。また EH59 および EH72 を除く表27の臭  
 素の安定した値 ( $x$ ) は 2~25 ppm であるから 同様に  
 して 臭素に関する  $y$  (Br) の考えられる最小の値およ  
 び最大の値を求めると それぞれ 0.833 ppm および  
 20.8 ppm である。ただし 以上の計算に当っては  
 含水比として EMERY がカリフォルニア沖の堆積物につ  
 いて求めた120~240%という値が採用されている。 日  
 本工業規格に規定された土質試験の場合の含水率の求め  
 方と同様に もし EMERY が 105~110°C に加熱した場

合の減量から含水率を求めているとすると 鉱物中の水  
 まで失われてしまう(本島・永田 1973) ため 120~240  
 %という含水率の下限・上限とも大きすぎるおそれがある。  
 したがって 上に求めたヨウ素および臭素の濃度  
 の考えられる最少値および最大値は いずれも小さすぎ  
 る値であるかも知れない。

以上のようにして求めたヨウ素濃度の最高値63.3ppm  
 は 現在わが国でヨウ素原料として使われている塩水の  
 ヨウ素濃度の最低値のおよそ 40ppm をかなり上まわる  
 値である。しかし この伊勢化学工業(株)黒崎工場  
 (新潟県)の原料塩水の塩素の濃度はおよそ 14,700ppm  
 であるから もしこの塩水の天水の影響を受けていない  
 ものがあるとすると そのヨウ素濃度はおよそ 52 ppm  
 である。また このようなヨウ素濃度の最高値は 千  
 葉県夷隅郡夷隅町国吉の日宝化学(株)千町工場で使わ  
 れている塩水の 134.3mg/l である。この塩水の塩素  
 度はおよそ 17,480mg/l であるから この場合の海水並  
 みの塩分に対応するヨウ素の濃度はおよそ 146mg/l であ  
 る。これは 同源的なガス付随水に含まれるヨウ素の  
 濃度としては おそらく最高に近い値であろう。先に  
 例外として省いた Barents 海の EH72 のコアのコア底  
 直上(60~65cm)のヨウ素の固体部分に対する濃度は 465  
 ppm もあり またその上の部分(55~60cm)のそれは  
 443ppm というように 55cm 以深では変化が少くなっ  
 ているとみられるので 両者の平均値 454ppm を採用  
 して それが液体部分(水)に全部移った場合の濃度を  
 含水比  $w$  を 120~240%として算出すると 189.2~  
 378.3ppm となる。EH72 と同様な傾向を示すコアと  
 しては EH59 があり また Barents 海の堆積物がとく  
 にヨウ素に富んでいるとは考え難い理由(後出)もある  
 ので 上のようによくみると 初生的なガス付随水中の  
 ヨウ素は海底堆積物中のそれが間隙水に移ったものにほ  
 かならないとして説明できそうである。また 海成層  
 に胚胎される同源的な共水性ガス鉱床から採取されたコ  
 ア中のヨウ素の固体部分に対する濃度に 400ppm を超  
 すものがあっても不思議ではなさそうである。

さて 以上のようなヨウ素の起源であるが それが海  
 藻類にあることについては異論がない。こまかくみる  
 と ヨウ素は褐藻類および紅藻類に多いが 緑藻類に少  
 い。われわれに身近な褐藻類の無水無砂試料の組成は  
 表35に示すとおりであって 本表中の北方系の昆布類お  
 よび南方系のカジメ類に含まれているヨウ素の平均値は  
 それぞれ0.290重量%および0.391重量%であって 両者  
 の間にはかなりの差がある。先に Barents 海の堆積物

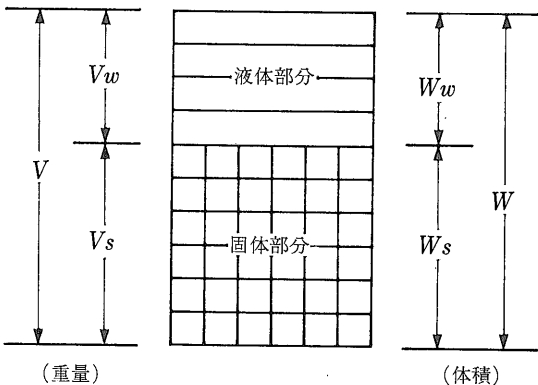


図17 堆積土の要素の模式図  
 (水飽和率が100% すうわち気体部分がない場合)

表35 褐藻類の組成(無水無砂試料に関する重量%)

種名	産地	根脂肪	マンニト	ラナリン	アルギン酸	粗繊維	粗蛋白質	全灰分	不溶性灰分	可溶性灰分	SO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Cl	Br	I	K	Na
昆布	函館	0.77	23.37	0.59	17.05	6.11	10.23	28.98	3.48	25.50	1.84	1.45	9.51	0.090	0.337	9.92	2.27
"	"	1.25	24.33	1.31	22.54	9.11	8.91	22.83	3.13	19.70	2.30	1.57	6.89	0.160	0.167	5.76	3.37
羽尻昆布	禮文島	0.64	22.52	0.55	25.22	5.83	6.14	29.10	3.91	25.11	1.82	1.74	9.22	0.068	0.280	9.20	2.66
"	利尻	0.76	7.16	0.72	25.43	10.63	12.62	36.70	3.80	32.90	1.88	2.23	12.79	0.000	0.448	11.66	3.90
三石昆布	日高	1.75	25.09	7.25	22.20	8.85	6.88	17.21	3.69	13.52	1.11	1.53	4.14	0.118	0.338	3.74	2.34
長昆布	根室	1.24	2.16	0.62	29.20	13.80	10.55	36.92	4.80	32.12	2.01	1.51	13.02	0.111	0.245	10.92	4.21
"	"	1.48	16.55	1.39	27.20	2.76	8.38	28.97	4.57	24.40	1.58	2.01	8.95	0.104	0.275	7.87	3.57
"	齒舞	1.37	9.62	0.60	25.16	18.16	9.88	33.22	4.62	28.60	1.56	0.96	12.24	0.205	0.228	9.51	3.79
カジメ	油壺	2.63	25.27	1.81	23.48	8.76	12.50	22.49	3.83	18.66	3.04	0.68	6.20	0.029	0.418	5.08	3.10
"	"	1.83	20.38	5.01	24.78	4.85	15.90	24.84	4.32	20.52	3.45	0.65	6.96	0.081	0.379	5.88	3.30
"	興津	—	11.26	2.64	28.19	3.11	14.96	23.88	4.33	19.55	3.05	0.85	6.26	0.117	0.491	5.19	3.23
"	"	2.40	5.02	1.66	25.88	8.69	14.16	33.77	4.48	29.29	—	—	—	—	0.195	10.44	3.25
"	"	0.70	0.00	1.30	34.26	12.76	12.53	31.27	6.77	24.50	3.59	0.82	8.32	0.092	0.490	7.20	3.64
"	相良	2.12	19.20	3.89	21.01	10.78	9.93	24.42	3.85	20.57	2.91	0.48	7.35	0.131	0.391	6.16	2.98
"	志摩	1.37	15.65	9.36	22.20	10.31	7.32	17.73	4.90	12.83	2.44	0.78	3.65	0.031	0.428	3.06	2.31
"	御宿	2.53	18.90	4.69	22.98	13.25	9.95	23.65	3.40	20.25	2.98	0.61	—	—	0.339	6.14	2.92

(越智・高橋 1933による; 柴田 1950より)

がとくにヨウ素に富んでいるとは考え難い理由があると述べたが この理由というのはまさにこのことである。ところがヨウ素といえば昆布 昆布といえば北方の海という考え方が日本人にはひろく浸透しているので注意して欲しい。

PRICE 等 (1970) の研究成果のなかで 天然ガス鉱床学上きわめて重要なのは 海底直下の堆積物中のヨウ素および臭素の含有量と有機炭素のそれとが 正相関関係にあることを明らかにしたことである。ヨウ素に富むガス付随水をもつ共水性ガス鉱床は 悪くても飽和型水溶性ガス鉱床であるが 遊離ガスを伴う共水性ガス鉱床および飽和型水溶性ガス鉱床のガス付随水は 必ずしもヨウ素に富んでいるとは限らないことは古くから知られている これは PRICE 等の研究成果によれば当然のことである。何となればヨウ素の含有量の高いということは すなわち天然ガスの根源物質である有機物も多いことを意味するが 後者が多くてもそれに伴うヨウ素も多いとは限らないからである。

問題なのはむしろ臭素である。先にヨウ素の場合と同様にして求めた y (Br) の値は 0.833~20.8 ppm であり 最大値の 20.8 ppm を採用しても 海水中の臭素の含有量 67.3 ppm よりもはるかに小さい。海底堆積物の間隙水はおもに海水に由来するものであるから 余程特殊な事情がない限り y (Br) の値は 67.3 ppm より

大きいはずである。この y (Br) の小さな値の解釈を困難にしているもう1つの要因は 表35にみられるようにヨウ素に富む褐藻類は臭素もかなり含んでいることである。すなわち 表35の昆布類のヨウ素および臭素の重量%の平均値は それぞれ0.267および0.122であるのに対して カジメ類の両者はそれぞれ 0.433 および0.080である。すなわち 昆布類では臭素/ヨウ素(重量比)は0.457であり またカジメ類でのそれは0.185である。したがって 海底堆積物中のヨウ素および臭素の起源が とともに褐藻類にあり かつ表35の分析値がそのまま昆布類またはカジメ類における臭素とヨウ素との存在比を示しているとすれば 先に求めた y (I) と y (Br) との間には 次のような関係があつて然るべきであろう。

$$y (Br) = 67.3 + y (I) \times 0.457 \quad (\text{昆布類})$$

$$y (Br) = 67.3 + y (I) \times 0.185 \quad (\text{カジメ類})$$

$$y (Br) = 67.3 + y (I) \times 0.321 \quad (\text{平均})$$

#### 4) 共水性ヨウ素-ガス鉱床

先に 多少の考察をまじえながら 南関東ガス田地帯新潟産ガス地域 宮崎・日南ガス田 および沖縄島南部ガス田のガス付随水中のヨウ素と臭素について 少しくわしく紹介しておいた。両元素のうちヨウ素に重点をおいて これ等の諸例 海水 および現在の海底堆積物を見直した著者は かつて共水性(原文では水溶性)ヨ

ウ素—ガス鉱床について 次のようなまとめを試みたことがある (福田 1976)。

- i) 共水性ヨウ素—ガス鉱床は 海成の上部中新統 鮮新統 および中・下部更新統中に見出され その存在範囲は共水性(原文では水溶型)ガス鉱床のそれよりせまい。
- ii) ガス付随水の塩素度は 天水侵入の影響を受けない地下深所においては 現在の海水のそれに近い。
- iii) 半深海相 外浅海相 および内浅海相の貯留層に由来する海水のヨウ素—塩素比は それぞれ相対的に大 中 および小である。これはPRICE ほかに2名 (1970) によって研究された Barents 海の現世堆積物中のヨウ素の分布と よく調和している。(以下略)
- iv) ヨウ素—塩素比は 塩水と天水との接触部においても 近似的に保存される(注 これは NaCl と NaI の水中における拡散定数がほとんど同じであるからである)。結論的にいえば 共水性—ヨウ素ガス鉱床は 厚い純海成の堆積物をもつ新しい堆積盆地に見出される。なぜならこのような堆積盆地にこそ 天水侵入の影響を受けていないところが残されているからである。

ヨウ素だけについて考えるならば これで一応すべての説明がつかかみえる。しかし 臭素も考慮に入れると 今後に残された問題がいくつか出てくる。以下この点について解説しておこう。

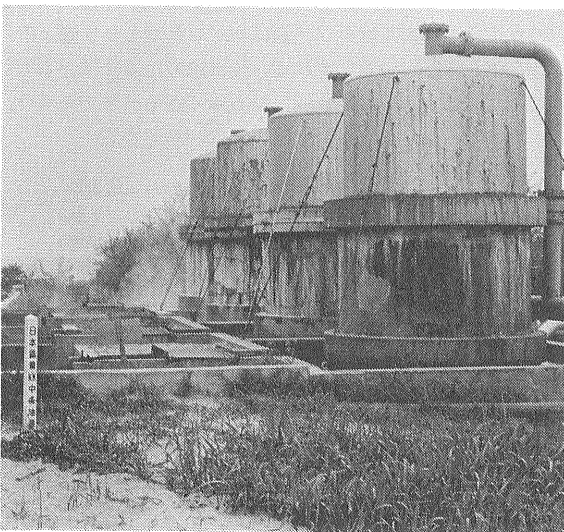
まず もう一度図12をみていただきたい。黒丸の分布の大要を示す最小自乗法で求めた直線が (0, 58.5) の点を通る右上りの直線であることをそのまま受け取れば もともと臭素が 58.5mg/l あるが ヨウ素がこれに比べて実質的に 0 と考えられる海水が 堆積物の間隙水とし

てそのままとり込まれ かつ両元素の素材が本質的に同じで そのなかにおける臭素とヨウ素の比が直線の勾配 0.684 に等しい ということになる。このうち 臭素の 58.5mg/l という濃度は 海水のその 67.3ppm と本質的に変わらないとみてよかろう。しかし 素材として すぐ頭に浮ぶ昆布類およびカジメ類の臭素とヨウ素との比は それぞれ平均 0.457および 0.185であって 両者の平均値 0.321は 問題の直線の勾配 0.684 の 47% 以下である。

だからといって ガス付随水中のヨウ素および臭素の起源を どうしても昆布類やカジメ類以外に求めなければならぬのであろうか。表35の原著をみていないのでくわしいことはわからないが 本表中のヨウ素および臭素を含む各成分の含有量は 無水無砂試料に対する重量%で与えられていることから 分析前の昆布やカジメが100°C 以上の温度に曝されたことは想像に難くない。この際 もともと含まれていたヨウ素または臭素を含む有機化合物の一部が逸散し去り かつ原子量の小さい臭素を含む有機化合物の方がヨウ素を含む有機化合物よりも逸散し易かった とは考えられないであろうか。

この問題をさらに厄介なものにするのは 現在の海底堆積物に含まれるとされているヨウ素および臭素である。ここに「含まれるとされている」としたのは 先に引用した PRICE ほかに2名 (1970) の研究の成果にしても そのまま受けとり難い点が含まれているからである。PRICE 等 (1970) の研究成果の紹介のうち臭素に関する部分をもう一度見直していただきたい。すなわち 表34として引用した彼等の現世堆積物に関する分析表中に示された臭素の値は 海水中にもともと含まれている臭素 および昆布類・カジメ類に含まれている臭素から推定される値に比べて 一般に著しく小さいのである。唯一の例外は EH72 である。このコアにおいては 40cm 以深では臭素の値がほぼ一定になっているとみられるので この部分に含まれる3つの値の平均値171ppm を採用して それが液体部分(水)に全部移った場合の濃度  $y(\text{Br})$  を 含水比  $w$  を 120~240%として算出すると 71.25~142.5ppm となる。これだけはまあまあいただける値であるが 例外であることには変りがない。

そこで 表35の昆布類やカジメ類の分析値と同様に 分析に供するまでの試料の処理に問題がありはしないかということになる。表34の分析値はすべて乾燥試料中の重量 ppm(ヨウ素および臭素) または重量% (有機炭素) として与えられている。したがって 表35の場合と同様に 試料の乾燥の過程で もともと含まれていたヨウ



⑩ 中条ガス田の分離槽群  
ガスを分離した後のヨウ素に富む付随水は 隣接するヨウ素回収工場へ送られている

素または臭素を含む有機化合物の一部が逸散し去り かつ原子量の小さい臭素を含む有機化合物の方がヨウ素を含む有機化合物よりも逸散し易かったばかりでなく 海水と一緒にとり込まれた臭素の大部分も逸散してしまったのではなからうか という疑問が出てくるのである。表34中のヨウ素の値も 実際の共水性ガスの付随水中のそれに比べると 一般にかなり小さ目である。海水中にもともと 67.3ppm も含まれていることから むしろ一般にヨウ素よりも大きな値を示してもおかしくない臭素の値は 表34では一般にヨウ素の 1/3 以下になっている。このようにみえてくると PRICH 等 (1970) の試料の処理方法が研究目的に照して適切ではなかったという疑問が どうしても出てきてしまうのである。

ここで一応のまとめをしておこう。梅が瀬層や大田代層といった若い地層に胚胎される同源のな共水性ガスの付随水中のヨウ素および臭素は 海水並みの塩素度に換算した場合のヨウ素を横軸に また臭素を縦軸にとってプロットした点の分布を代表する直線が縦軸を切る点の臭素の値をもち かつヨウ素がこれに比べて実質的に 0 と考えられる海水が 堆積物の間隙水としてそのままとり込まれ 加えて この直線の勾配で示される臭素とヨウ素との比をもつ素材に由来するヨウ素および臭素がこれに加ったものと考えざるを得ない。しかし 先に実例について求めたこの直線の勾配のような大きな臭素一ヨウ素比を示す素材は知られていないし Barents 海の現世堆積物に含まれる臭素は 一般にヨウ素に比べて予想以上に少ない。このように 共水性ヨウ素一ガス鉱床の実例が示すところを説明するに足るヨウ素および臭素の素材は知られていないし また中間体ともいふべき現世堆積物にも中間体としての素質を具えたものは見つかっていない。しかし この2項目については 試料の処理に問題があるのかも知れない。

次に もう少し古い地層に胚胎される共水性ガスの付随水に含まれる両元素のあり方を再吟味してみよう。

先に述べたように 宮崎ガス田佐土原地区に関する図12の黒三角は  $\text{Br}^-$  と  $\text{I}^-$  との間に直線的な正相関関係がありそうなことを示しているが 想定される直線を左下の方向へ延長すると 縦軸とは負の領域で交わる。また この直線の勾配は最小自乗法で求めた上総層群に関する直線の勾配よりもかなりきつい。これより古い沖繩島南部ガス田に関する図12の白三角は 各点が集りすぎているため  $\text{Br}^-$  と  $\text{I}^-$  との間に直線的な正相関関係があるかどうかさだかでない。しかし このような関係があるとすると この正相関関係を示す直線は 宮

崎ガス田佐土原地区のものに近いが 後者より幾分下側にくるようである。つまり 上総層群から順次年代をさかのぼってみると  $\text{Br}^-$  と  $\text{I}^-$  との関係には系統的な変化が認められそうである。

ここで想起されるのは 古くから年代的变化を示すとされている  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  との比である。図12の黒丸(九十九里ガス田) 黒三角(宮崎ガス田佐土原地区) および白三角(沖繩島南部ガス田)の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比は それぞれ0.423 2.20 および2.52である。白丸(九十九里ガス田を除く南関東ガス田地域)に対応する $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比を採用しなかったのは その値が0.35と1.68との間に分散しており どの値を採用できるのかわからないからである。ところで 海水の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比(表15から求めたのだから 厳密に言えばカルシウム/マグネシウム比)はおよそ0.319で 九十九里ガス田の0.423はこれとあまりちがわない。つまり ガス付随水の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比が海水のそれとあまりちがわない。しかし 両者の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比と 2.20(宮崎ガス田佐土原地区) および2.52(沖繩島南部ガス田)との間には大きな差がある。以上に述べたことを総合すると 図12上の  $\text{Br}^-$  と  $\text{I}^-$  との関係を示す点の分布と 同じ試料群(母集団)の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比の平均値との間には 明瞭な相関関係が認められる ということになる。これ等試料群のおよその年代は それぞれ100万年(九十九里ガス田) 300万年(宮崎ガス田佐土原地区) および700万年(沖繩島南部ガス田)であるから ダイアジェネシス(diagenesis)がほとんど進んでいない海成層に胚胎される共水性ガスの付随水の臭素およびヨウ素は 間隙水としてとり込まれた海水の両元素(ヨウ素はほとんどない)に 一定の臭素/ヨウ素比をもつ素材(おそらく褐藻類)の両元素が加ったものとして説明されるが 100 万年を過ぎると ダイアジェネシスが急速に進むため 両元素の関係がこのような生成条件を暗示する関係からかなりずれるようになる と考えられる。

話を簡単にするため 以上の推論は海底堆積物にとり込まれる褐藻類などの素材中のヨウ素および臭素が すべて  $\text{I}^-$  および  $\text{Br}^-$  として地層水(ガス付随水)中に溶出する ということを前提としている。しかし 九十九里ガス田のガス付随水中の  $\text{Br}^-$  および  $\text{I}^-$  について素材からこれらのイオンとして溶出する割合が0.684:1であったとすれば 素材の分析値に関する問題を 一応避けることができる。しかし これでは問題の本質的な解決にはならないのであって 褐藻類などの素材と考えられるもの および中間体である現世堆積物の分析そのものから検討し直すことが 今後に残されている。