

平成 26 年度 学習院大学大学院 自然科学研究科
化学専攻 博士後期課程 博士論文

海水・地下流体におけるヨウ素の化学形態
及び同位体比に関する地球化学的研究

Geochemical studies on the iodine species and
iodine isotope ratios in seawater and
subsurface fluids

指導教員:村松康行 教授

学籍番号:12242003

岡部宣章

要旨

1. 序論	8
1.1 地球表層でのハロゲン元素の分布と挙動	8
1.1.1 ハロゲン元素について	8
1.1.2 地下流体中のハロゲン元素	9
1.1.3 海洋中のハロゲン元素	12
1.2 ヨウ素の同位体と化学形態	15
1.2.1 安定同位体と放射性同位体	15
1.2.2 自然界起源の ^{129}I と年代測定	16
1.2.3 人為起源の ^{129}I とトレーサーへの活用	17
1.2.4 ヨウ素の化学形態とその変化	17
1.3 地球における水圏の役割	20
1.4 研究の目的	20
2. 地下流体中のハロゲン元素及び $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比	21
2.1 序論	21
2.1.1 地下流体に関する研究	21
2.1.2 北海道の地質	23
2.1.3 北海道における温泉	25
2.1.4 ^{129}I の分析	25
2.1.5 研究目的	28
2.2 実験試料	29
2.3 実験方法	29
2.3.1 ICP-MS	29
2.3.2 イオンクロマトグラフィ	31
2.3.3 AMS 測定の前処理	33
2.3.4 AMS	35
2.4 結果と考察	35
2.4.1 ハロゲン元素濃度の結果	35
2.4.2 ハロゲン元素間の濃度比	39
2.4.3 AMS による $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の結果	40
2.5 結論	44
3. 海洋中のヨウ素の化学形態変化	46
3.1 序論	46
3.1.1 海洋におけるヨウ素	46
3.1.2 微生物によるヨウ素の化学形態変化	47
3.1.3 ヨウ素の化学形態別分析	48

3.1.4 研究目的	51
3.2 実験試料	51
3.3 実験方法	51
3.3.1 海水の培養実験	51
3.3.2 HPLC-ICP-MS によるヨウ素の化学形態別分析	52
3.4 結果と考察	52
3.4.1 HPLC-ICP-MS の測定条件の検討	52
3.4.2 室温培養による明暗条件の違い	56
3.4.3 恒温における LED での培養(お台場)	57
3.4.4 恒温における LED での培養(沼津)	62
3.4.5 LED と太陽光との比較(沼津)	67
3.4.6 太陽光での培養(沼津)	69
3.5 結論	71
4. 統括	74
5. 引用文献	77
6. 謝辞	83
7. 付録	85
7.1 北海道温泉水の基礎データ	85
7.2 HPLC-ICP-MS によるヨウ素の化学形態別分析のクロマトグラム	90
7.3 北海道地下流体と日本のその他の地域の地下流体との $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の比較	94

要旨

ハロゲン元素は、揮発性に富み、陰イオンとして水溶液中に安定に存在しやすいことが知られている。そのため、地球表層最大の水圏である海洋を中心に広く分布している。水圏を構成する水は誘電率や比熱容量、密度といった点で特異な性質をもつため地球表層の環境形成において重要な役割を果たしている。それゆえに環境中での水の循環や挙動はかねてから研究がなされている。水の特異性の一つとして、誘電率の高さが挙げられる。水は液体の中で最大の誘電率を持つことから、電解質をよく溶かす。それゆえ、自然界において水-岩石反応等で多くの物質が水溶液中に溶存し、水とともに循環する。しかし、循環や挙動の様子は元素ごとに異なっており、ゆえに同じ水圏でも、「海洋」、「地下流体(温泉)」、「河川」、「天水」等で大きくその構成成分などに差異が生じる。元素の挙動はその化学的性質にしたがっている。そのため、基本的には似た性質を持つ同族元素や希土類元素は同じ挙動を取りやすい。一方で、自然界に存在するハロゲン元素(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)は、陰イオンとして水圏に溶存しやすいという共通点はあるものの、鉱物としての共沈や生物への親和性等では大きく異なっている。特にヨウ素は、海洋中での化学形態変化や生物への親和性からその他のハロゲン元素とは異なる挙動を示す。また、ヨウ素の同位体には 1570 万年という長半減期核種(^{129}I)が存在しており、これは地下流体やメタンハイドレート堆積物間隙水の年代の推定や海洋循環におけるトレーサーとして利用する研究がなされている。そこで、本研究ではこのようなヨウ素の性質を利用して**地球表層において最大の水圏である海洋や特異な環境で多くの成分が溶存する地下流体**といった水圏について研究を行った。

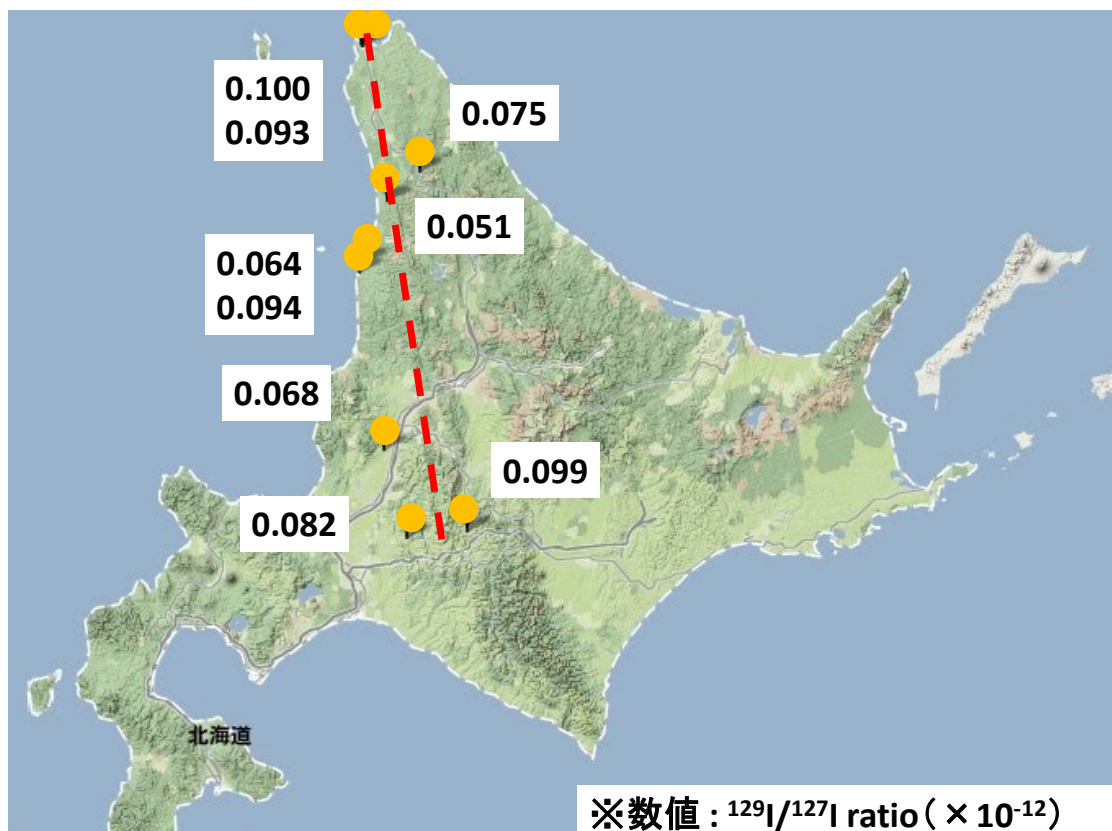
① 地下流体の研究

日本では、数多くの温泉(地下流体)の開発がなされている。これは、日本が海洋プレートの沈み込み帯に位置していることで火山活動が活発であることも原因の一つとなっている。温泉水をはじめとする地下流体は多様な性質を持っている。これは、地下流体が滞留している環境や流体の起源、水-岩石反応等による変質などの影響による。地下流体を研究することで、間接的に流体が存在する地下環境の解明や、資源開発、防災対策など様々な応用が可能である。

近年では、掘削技術の発達によって自噴の温泉だけでなく、新規の温泉が開発されている。特に北海道では、これまでは温泉の開発が困難であると考えられてきた地域でも開発が行われている。過去の研究報告によって北海道の温泉では、非常に塩分濃度が高い温泉が存在することが確認されている。しかし、その原因に関しては不明な点も多くあり、温泉の起源やその成因についても明確には分かっていない。そこで地下流体中のヨウ素をはじめとするハロゲン元素及びヨウ素の安定同位体である ^{127}I と 1570 万年という長い半減期をもつ ^{129}I との比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比)を測定し温泉の起源や成因に考察を行った。

ハロゲン元素の分析の結果、塩素濃度が 0.3 から 963mM であり、臭素濃度は 6 から 2500 μ M、ヨウ素濃度は 0.02 から 650 μ M と濃度範囲が非常に広い。ハロゲン元素同士での関係性では塩素 - 臭素間には比較的相関性が見られ、Cl/Br 比は海水の値に近いものが多く存在していた。一方で、塩素 - ヨウ素間ではあまり相関性が見られなかった。ハロゲン元素同士の濃度比のグラフ(Br/Cl 比・I/Cl 比)では多くの試料が海底堆積物間隙水及び海水に近似した値であった。これは、海底堆積物間隙水等から強い影響を受けたことが示唆される。

また、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は $0.38\sim 0.05\times 10^{-12}$ 程度であり、特に同位体比が低い値では $0.10\sim 0.05\times 10^{-12}$ 程度であった。 0.05×10^{-12} というのは、日本で測定された最も低い $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比である。このことはその起源として考えられる海底堆積物間隙水が非常に古いものであることを示唆している。さらに、この $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が 0.1×10^{-12} 以下の試料が産出する地域は北海道上において東経 141° から 142° に位置していることが分かった。この $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比から年代を推定すると 7500 万年から 6000 万年前に閉鎖系に閉じ込められたと考えられる。この年代において北海道は現在の地形が形成される以前であり、現在の北海道東部と西部の間にはイザナギークラプレートが存在していたことが知られている。このイザナギークラプレートは現在ではすべて沈み込んでおり消滅しているが、このプレートが沈み込む際に現在の北海道東部と西部に該当する部分が衝突し、現在の北海道の地形が形成されたと考えられている。その際にヨウ素を豊富に含んだ海底堆積物が地殻中に閉じ込められたと推測される。これが北海道の地下流体に性質に影響を与えていることが示唆された。



② 海洋の研究

海洋は、地球表層における最大の水圏であり、ヨウ素の循環を考える上で重要なリザーバーである。現在の海洋は酸化的な環境であるため海洋中のヨウ素は IO_3^- の化学形態が支配的である。しかし、有光層と呼ばれる海洋表層では IO_3^- の減少と I^- の増加が起きることが確認されている。この原因に関しては、硝酸還元菌などの微生物の影響が報告されているが、詳細は不明である。そこで、実際に採集した天然の海水において条件を変えて培養しヨウ素の化学形態変化が起きる原因について考察することを目的に研究を行った。なお、実際に培養に使用した器具はすべて滅菌した条件で使用した。

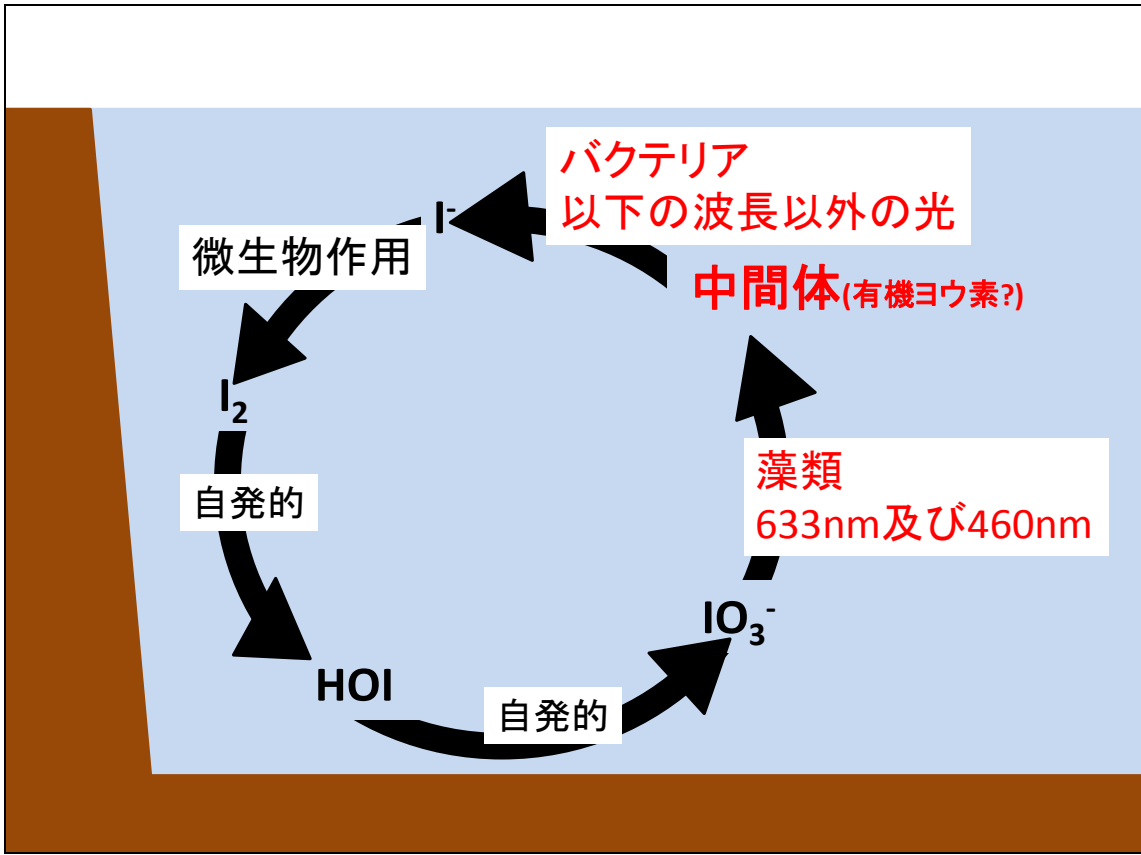
まず、沼津海岸で採取した未濾過海水をバイアル瓶に密封し、太陽光が当たる窓際で培養を行い、光が当たらないロッカー内で培養したものと比較した。その結果、光が当たる条件では IO_3^- の減少と I^- の増加が確認された。この傾向は光が当たらない条件では確認できなかったため、実験室での培養実験で、実際の海洋で起こる有光層でのヨウ素の還元反応が再現できたことを示している。しかし、この結果のみではヨウ素の化学形態変化が起きる要因までは解明できなかった、さらに条件を細分化し実験を行った。

海水の処理条件を濾過海水、オートクレーブ海水、抗生物質添加海水、光合成阻害剤添加海水、未濾過海水の5つに区分し、光が当たる明所条件では植物育成用 LED を設置したインキュベータで培養を行った。また、暗所条件では完全に遮光したインキュベータにて

培養を行った。明所条件では未濾過海水と抗生物質添加海水において IO_3^- の大幅な減少が確認された。一方で、それに伴う I^- の増加は認められなかった。この傾向は、お台場で採取した海水でも沼津で採取した海水でも同様であった。また、沼津海水では培養温度を 10°C 上昇させても I^- の増加は確認できなかった。このことから IO_3^- の減少には、抗生物質の影響を受けない藻類の活性によるものであると考えられる。また、 IO_3^- の減少と I^- の増加は別の過程の反応である可能性が示唆された。

LED での培養では IO_3^- の減少は確認されたが、 I^- の増加は確認されなかったため、LED と太陽光での培養結果を比較した。LED 光源と太陽光光源の下で未濾過海水と濾過海水を培養し、ヨウ素の化学形態変化を観察した結果、濾過海水では光源にかかわらず大きな変化は確認できなかった。一方で未濾過海水では太陽光、LED とともに IO_3^- の減少が確認されたが、 I^- の増加が確認されたのは太陽光の下で培養したときのみであった。このことから、 I^- の増加には太陽光が必要であることが推測された。

さらに、 I^- の増加を促す要因がある可能性を考え、太陽光光源の下で LED 光源と同様に処理条件を区分した海水を用いて実験を行った。その結果、未濾過海水と抗生物質添加海水では IO_3^- の減少が確認されたが、 I^- の増加は未濾過海水のみであった。このことから I^- の増加にはバクテリアの活性が必要であることが分かった。これらを統括すると IO_3^- から I^- の化学形態変化は藻類とバクテリアの両方から影響を受けている可能性が考えられるなど、これまで考えられてきたよりも複雑な過程であることが示唆された。



1. 序論

1.1 地球表層でのハロゲン元素の分布と挙動

1.1.1 ハロゲン元素について

周期表の 17 族に属する元素(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチン)は、総称としてハロゲン元素と呼ばれている。ただし、アスタチンはウラン及びトリウムの天然放射性壊変系列中での短半減期核種のみであり、安定核種は存在しないためアスタチンは含めないものとする。ハロゲン元素は反応性に富んでいるため環境中では何らかの化合物もしくはイオンとして存在している。また、工業的には He,Ne,Ar 以外のすべての元素との化合物の存在が確認されている[1]。

フッ素は地殻中の存在度が 950ppm と多く存在する元素であり、自然界では蛍石(CaF₂)、氷晶石 Na₃AlF₆ などといった鉱物として存在している。1882 年に H. Moissan によって単離された。Moissan はフッ素発見の業績によって 1906 年にノーベル賞を受賞した[2]。

塩素は地殻存在度が 130ppm と比較的によく存在するもののフッ素に比べると少ない。塩素の最も大きなリザーバーは海洋であり全塩素の七割以上が海洋中に存在している(海水中での塩素濃度は 19500ppm)。それ以外にもかん水や鉱物としては岩塩やカリ岩塩といった形で地球表層に存在している。また、塩素は人体にとっても必須な元素であり、人体に約 100g 含まれている[2]。

臭素は、単体が常温・常圧状態において液体で存在する数少ない元素のひとつである。ただし、自然界では臭素の単体はほとんど存在せず、その他の元素と化合物を形成し存在している。地殻存在度は 0.37ppm とフッ素、塩素に比べ少ない。鉱物としては臭銀鉱 AgBr が 1841 年にメキシコで発見されている[2]。臭素は工業的には写真の感光材料として用いられている。また、現在は製造が禁止されているが燻蒸剤として臭化メチルが博物館等で利用されてきた。また、臭素の化学形態の一つである BrO₃⁻(臭素酸イオン)は WHO から発癌性が認められ、飲料水においてその含有上限(10ppb)が設定されている[3]。臭素の発見はフッ素やヨウ素に比べ遅く、1826 年にフランスの A.J.Balard によってなされた[2]。

ヨウ素は、1811 年に B.Courtois によって精製・発見された[2]。地殻存在度は 0.14ppm と臭素に比べさらに少ない。しかし、日本では千葉県などで 100ppm を超えるヨウ素を含んだかん水などが確認されている[4]。また、宮崎や新潟などでもヨウ素を 30ppm 前後含有したかん水が報告されている[5,6]。これら高濃度のヨウ素を含むかん水を原料として、工業的に生成することで日本は世界第二位のヨウ素産出国になっている。ヨウ素は塩素と異なり、海水ではなく海底堆積物に多く含まれている[7]。

表 1-1 地球表層でのヨウ素の分布[7]

	ヨウ素量(t)	存在割合(%)
海水	7.0×10^{10}	0.8
海底堆積物	5.9×10^{12}	68.2
海洋地殻	5.4×10^{10}	0.6
堆積岩	2.4×10^{12}	27.7
火成岩及び変成岩	2.3×10^{11}	2.7

詳細は 1.1.3 において述べるが、海底堆積物にヨウ素が多く含まれる理由は、ヨウ素を取り込んだ生物の死骸が海底に堆積するためである。ヨウ素は人間にとっても必須元素であり、主に甲状腺に濃縮する。ヨウ素が欠乏するとヨウ素欠乏症となり甲状腺が肥大化する。また、過剰であってもヨウ素過剰症が発症する。ヨウ素を主要構成成分とする鉱物は、マーシャタイト CuI 、ミールサイト AgI 、ウラタイト $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ が知られている[8]が、これらの産出量は非常に少ない。ヨウ素は大型藻類をはじめとする生物に親和的であり、特にコブはヨウ素を高濃度に濃縮する[9]。

表 1-2 ハロゲン元素の性質の一覧[2]

	F	Cl	Br	I
原子番号	9	17	35	53
原子量	19	35.5	89.9	127
沸点 (°C)	-188.1	-34	59.5	185.2
融点 (°C)	-218.6	-101	-7.25	113.6
地殻存在度 (ppm)	950	130	0.37	0.14

1.1.2 地下流体中のハロゲン元素

日本には多くの温泉水(塩水・地下流体)が自然産出しており、また掘削も行われている。これは、日本列島が活発な火山活動地域であることに起因している。火山活動とプレートの移動(プレートテクトニクス)には密接な関係がある。海洋プレートは海嶺で誕生し、密度の小さい大陸プレート下のマントル中に沈み込む。このような地帯を沈み込み帯あるいは海溝と呼ぶ。海洋プレートが大陸プレートの下に沈み込む理由は、海洋プレートが生成し沈み込み帯に移動する間に海水によって冷却されることで大陸プレートに比べ密度が大きく、重くなるためである。日本列島は海洋プレートである太平洋プレートとフィリピン海プレートが大陸プレートであるオホーツクプレートとユーラシアプレートに沈み込む位置に存在している[10]。一般に、沈み込み帯の海溝に沿って火山活動が活発になる。これは、プレートの沈み込む際に、海水や間隙水を含んだ海底堆積物、含水鉱物を伴うことが原因

となっている。これら海水などのともに沈み込んだ水分によってマンツルの融点は低下し、密度の小さいマグマが生成される。マグマは比重が小さいため、地殻中を上昇しやすく、ときに火山から噴出する。このとき、海底堆積物や海水に含まれる成分がマグマ中に移動、ともに上昇する。日本の地下流体(温泉)には、マグマの影響を受けた火山性温泉も存在しており、これらにはマグマ由来の成分も溶存している。

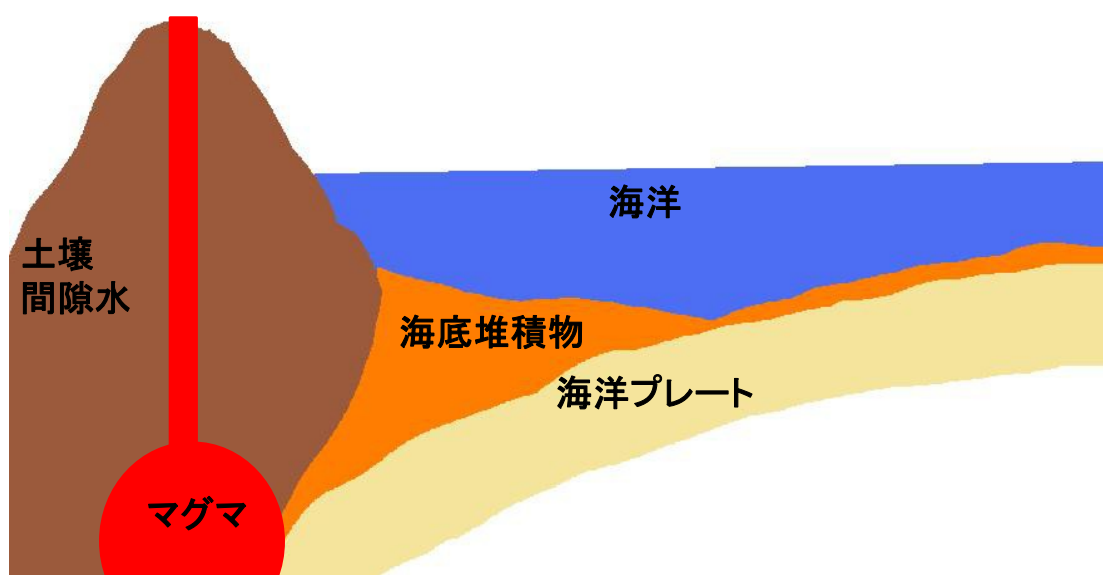


図 1-1 沈み込み帯における海洋プレート沈み込み及びマグマ生成メカニズム

火山ガスの成分にはハロゲン酸が含まれており、特に HCl は火山ガスに比較的多く含まれている。これらの火山ガスに含まれるハロゲン元素の多くはマグマによって地下深部から大気へもたらされる。マグマのハロゲン元素の起源となっているのはプレートテクトニクスによって沈み込んだ海水や海底堆積物間隙水であると考えられる。マグマに含まれるハロゲン元素は火山ガスとして大気中に放出される以外にも地下水等に溶存し、それが温泉水として自然湧出もしくは掘削によって地表に産出される。温泉水中の陰イオンの主成分が Cl⁻である場合は塩化物泉と定義される。ただし、マグマからの影響ではなく水の起源が海水であるために Cl⁻を多く含む温泉も存在する。そのため、一概に温泉水中のハロゲン元素がマグマ起源であるとはいえない。火山ガスを研究用に採取する場合は凝縮水(水蒸気やガスなどが加圧や冷却などによって液体になったもの)とすることが多い[11,12]が、石英管

を噴気孔に設置し内部にできた火山ガス由来の鉱物を分析する方法も研究されており[13]、凝縮水・石英管鉱物ともにハロゲン元素の分析がおこなわれている。

ハロゲン元素は一価の陰イオンとして水圏に溶存しやすいことやハロゲン元素同士の性質が似ていることから同じような挙動を示すと考えられる。一方で、フッ素に関しては、その他のハロゲン元素に比べ沸点が低く揮発しやすいことや難溶性の鉱物を生成しやすいことからその他のハロゲンと異なる挙動を示す研究結果が報告されている[14]。

また、高温高压条件で温泉をはじめとする地下流体が液相と気相に分離することがある(相分離)[15.16]。これに伴い、もともと溶存していた成分もその性質によって気相と液相に分離する。塩素や臭素は沸点が低く気相に移行しやすい。しかし、その比は、温度 - 圧力の条件に依存している。そのため、実験的に温度 - 圧力によって Cl/Br がどのように変化するのかについて研究がおこなわれている[17,18]。それゆえ、気相と液相の成分を分析することで熱水の温度 - 圧力条件を推測できる。

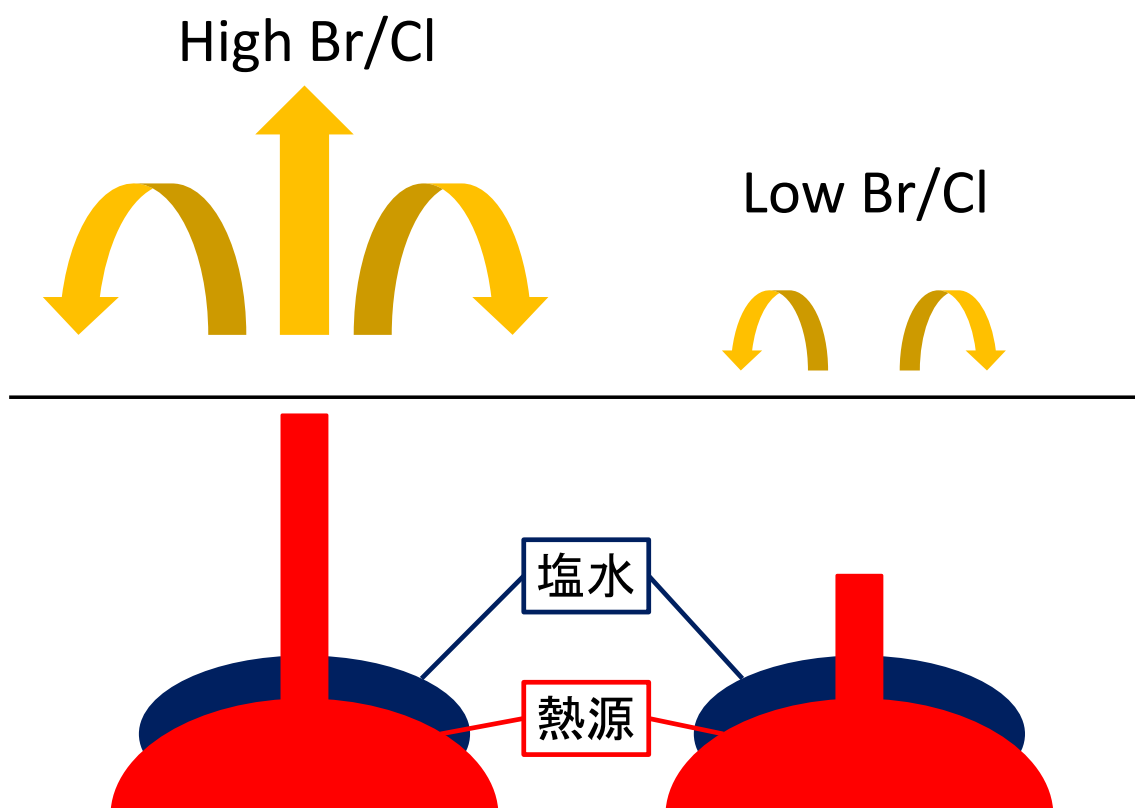


図 1-3 熱水中の Br/Cl 比の変化の概念図[17]

温泉水ではないものの、千葉県には高濃度のヨウ素を含んだかん水の存在が確認されている[4]。これは、有機物に富み、ヨウ素濃度が高い堆積物が起源になっていると考えられる。その堆積層が沈み込み、海底堆積物間隙水中のヨウ素が起源であると考えられる[4]。

1.1.3 海洋におけるハロゲン元素

海洋は、地球表層の水圏において最大のリザーバーである。それゆえ、水を溶媒として多くの化学作用が海洋において起きている。海洋中には、濃度の大小の違いはあるもののすべての元素が溶存している。海洋中の元素は保存成分、栄養塩型成分、除去型成分といった様々な深度分布をとる[19]。これは、元素の化学的性質によって挙動や生物利用が異なるためである。保存成分は、深度にかかわらずほぼ濃度が一定の鉛直分布を示す。栄養塩型成分は生物活動によって成分が消費されることにより深度ごとに濃度が変化する。除去型成分は溶存形が不安定なため速やかに粒子に吸着して除去・沈降するため、深度が深くなるに従い濃度が減少する[19]。ハロゲン元素は基本的にほぼ保存型成分である。これは海洋における平均滞留時間が長く、主要成分として多く海洋中に存在しているためである。

フッ素は地殻における存在度では 950ppm と比較的多く存在している元素であるが海洋中では 1.3ppm と低い。これは、フッ素の化合物が蛍石などの難溶性の鉱物を形成することによって地殻から水圏に移動しにくいことに起因している[20]。また、生物にはほとんど利用されず、堆積物中にもフッ素を多く含むような鉱物は存在しない[20]。

塩素は、海洋におけるもっとも重要な主要成分の一つである。塩素は、地殻存在度は 130ppm と大きいもののフッ素に比べ少ない。しかし、海洋中では 19500ppm とフッ素濃度の 1 万倍以上である。Cl⁻は海洋中の陰イオンの中で最大の濃度であり、全イオンのうちの半分以上(約 55%)を占めている。塩素は、海洋化学において重要な元素のひとつである。かつて、その海域の塩分(海洋中の無機塩の総量)を測定する際は、塩分一定比の原則(海水の主要成分の相対的な比率は世界中の海洋で一定であるという原則)から、採集した海水の Cl⁻濃度を測定しその値から塩分を算出していた[21]。ただし、塩素とその他のハロゲン元素を区別して測定することが困難であったことからハロゲン全体量を塩素量としていた。現在は、海水の電気伝導度を測ることで間接的に塩分を測定している[21]。

臭素の地殻存在度は 0.37ppm であるが海洋中での濃度は約 68ppm と 200 倍近くになる。さらに、死海では濃度が高いところで 4000ppm にもなることが報告されている[22]。海洋中では Br⁻として存在している[20]。この傾向はフッ素、塩素も同様である[20]。動物・植物問わず多くの海洋生物は体内に臭素を取り込んでいる[22]。特に、古代に紫色の染料として使われたチリアンパープル(古代紫)は、海洋で生息する貝類を原料とした臭素化合物であるジブロモインジコは有名である。

ヨウ素は、地殻存在度は 140ppb であるが、海洋中の濃度は 50ppb 程度である。Muramatsu&Wedepohl (1996)は地殻を構成する様々な岩石や堆積岩などを分析した[7]。その結果、堆積物や堆積岩でヨウ素濃度が高い値が見られた。特に、海底堆積物でヨウ素濃度が非常に高かった。これは、フッ素のように難溶性の鉱物ができるためではなく、海洋中の微生物や大型藻類に濃縮されるためであると考えられている[7]。このように海洋生物に濃縮したヨウ素は、やがてその生物が死滅し、海底に沈降後に分解され海底堆積物として堆積する際に、その中に濃縮する[7]。そのため、地球表層の元素分布をみると塩素では

海洋にその約 70%が存在しているのに対して、ヨウ素では 0.8%程度に過ぎない[7,23]。

ヨウ素は、その他のハロゲン元素とは異なり、現在の海洋中では一価の陰イオンである I⁻ではなく IO₃⁻の方が支配的である。これは、ヨウ素が酸化・還元での価数の変化に鋭敏であること[24]と現在の海洋が酸化環境であることに起因している。ただし、有光層と呼ばれる海洋表層では IO₃⁻の減少と I⁻の増加が確認されている[25,26]。この原因は、海洋表層では微生物の作用によって IO₃⁻が I⁻へ還元されるためであると考えられている[26]。

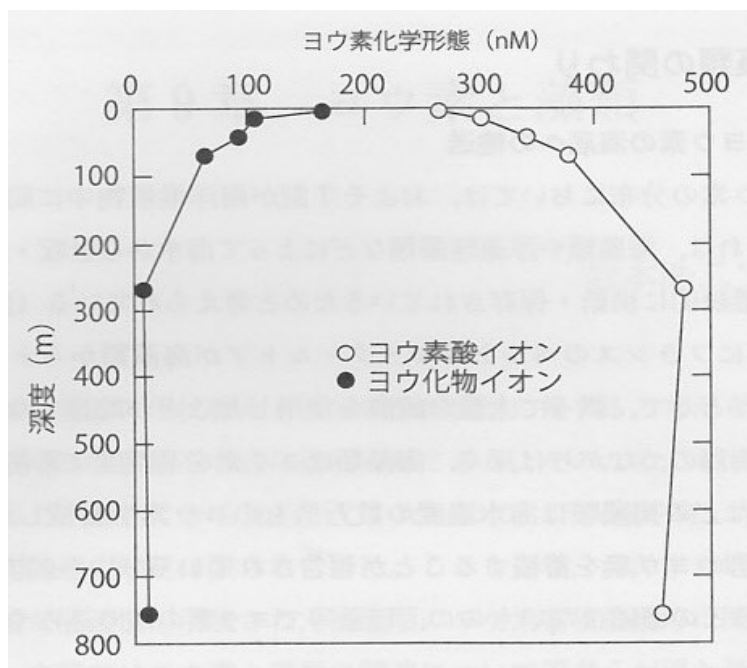


図 1-4 西大西洋における IO₃⁻と I⁻の深度分布[25,27]

海洋のヨウ素と微生物との関係ではヨウ素の還元反応の他に、ヨウ素のメチル化が重要である。海藻類が密集している海域では、海藻類の作用によってヨウ化メチルが発生していることが知られている[20]。一方で、塩素は主として海塩粒子として大気中に放出されるため、大気中の I/Cl 比は海洋に比べ高い。降水やそれを起源としている河川水は、大気中の I/Cl 比に強く影響されるため同様に I/Cl 比は海洋に比べ高くなる。ヨウ素ほどではないが臭素も同様の傾向がある[20]。

1.2 ヨウ素の同位体と化学形態

1.2.1 安定同位体と放射性同位体

ヨウ素は多くの同位体を持つ元素のひとつである。ヨウ素の同位体は、質量数 108 から 144 まで知られているが、安定同位体は質量数 127 のみであり、その他はすべて放射性核種である。それらの多くは半減期が非常に短い。半減期が 1 時間以上のものを以下の表に示す。

表 1-2 ヨウ素の主な放射性同位体

同位体核種	半減期
I-121	2.12 時間
I-123	13.2 時間
I-124	4.18 日
I-125	59.4 日
I-126	12.9 日
I-129	1570 万年
I-130	12.4 時間
I-131	8.02 日
I-132	2.30 時間
I-132m	1.39 時間
I-133	20.8 時間
I-135	6.57 時間

この中で地球化学的に重要な放射性同位体としては質量数 129 のヨウ素(^{129}I またはヨウ素-129)が挙げられる。ヨウ素 - 129 は、被曝線量的には大きな影響を与えない。しかし、半減期が 1570 万年と非常に長いため、そのことを利用して、地質学的な年代測定や環境中のトレーサー等として用いられている。ヨウ素-129 は自然界においても生成する。

一方で、質量数 131 のヨウ素の放射性同位体は、半減期が約 8 日と短い、原子力発電所事故では多量に放出されるため、人体に影響が懸念されている。チェルノブイリや福島県での原発事故では放射性ヨウ素の放出が確認されている[28,29,30]。ヨウ素は甲状腺に濃縮しやすいため ^{131}I が蓄積すると、甲状腺癌の原因となることが知られている。チェルノブイリ事故の際には、事故後、4~5 年経過したころから、ベラルーシなどで、小児の甲状腺がんの増加が見られた[31]。

1.2.2 自然界起源の ^{129}I と年代測定

上記したように質量数 129 のヨウ素は自然界でも生成する。その過程の一つが宇宙線によるものである。大気中の ^{129}Xe に宇宙線が照射し、 ^{129}Xe の核破砕反応が起きることで ^{129}I が生成する。もうひとつは地殻中の ^{238}U が自発核分裂することによって生成する過程がある。この二つの過程によって人為起源の ^{129}I が放出される以前の環境中では一定量の ^{129}I が生成され、環境中での $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比はほぼ一定であったと考えられている(定常値: 1.5×10^{-12})[32]。

このため、これが地下水や海底堆積物といった閉鎖系に入ることによってヨウ素の循環から遮断されると ^{129}I の供給が停止する。 ^{129}I の供給が停止すると、閉鎖系内 ^{129}I は時間経過とともに半減期に従って壊変するため $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は時間経過とともに減少していく。 ^{129}I は半減期が 1570 万年であるため、1570 万年経過すると $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比は半分になる。この原理に基づいて $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比から閉鎖系に入ってから年代を推定することができる。

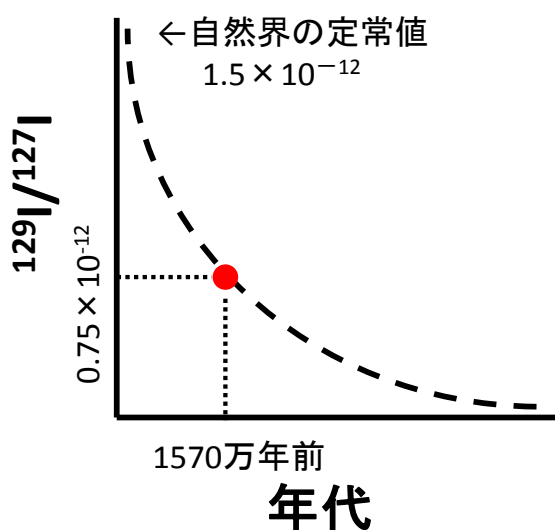


図 1-5 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の時間経過に伴う減少

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比による年代の推定は以下の式で算出することができる。

$$R_t = R_0 e^{-\lambda t}$$

このとき R_0 は $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の初期値 (1.5×10^{-12}) であり、 R_t は現在の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比、 λ は ^{129}I の壊変定数、 t が年代を表している。

このような研究は、主に海底堆積物間隙水や温泉水といった地下流体で行われており [5,12,33,34,35]、メタンハイドレートが産出する地域では、海底堆積物間隙水の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定することでその成因や年代に関する考察がなされている [5,34,35]。これは、ヨウ素が生物やメタンなどの炭化水素と親和性が高いことに起因している。

1.2.3 人為起源の ^{129}I とトレーサーへの活用

現在では、環境中に上述した自然界起源の ^{129}I 以外に人為起源の ^{129}I が多量に存在している。これは再処理施設や原子力発電所事故によって環境中に放出されたことに起因する [28,29,30]。

2011 年 3 月に発生した福島第一原子力発電所事故ではヨウ素の放射性同位体である ^{131}I

と ^{129}I が環境中に放出され、広範囲の国土が汚染された[30]。人体への影響は放出量が多い ^{131}I の方が問題となる。しかし、その半減期の短さゆえに時間経過とともに ^{131}I が壊変するため測定が困難になってしまう。

そこで ^{131}I と同時に放出された長半減期核種である ^{129}I を測定し、 $^{131}\text{I}/^{129}\text{I}$ 比を算出することで ^{131}I の沈着量を推定する試みがなされている[30]。この方法によって多くの地域の ^{131}I の広がりや、沈着量の推定が行われている。また、 ^{131}I を復元し、今後の被ばく線量評価への寄与が期待されている。

その他にも、ヨーロッパを中心に海洋中の ^{129}I の測定も行われている。ヨーロッパには La Hague(フランス)や Sellafield(イギリス)など、いくつかの再処理施設が存在しており、その周囲では ^{129}I の値も高い傾向にある。一方で、季節による海流の影響でその値は変動し易い[36,37]。このため、海流をはじめとして物質循環のトレーサーとして ^{129}I を利用する研究も行われている[38]。

1.2.4 ヨウ素の化学形態とその変化

ヨウ素は環境中で複数の化学形態をとりうることが知られている。ヨウ素が環境中で存在しうる化学形態としては IO_3^- 、 I^- 、有機ヨウ素が挙げられる。特に、無機形態である IO_3^- 、 I^- は水圏環境における酸化 - 還元状態の違いで変化することが知られている[24]。現在の海洋は酸化的な環境であるため IO_3^- が支配的であるが、太古の海洋は還元的であったため I^- が支配的であったと考えられている[23]。一方で、現在の海洋でも貧酸素(あるいは無酸素)条件になりやすい半閉鎖的な海域では I^-/IO_3^- 比が大きくなることが報告されている[39]。このように酸化的 - 還元的環境の違いによってヨウ素の化学形態が変化するため、古環境の復元にもヨウ素は利用されている[40,41]。ヨウ素は IO_3^- と I^- で炭酸塩への取り込まれ方が異なること[40]から、地球表層に広く存在する炭酸塩中のヨウ素を分析することで、水圏中の酸化的 - 還元的な変化を考察する。

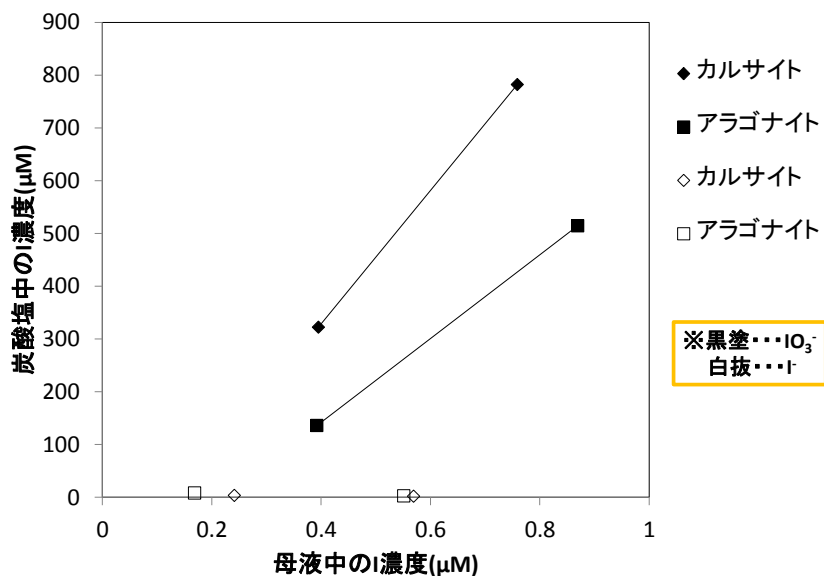


図 1-6 炭酸カルシウムへのヨウ素の化学形態ごとの取込の違い

また、ヨウ素は微生物によっても化学形態が変化する。1.1.3にも述べたように海洋表層の有光層では微生物によって IO_3^- が I^- へ還元されることが知られている[25,26,27]。これは、硝酸還元菌が NO_3^- を NO_2^- へ還元する際に IO_3^- も I^- へ還元しているためである[26]と考えられてきた。しかし、 NO_3^- の還元では N を +5 から +3 へ還元しているのに対して、 IO_3^- では I を +5 から -1 まで還元していることから、同一の反応だけが起きているとは考えにくく、より複雑な反応であることが推測される。また、 I^- から IO_3^- への酸化に関しても一時的に I^- から I_2 へ酸化され、その後 IOH を経て IO_3^- へ自発的に酸化される。このとき、 I^- から I_2 への酸化にも微生物が関与していると考えられている[9,42]。

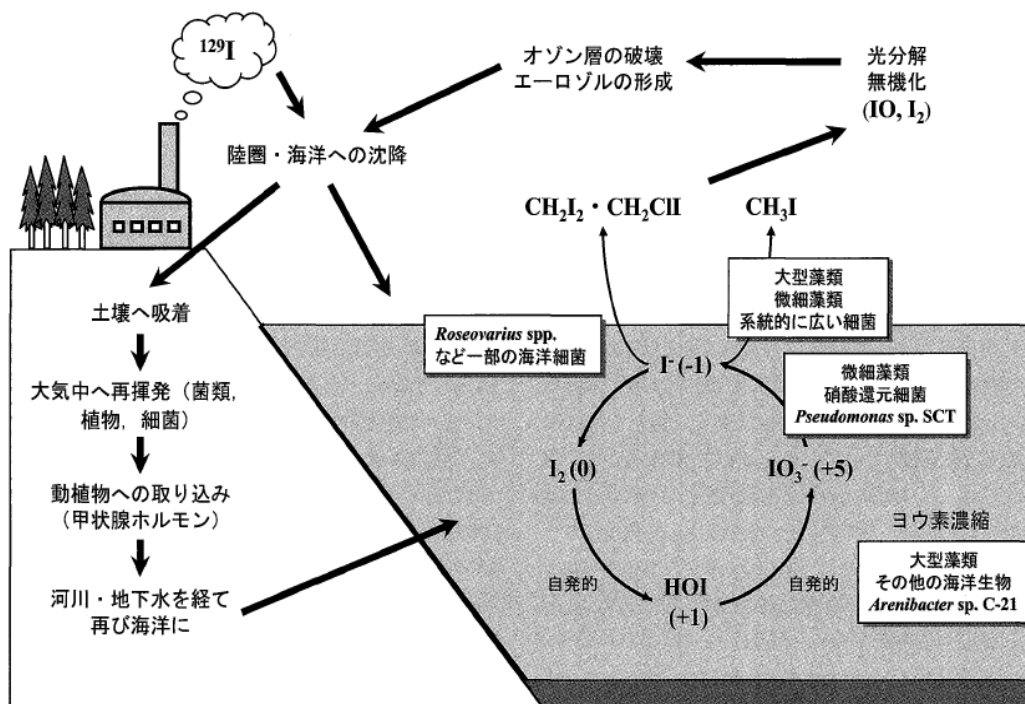


図 1-7 生物地球化学的ヨウ素サイクル[9]

微生物によるヨウ素の化学形態変化に関して、有機ヨウ素の存在も重要である。海洋は IO_3^- 、 I^- 、有機ヨウ素が共存した状態であるが、そのほとんどが IO_3^- 、 I^- といった無機形態のヨウ素であり、有機ヨウ素の存在量は非常に乏しい。一方で、地下水や褐炭処理排水、土壌間隙水等では有機ヨウ素が重要な役割を果たしている[43,44]。土壌においては微生物のラッカーゼ活性との間にヨウ素の化学形態変化との関係性が報告されている[43]。また、内モンゴル Hetao 地域ではフミン酸とヨウ素の間に相関が確認されている[45]。特に、ヨウ素と地球表層に普遍的に存在する腐植物質及びその一種であるフミン酸との関係性は複数の論文で指摘されている[44,45]。そのため、腐植物質とヨウ素、そして微生物との関係は環境化学的にも非常に重要である。

その他にも、微生物による有機ヨウ素の生成としては、揮発性のヨウ化メチルが挙げられる。1.1.3 でも説明した様に大型藻類や微生物などがヨウ素のメチル化がおこなわれており[9,20]、これが地球表層でのヨウ素の循環(特に大気中への拡散)において非常に重要な役割を果たしている[46]。ヨウ素のメチル化は海洋生物だけでなく、水田中の微生物も行っていることが報告されている[47]。大気中のヨウ化メチル類は紫外線によって分解、無機化され降水中に溶け込むことで再び地表にもどってくる[9]。

有機ヨウ素は工業的にも生産されており、血管や内臓の造影剤として利用されている。これは、ヨウ素の X 線吸収が大きいためである。しかしドイツではこれらが検査等で利用後、地下水に混入している可能性が報告されている[44]。

1.3 地球における水圏の役割

地球化学の基礎を築いた Goldschmidt は地球での化学的な性質の類似性によって元素を「親鉄元素」「親銅元素」「親岩元素」「親気元素」の4つに分類した。これは、地球における元素の偏在性を説明するものである。現在では、地球表層はその構成成分から大気圏、水圏、岩石圏、生物圏といった4つの「圏」に分類されることが多く、それぞれの化学的・物理的な性質だけでなく相互の関係性についても研究されている[48]。

この中の水圏は水を主体とした環境である。この水には液体として存在する河川や湖だけでなく極域の氷(北極氷床や氷河など)も含まれている。しかし、最も大きいものは海洋である。海洋は、単純に地球表層の面積だけをみてもその七割を占めている[38]。

水圏を構成する水は、以下の様な非常に特異的な性質を持っている。その理由は、水分子が水素結合を有し、クラスターを構成しているためであると考えられている[49]。

- ・融点・沸点:大気圧で 100~0°C という広範囲で液体として存在する。
- ・蒸発熱:液体の中で最大であり、水蒸気になる際に放出する大量の熱が大気の運動エネルギーとなる。
- ・比熱容量:液体の中で最大であり、生物圏の気候緩和の一因となっている。
- ・密度:氷になることで堆積が膨張(密度は減少)する。岩石の割れ目にある水が凍り膨張することで岩石の風化を促進する。
- ・表面張力:水銀などを除き最大であることから、土壌中に水が貯えられ、高い木まで水が運搬される。
- ・誘電率:液体の中で最大であり、電解質をよく溶かす。そのため、多くの物質を溶解させ、物質循環の主体となっている。

これらのことから、水は地球の気候緩和や物質循環など大きな役割を果たしており、地球上での化学プロセスの重要な舞台となっている[49]。

1.4 研究の目的

ここまで述べてきたように、地球表層において水圏は非常に重要な役割を果たしているといえる。そのため、地球を理解する上で水圏からアプローチすることにより、重要なデータを得ることが期待される。そこで、水圏中のハロゲン元素、特にヨウ素を中心に研究を行うことで水圏のより詳細な解明を目的とした。具体的には以下の研究を行った。

① 地下流体中のハロゲン元素濃度と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比

② 海洋中のヨウ素の化学形態変化

ヨウ素は I 、 IO_3^- 、有機ヨウ素といった様々な化学形態をとるため、微生物活動や環境の酸化的 - 還元的状態の指標として利用できる。また、長半減期核種である ^{129}I と安定同位体

である ^{127}I との同位体比による年代の推定や人為起源の ^{129}I によるトレーサーとしての研究、その他のハロゲン元素との比較によるヨウ素の起源や環境動態の推定などヨウ素は地球化学的な研究を行う上でその成果が期待される。このことからヨウ素を利用して水圏における地球化学的研究を行う。

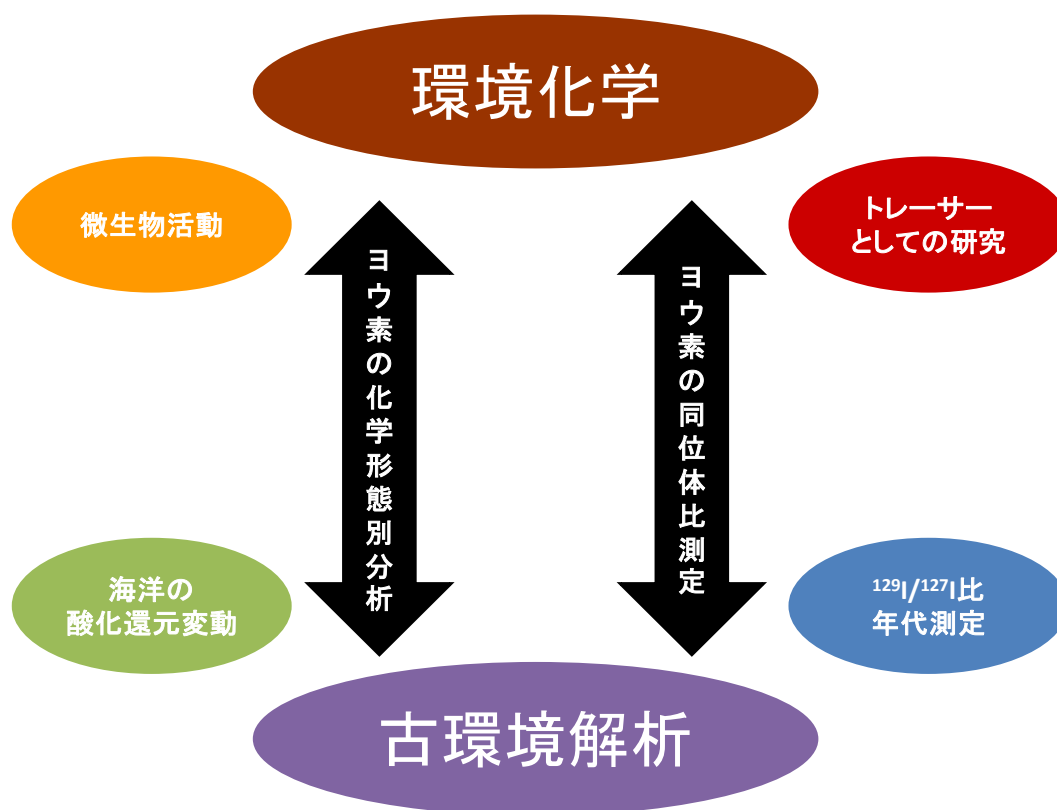


図 1-8 ヨウ素を用いた地球化学的研究の概念図

ヨウ素の同位体及び化学形態はそれぞれ海洋環境変動や年代測定(古環境解析分野)や微生物活動、水圏などのトレーサー利用(応用環境化学分野)への利用が期待される。

2. 地下流体のハロゲン元素及び $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定

2.1 序論

2.1.1 地下流体に関する研究

近年、原子力発電に代わるエネルギー源として、地熱発電が注目されており、実際に八丈島ではマグマを熱源とした地熱発電がおこなわれている[50]。地熱発電は地熱流体を熱源とすることで蒸気タービンを稼働させ、発電を行っている。そのため、安定的に電力を供給するためには地下流体の量や挙動についての情報は重要である。また、熱源としての利用だけでなく、直接見ることのできない地下の様子を探る上で、地下流体の研究は非常に有効である。過去の研究では、雲仙普賢岳周辺での熱水活動による研究が挙げられる[51,52,53]。島原半島に位置する雲仙普賢岳は橘湾が位置する西側から小浜温泉、中心の雲仙普賢岳に産出する雲仙温泉、東側の有明海に面する島原温泉が存在している。これらの温泉水は比較的近い範囲に集中しているにも関わらず、性質が大きく異なっている(小浜温泉は塩化物泉、雲仙温泉は硫化水素を多く含む硫黄泉、島原温泉は低温の炭酸水素塩泉)[51]。このような性質をもたらす要因として、橘湾深部に存在するマグマ溜りから熱流体が有明海方向に向かって斜めに上昇し、脱ガスし易い順番に①塩化水素ガス(塩化物泉の小浜温泉)、②硫化水素ガス(硫黄泉の雲仙温泉)、③炭酸ガス(炭酸水素塩泉の島原温泉)と脱ガスしそれぞれの温泉を形成している可能性を指摘するなど独創的な研究がなされている(図 2-1 参照)[51,53]。この研究はマグマ性の地震と関連付けられており、マグマ溜りが存在すると考える地点を震源とした振動が確認されている。このように、温泉や地下流体の研究から様々な応用が期待される[52]。

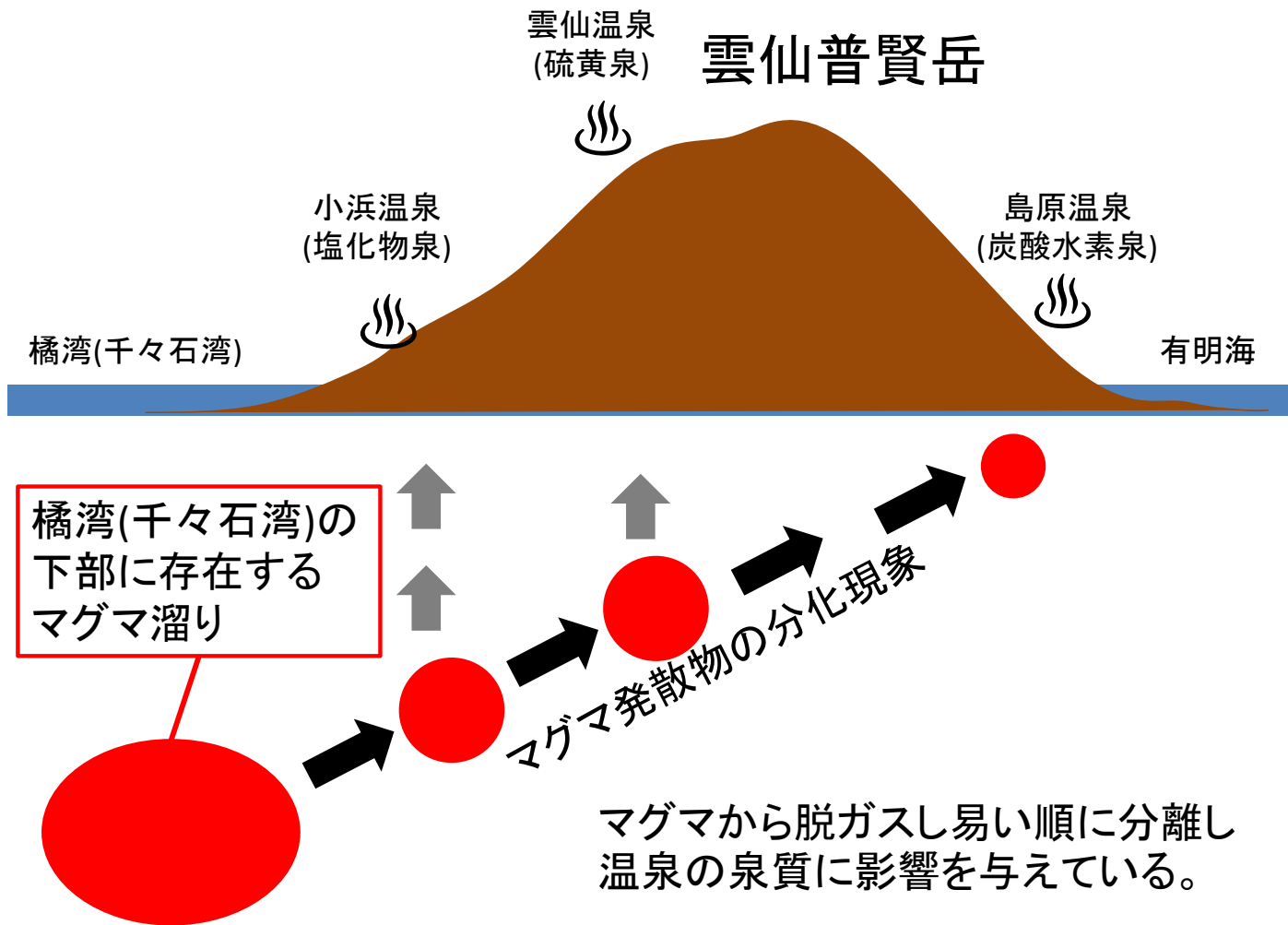


図 2-1 島原半島の地下流体の挙動[51]

このように、地下流体に関する研究はかねてから様々な方向性から行われてきた。特に、その中でも温泉水に関する研究は、その起源の推定を中心に多くの報告例がある。温泉水に関する研究の中でその起源は長年の謎であり、様々な仮説がたてられていた。有力なものとしては

- ① 地下にしみ込んだ天水が地中で温められて再び地表に噴出する「天水循環説」
- ② マグマが冷却される際に絞り出された水分が起源だとする「マグマ水説」
- ③ 過去の海水が閉じ込められたものだとする「化石海水説」
- ④ これらが混合したものだとする「混合説」

などがある[55]。この問題に関しては Craig によって「天水循環説」が有力であると結論付けられている[56]。これは、温泉水の酸素及び水素の安定同位体比をプロットした結果(δD - $\delta^{18}O$ ダイアグラム)、天水のライン上の数値と一致したためである[56]。

しかし、近年の研究では火山ガスの影響を受けたと考えられる δD - $\delta^{18}O$ を示す試料の存在も確認されている[55]。また海水が混入していると考えられる試料も報告されている[55]。

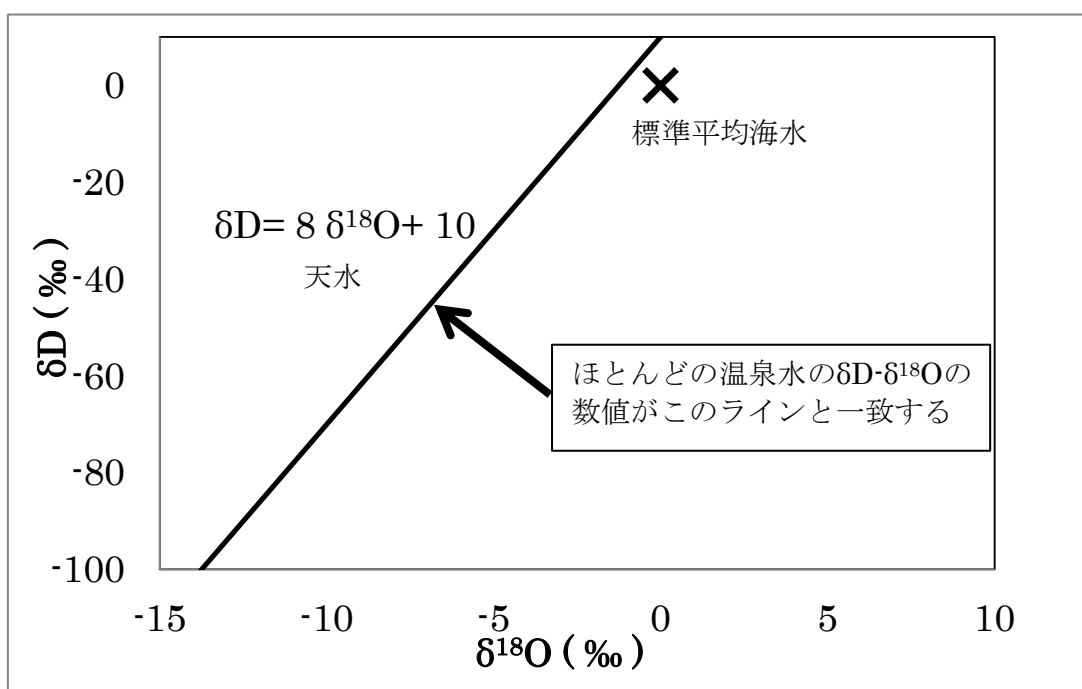


図 2-2 Craig の δD - $\delta^{18}O$ ダイアグラム

2.1.2 北海道の地質

北海道は、日本列島北部に位置する島である。世界の島の中ではアイスランドに次ぐ 21 番目の大きさである。

北海道の大地形の配置と特徴は、周辺のプレートの配置とその運動ベクトルあるいは活動的境界の飛躍的移動で説明できる[57]。北海道の周辺にはオホーツクプレート、ユーラシ

アプレート、太平洋プレートの三つが存在している。オホーツクプレートはユーラシアプレートと収束し、太平洋プレートはオホーツクプレートの下に斜めに沈み込む。このような相対的な運動は、少なくとも白亜紀頃から活動的となり、北海道胴体部では南北方向をもつ地帯構造を作ってきた。この地質系統の構造は、西から東に、渡島帯、礼文一樺戸帯、空知一蝦夷帯、日高帯、常呂帯、根室帯の6つに区分されることが多い。ただし、空知一蝦夷帯は石狩帯と神居古潭帯にさらに区分する場合もある[57,58,59]。なお、これらの地溝帯の境界線は明確ではないため、文献等によって多少のずれが存在する[58]。

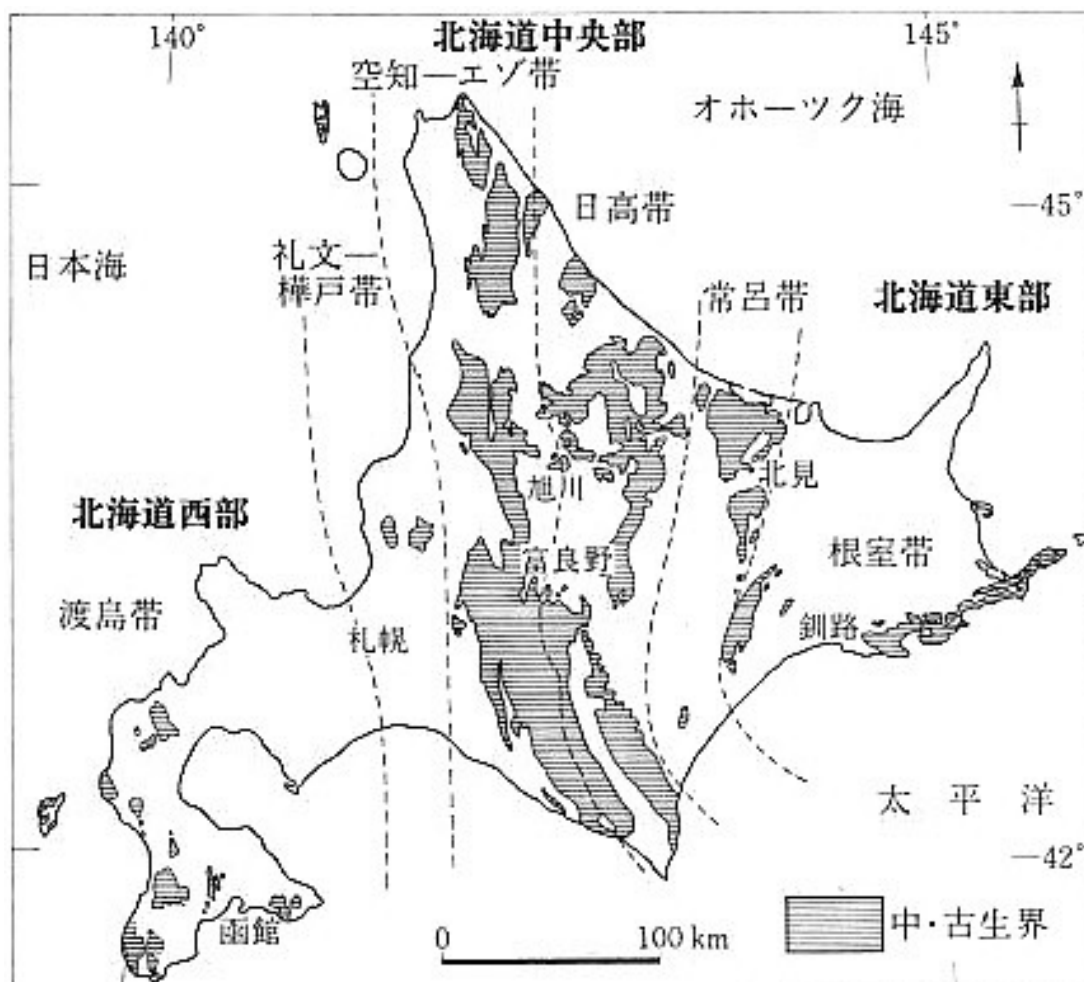


図 2-3 北海道の地溝帯[58]

渡島帯は、石灰岩やチャートなどが基盤岩類となっており、泥岩やチャートなどに含まれる放散虫やコノドントなどの微化石から、後期石炭紀～三畳紀を含むジュラ紀の付加体であると考えられている。渡島帯は東北日本の北部北上帯が北方に連続した地形であるとされており、火山群が集中している[57,58]。

礼文一樺戸帯は、過去の一部の論文では渡島帯に含まれる場合があったものの、現在は

構成岩相や年代に連続性が見られないことから別の地溝帯として扱われている。北部に位置する礼文島は前期白亜紀の安山岩質火山岩類を主体としているのに対して、南の樺戸山地を中心とする地域には、前期白亜紀放射虫を含む泥岩・砂岩を基盤としている[57,58]。

空知一蝦夷帯は上記したように石狩帯と神居古潭帯に区分されることがある[57]。これはこの二つの地帯の性質が大きく異なることに起因している。石狩帯は、ジュラ紀層～白亜紀層の空知層群と蝦夷層群に石狩炭田を構成する古第三紀層からなっている[57]。一方の神居古潭帯は圧力変成岩と蛇紋岩で構成されている。蛇紋岩は橄欖岩などが水と反応することで生成する岩石である。この石狩帯と神居古潭帯は一般に断層関係で接し、両者の分布は交錯している。したがって、神居古潭帯は全体として南北に帯状に確認できるものの、二つの地溝帯の間に明確な境界線は確認できない[58]。それゆえ、本研究中ではこの二つを合わせ、空知一蝦夷帯とする[58]。

日高帯は黒色の粘板岩、砂岩を主体とする堆積層と定義されることも多い[57]が、現在は地質学的にはあまり明確に区分できないと考えられている[58]。一部には日高帯とは日高累層群とイドンナップ帯の分布域であると定義されているが、日高累層群の定義が日高帯に分布する中生層されているなど定義に曖昧さが見られる[58]。本研究中では、日高帯は先に述べた空知一蝦夷帯と次に述べる常呂帯の間に存在する地溝帯と定義する。

常呂帯は、上部ジュラ紀～白亜紀と新第三紀で代表される地帯である。一部には、白亜紀後期の化石も確認されている[57,58]。また、超塩基性火成岩で構成されている地域も存在している。常呂帯の火成岩類の特徴として、ハワイの火山岩類とは異なり、イースター島など中央海嶺近傍の火山岩類に近似していることが報告されている[58]。

根室帯は、釧路―根室地域と阿寒―知床地域で区分される。釧路―根室地域は白亜紀層・古第三紀層が分布しており、阿寒―知床地域は新第三紀～第四紀層から成立している[57,58]。

先に述べたように北海道の地帯構造は南北方向に帯状に形成されている。一方でプレートの沈み込みに伴う火山フロントの形成では、東北の火山フロントの延長と考えられる渡島帯での火山を除き、北海道では南西部の樽前山から日高山脈を越えて北東部の知床方面へ地溝帯を横断する形で形成されている[57]。火山フロントはプレートの沈み込みに伴って深部へ移動した水が地殻の融点を下げ、密度の低いマグマへ変化させる。密度の低いマグマは、地殻中で上昇マグマだまりを形成し、その上部で火山が形成される。そのため、火山フロントとプレートの沈み込み帯には密接な関係がある。この火山フロントはロシア・カムチャッカへと伸びている。

2.1.3 北海道の温泉

北海道は、比較的火山活動が比較的活発な地域である。それに伴い、日本有数の温泉である登別温泉をはじめとして多くの温泉が存在している。現在では、自噴・掘削による湧水を合わせると北海道全域で 25℃以上の温泉が存在している。これは、ここ 30 年から

40年で掘削能力が向上したことによって、以前は温泉開発のリスクが高い(温泉が産出しにくい)と考えられてきた地域でも温泉の開発が可能になったためである[60]。ここでは、便宜的に新たに掘削・開発された温泉を新規温泉とする。新規温泉の泉質は北海道全域で、Cl型が53%、SO₄型が10%、HCO₃型が5%、中間型が3%及び単純温泉が29%であった[60]。このうちCl型の27%が高濃度塩水(ナトリウムイオン 5.5g/kg以上、塩素イオン 8.5g/kg以上)の温泉水であった。これらの温泉水は北海道の一部に偏在しているのではなく、ほぼ全域に存在している。特に卓越しているのは釧路―根室地域や礼文―樺戸地域である[60]。このように、新規温泉では、全北海道中に高濃度のClを含んだ温泉水の存在が確認されている。一方で、掘削が盛んにおこなわれる前から存在している温泉水においても高濃度の塩素が含まれるものの存在が報告されている[61]。

温泉の溶存成分に関する研究では、その起源に関して様々な議論がなされている。特に、周囲の岩石との反応(岩水反応)では、様々な成分の溶解だけでなく除去も行われるため、多様な泉質になる。一般的に、岩石と水との間に反応が起きたかどうかを確かめる指標として $\delta^{18}\text{O}$ を用いる方法がある[55]。2.1.1で述べたように、温泉水の起源はそのほとんどが天水である。そのため、天水の直線上に δD - $\delta^{18}\text{O}$ がプロットされる。しかし、試料によっては $\delta^{18}\text{O}$ がこの直線から外れるものが存在する。これは岩石と反応した際に岩石中の酸素と水の酸素が交換されたためである(同位体交換)。一般的に、岩石のほうが水に比べて $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が高いため、熱によって同位体交換が起きると水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比は相対的に高くなる。また δD とClの関係性から天水と海水の混合について考察を行う場合もある[61]。北海道においてはこれらのデータを検討すると海水やグリーンタフの影響を受けた流体が天水と混合している可能性が示唆された。また、ヨウ素や臭素、ホウ素などの分析結果から火山性熱水の影響も指摘されている[61]。

2.1.4 ^{129}I の分析

日本の地下流体において、ヨウ素を高濃度で含む試料を中心に $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定報告がなされている[5,11,12]。

^{129}I の測定方法には中性子放射化分析(NAA)やICP-MSが用いられてきた。中性子放射化分析法は試料に中性子を照射し、原子核反応によって生成した放射性核種の放射線を測定する方法である。NAAでの ^{129}I の検出限界は $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比として 10^{-9} 程度である[62]。ICP-MSの検出限界はさらに高く $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 10^{-6} 程度であり[62]、再処理施設の周辺の土壌や海藻類には適用ができたものの、日本海周辺の海水には利用することができなかった。さらに人為起源の ^{129}I の混入していない $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い試料では尚のこと測定が困難である。しかし、近年では高感度での測定が可能であるAMS(加速器質量分析法)が開発・利用されている。AMSは加速器に質量分析計を接続した装置であり、微量な放射性同位体と安定同位体との同位体比を測定する[63,64]。AMSの原理は被分析試料をイオン化し、イオンビームとして質量分析する方法である。本研究では東京大学タンデム加速器研究施設(MALT)の

AMS を使用していたため、この AMS を主として説明する。AMS の基本構造を図 2-4 に示す。まず、タンデム加速器を用いる AMS システムでは負イオンを加速器に入射する必要があるため、負イオン源が用いられる。原子の負イオンへのなりやすさを示す指標としては電子親和力がある。一般的な傾向としてヨウ素などのハロゲン元素は電子親和力が大きく負イオンになりやすい。イオン源より引き出された負イオンは、前段階加速電圧で決まるエネルギーをもつ。負イオンが 2 価を取る確率は極めて低く、引き出される負イオンはすべて 1 価であると考えてよい。したがって、すべてのイオンがほぼ同じエネルギーをもつと考えられる。そこで、これらのイオンを磁場で分析すれば、その質量数によって軌道に分けることができるため、望みの質量数のみを加速器に入射できる。タンデム加速器はイオンの入り口と出口が接地電位であり、中央部が最も電圧が高い。タンデム加速器は、静電加速器の一種であり、正電荷を中央部に帯電させることで MV オーダーの電圧を発生させる。AMS で利用されるものは 10MV が多い。タンデム加速器に入射された負イオンは、中央部において負イオンとして最高エネルギーに達する。中央部には荷電変換装置が設置されている。MeV 程度に加速された負イオンは荷電変換装置を通過する際に電子を剥ぎ取られ、正の電荷をもつ正イオンになる。これを荷電変換という。電荷の符号が逆になることで中央部の高電圧から出口の接地電位に向かって再加速される(図 2-4 参照)。このように、タンデム加速器では負イオンでの加速と正イオンでの加速の二段階加速が行われ、効率よくイオンを加速する。タンデム加速器では、様々な質量(M)、エネルギー(E)、電荷(q)のイオンが生成する。この中から(M,E,q)の特定の組み合わせをのみを選別するため、通常分析電磁石と静電偏向器を用いる。特に ^{129}I のような重い核種の AMS の場合、M/q の近い様々な分子イオンが存在しており、高エネルギー側分析系の精密なセットアップが要求される。最終検出器では、同重体や目的核種と同じ M/q をもつイオンを除去しなければならない。具体的にはエネルギースペクトルの違いによる分離や、イオンの媒体中の一部でのエネルギー損失分のみを検出したのち、全エネルギーを測定することで、物質中のエネルギー損失の違いから同重体を分離する[63]。

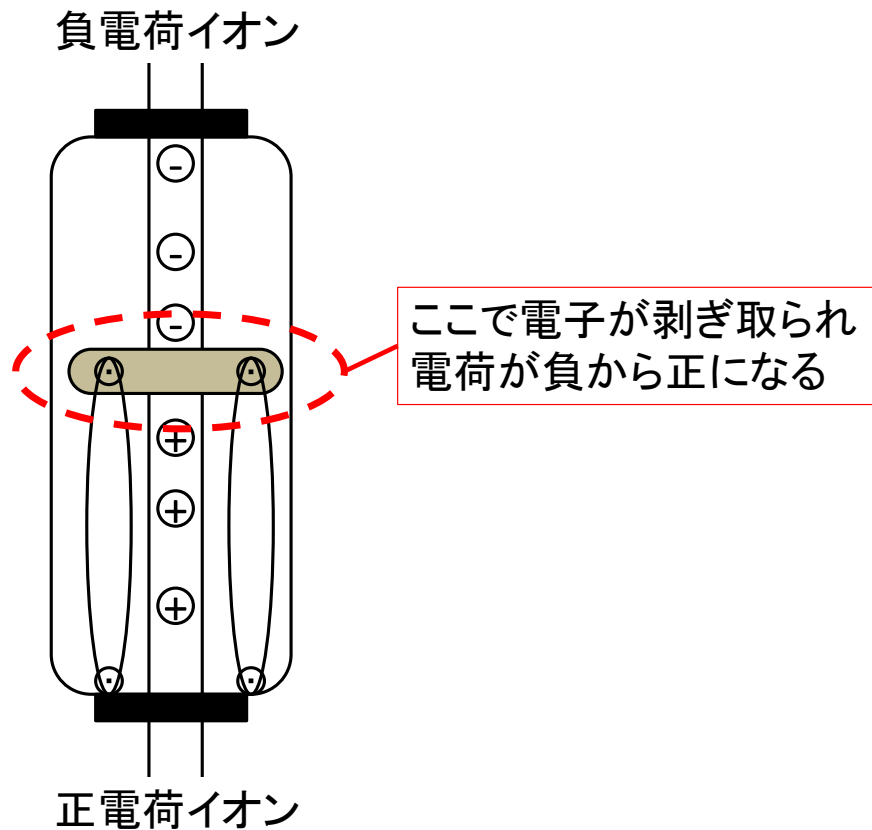


図 2-4 タンデム加速器の構造[63]

2.1.5 研究の目的

近年、北海道では、掘削技術の向上によって、新規の温泉開発が行われている[60]。この結果、かつては温泉開発が困難であると考えられていた地域であっても温泉の開発が行われており、様々な性質の温泉水や地下流体が北海道全土に存在している。温泉をはじめとする地下流体の研究には様々なメリットがあり、かつ今後地下流体の起源といった学術分野だけでなく資源開発や地震予知などの観点からも重要であるといえる。

北海道ではヨウ素や塩素といったハロゲン元素が多く含まれている温泉の存在が報告されているが、その原因に関してはよくわかっていない。また、Creig(1963)によって温泉水の起源はその多くが δD - $\delta^{18}O$ ダイアグラムによって天水の循環であることが指摘されてきた[56]が、北海道の温泉水においては δD - $\delta^{18}O$ ダイアグラムが天水と一致しないものも多く存在している。そのため、ハロゲン元素を分析し、その起源に関して考察を行う。ただし、過去の研究から地下流体において、ハロゲン元素であるフッ素はその他のハロゲン元素(塩素、臭素、ヨウ素)とはその化学的性質から大きく異なる挙動を示すことが指摘されている[14]。そのため、本研究ではフッ素を除く塩素、臭素、ヨウ素についての分析を行うものとする。

2.2 実験試料

実験試料は、主に産業技術総合研究所深部流体研究グループの風早康平グループ長及び高橋正明主任研究員から提供されたものを使用した。なお、試料の多くには温泉起源と思われる沈殿物や微粒子(おそらくは湯の花などの硫化化合物など)が確認された。そのため、試料はすべて実験前に $0.2\ \mu\text{m}$ フィルターで濾過を行った。また、測定に際しては適宜 MQ にて希釈を行った。

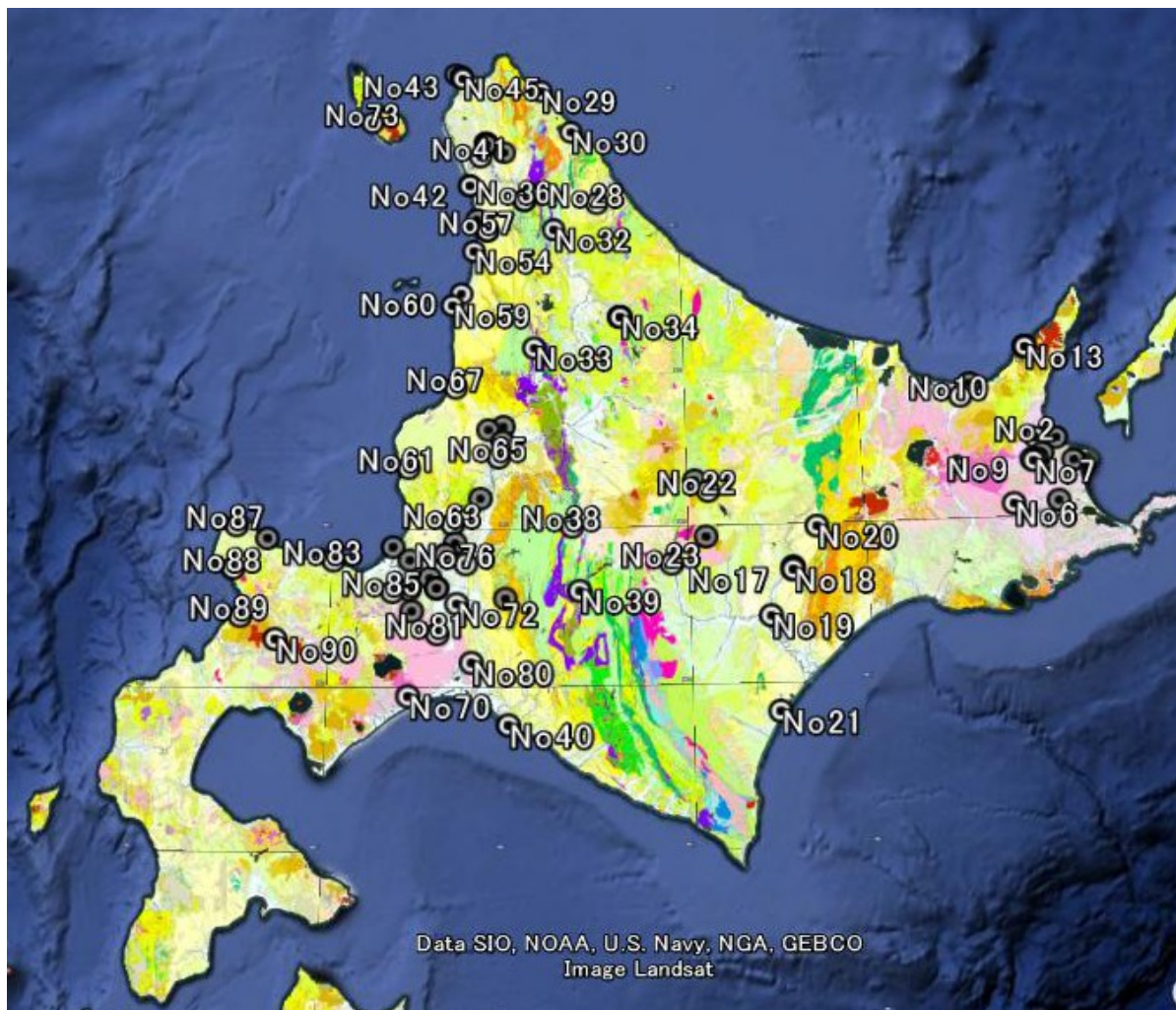


図 2-5 測定試料の採取地点

2.3 実験方法

2.3.1 ICP-MS

本研究ではヨウ素と臭素の測定に ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)を用いた。ICP とは、気体に高電圧をかけることによってプラズマ化させ、さらに高周波数の変動磁場によってそのプラズマ内に渦電流によるジュール熱を発生させることによって得られる高温のプラズマのことである[65]。このプラ

ズマ中に霧状化した測定試料を導入し、原子状に解離、イオン化することで測定する方法である。この ICP を利用する分析機器としては ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)が挙げられる。この ICP-AES は、励起した原子の波長を測定することで目的元素を定量する。一方、ICP-MS は ICP に質量分析器を接続することで ICP-AES より高感度(ppb オーダー)での測定を可能にした装置である。一般的な ICP-MS において直接分析にかかわる部分としては、試料導入部、イオン化部、インターフェイス部、イオンレンズ部、質量分離部、検出部があり、これらで成り立っている[65]。ICP-MS で分析を行う際は、内部を真空にしなければならないためインターフェイス部以降を真空にし、そこにイオンを導入する。質量分離部の装置には多くの場合四重極型質量分析計が用いられている。四重極型質量分析計の動作原理について簡単に言及すと、4本の棒状電極を平行に設置して高周波電圧を印加し、その内部空間を通過するイオンをフィルター作用によって測定対象元素のイオンだけに分離する[65]。通過したイオンが検出部で検出されることにより高感度での測定が行える。本研究では Agilent7500 及び Agilent7700 を使用した。

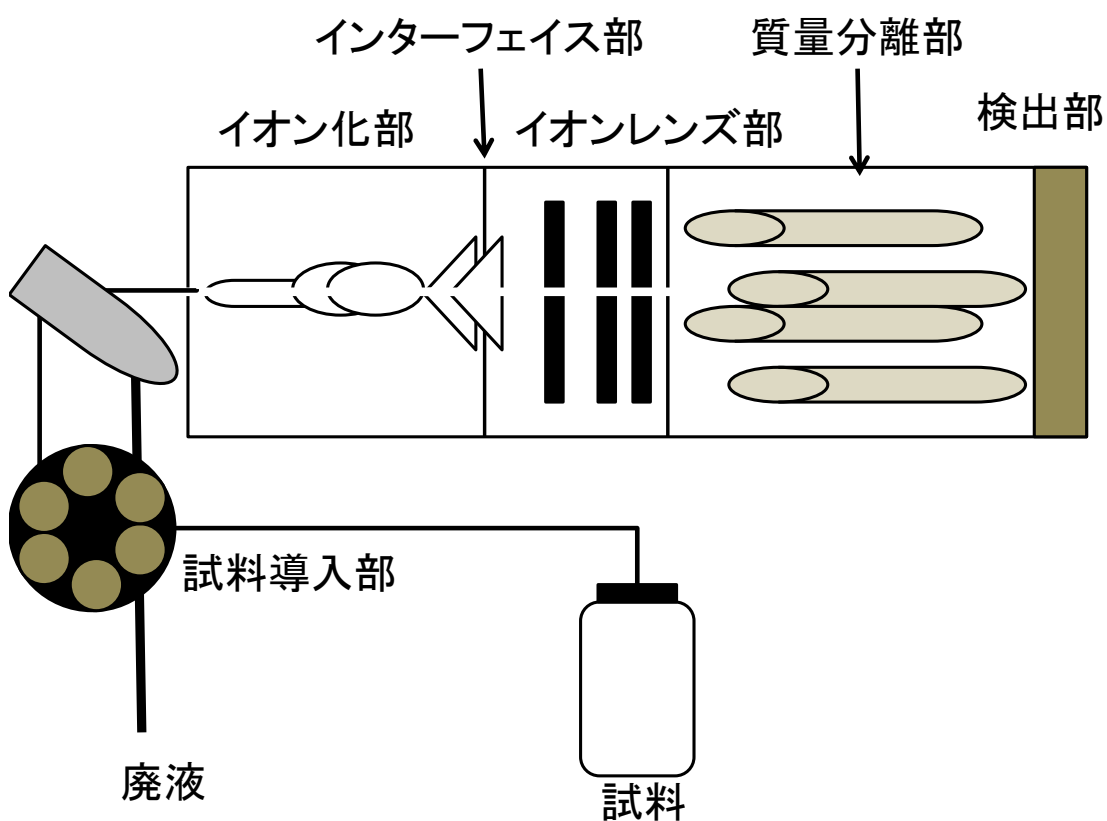


図 2-6 ICP-MS の基本構造[65]

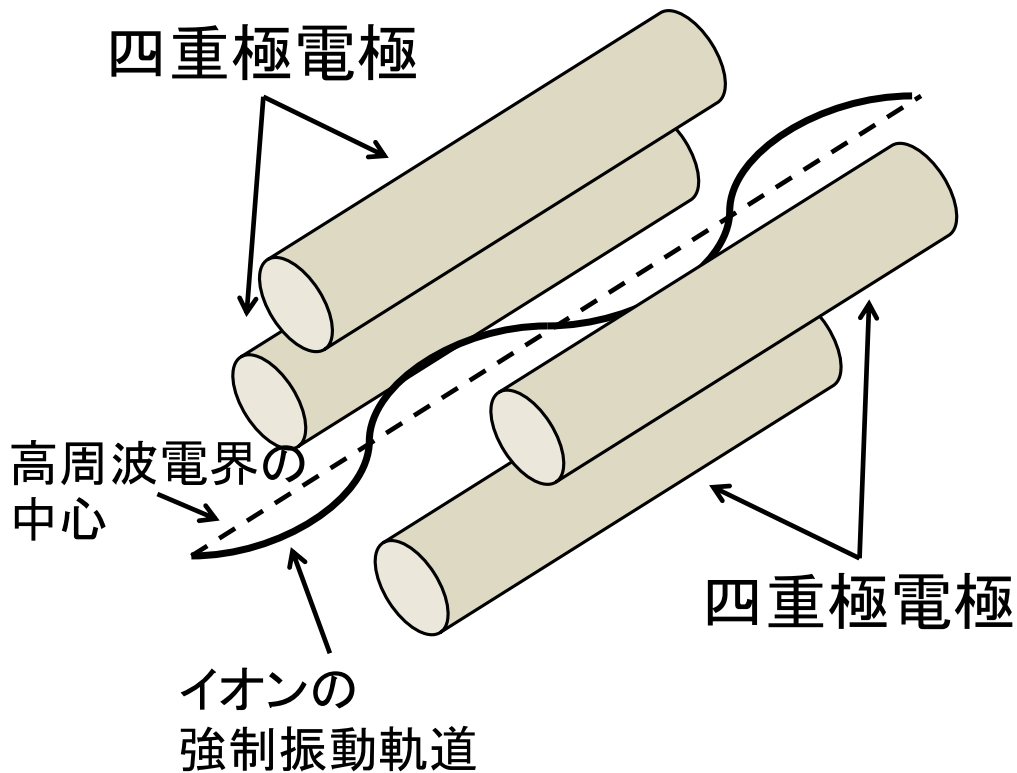


図 2-7 四重極マスの原理[65]

2.3.2 イオンクロマトグラフィ

本研究では塩素は Cl^- としてイオンクロマトグラフィで測定を行った。イオンクロマトグラフィは液体クロマトグラフィの一つである。国際純正・応用化学連合(IUPAC)ではクロマトグラフィの定義を次のように推奨している[66]。「クロマトグラフィは物理的に分離する方法であり、分離される二つの相に分布している。一相は固定されており(固定相)、もう一方は決まった方向へ移動する(移動相)」。固定相は通常カラム内にある。イオンクロマトグラフィは固定相にイオン交換樹脂を充填したカラムを用いたクロマトグラフィである。イオンクロマトグラフィの基本構成はポンプ、インジェクションバルブ、カラム、サブレッサー、検出器からなっている [67]。

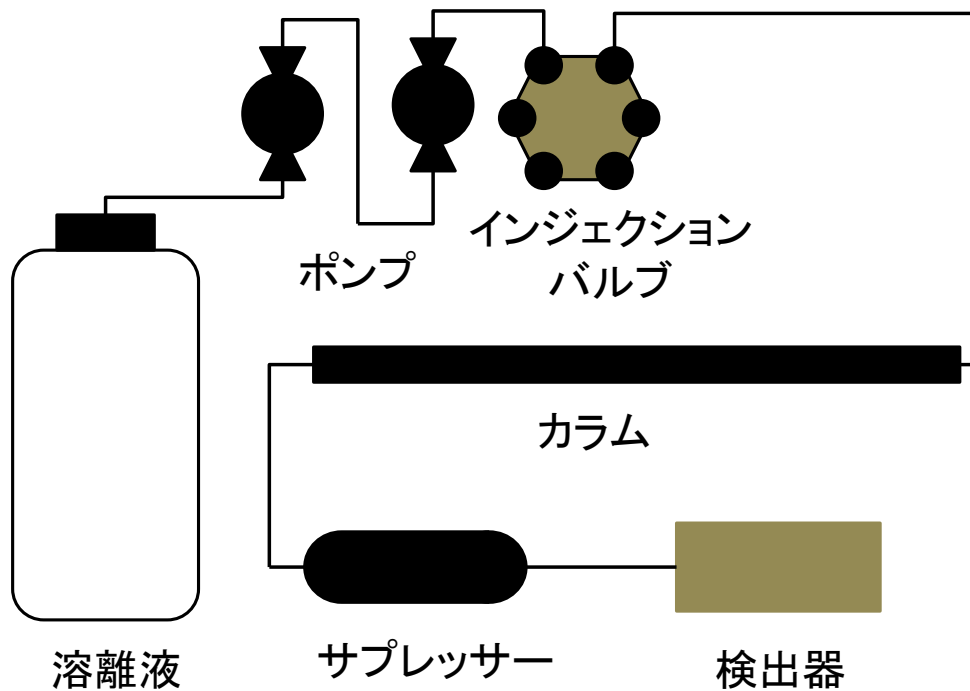


図 2-8 イオンクロマトグラフィの基本構造[67]

ポンプは移動相である溶離液を恒常的に一方向に流動させ、インジェクションバルブで測定試料を導入する。その後、試料はカラムで測定成分ごとに分離される。イオン交換カラムでは、イオン交換樹脂との親和性の強さによって分離を行っている。親和性が強いほど結合が解離されるまでに時間がかかるため、保持時間は長くなる。これによって成分を分離する。その後、サプレッサーで溶離液を中和しバックグラウンド電気伝導度を下げることによってベースラインノイズを低減させる。陰イオン分析用サプレッサーの場合サプレッサーの原理は、サプレッサー内で生成された H^+ と溶離液中の陽イオンが交換されることによる。最終的に検出器に導入され測定が行われる[67]。

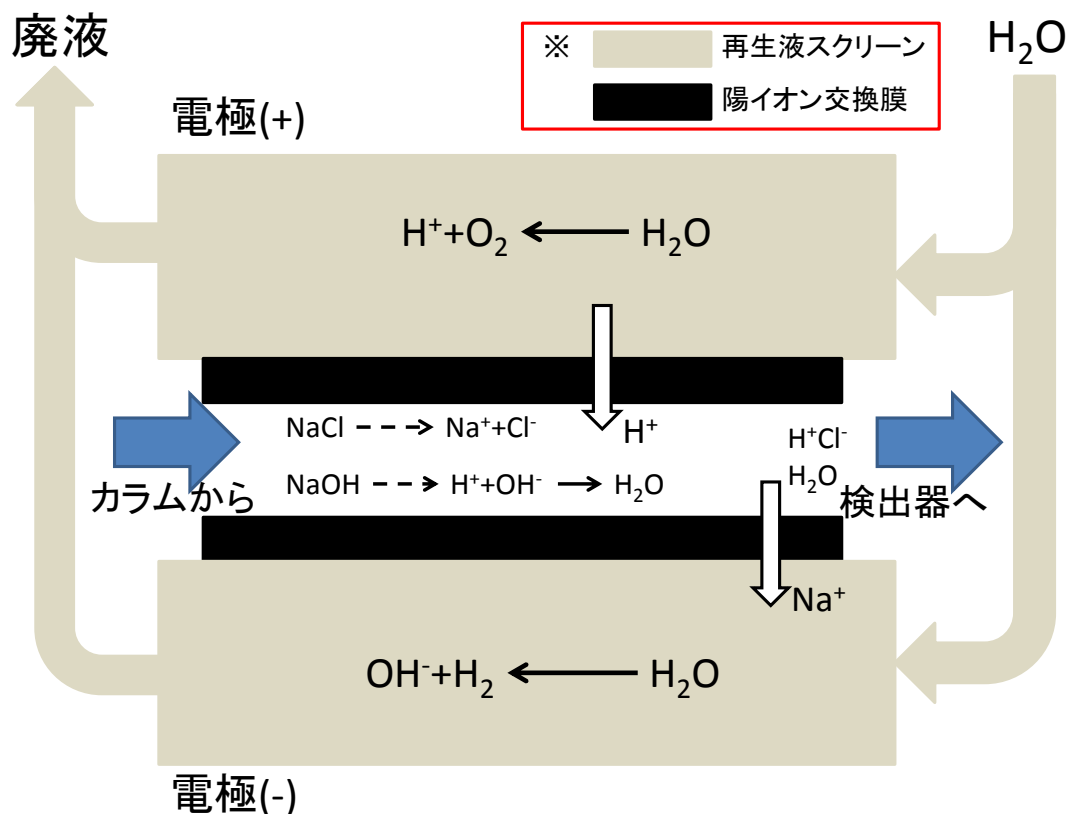
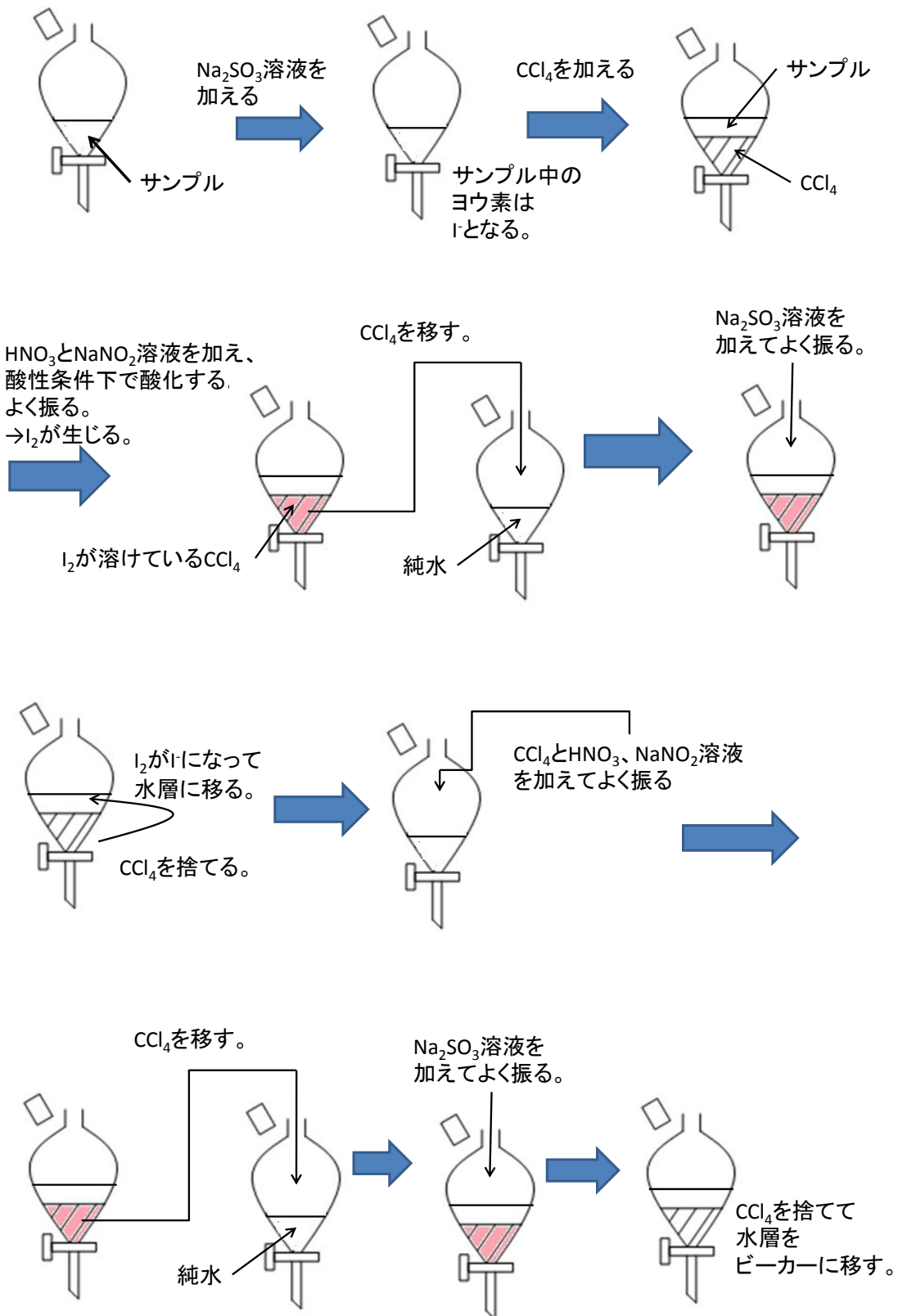


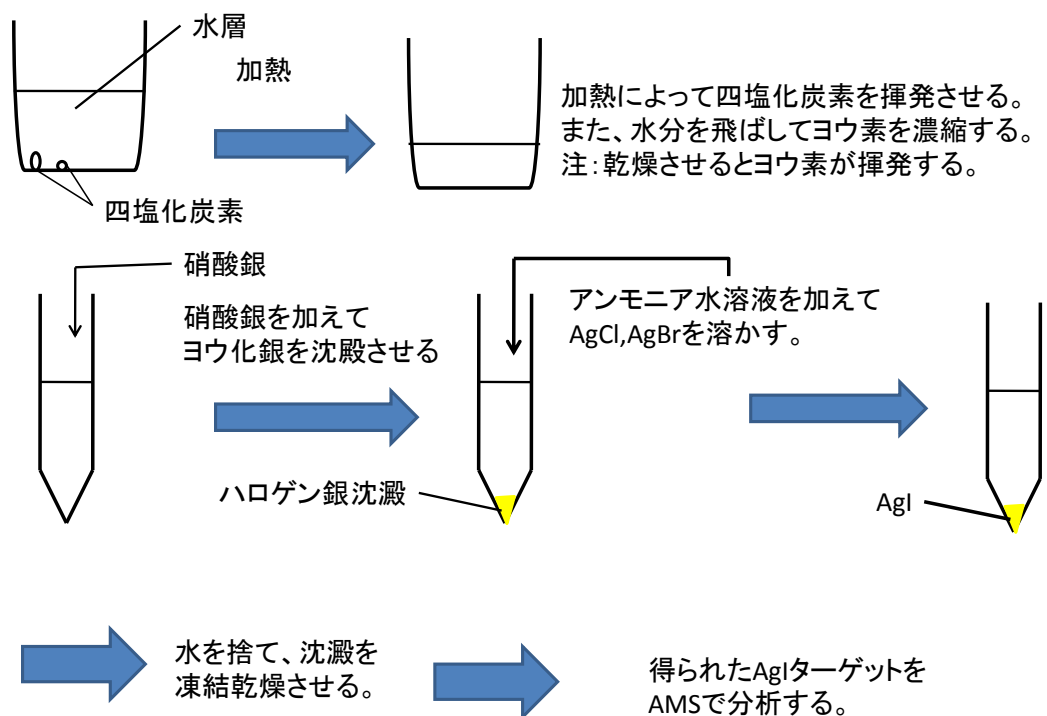
図 2-9 サプレッサーの原理[67]

一般的に、イオンクロマトグラフィの場合はイオン成分を高感度に検出する電気伝導度検出器が用いられている。これは水溶液中で電離したイオンが多いと電機伝導度が上昇するためである[67]。本研究ではイオンクロマトグラフィは Dionex 社の ICS-1500 を用い、溶離液は 8mM の NaHCO_3 溶液を使用した。

2.3.3 AMS の前処理

AMS で $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定する場合、高純度の AgI ターゲットを 1mg 程度生成する必要がある。しかし、試料中には Cl^- といった AgI ターゲットを生成する際妨害成分が含まれている。また効率よく AgI を回収するために試料中のヨウ素を濃縮する必要がある。そこで、ヨウ素の精製・濃縮を行う。その作業工程は以下の通りである[68]。





このようにヨウ素を精製・濃縮後、AgI を生成し、乾燥した AgI にその 4 倍の質量の Nb 金属粉末を混ぜたものを AMS 用のターゲットとした。

2.3.4 AMS

生成した AgI ターゲットを AMS にて測定を行う。AMS の概要は 2.1.3 に記述した。本研究では東京大学タンデム加速器研究施設(MALT)の AMS を利用した。MALT の AMS は検出限界が $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比として、 3×10^{-14} と非常に高感度で測定ができ、人為起源の ^{129}I が混入する以前($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の定常値: 1.5×10^{-12})、自然界での $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の変化を調べることができる。

2.4 結果と考察

2.4.1 ハロゲン元素濃度の結果

ICP-MS 及びイオンクロマトグラフィでのハロゲン元素(Cl, Br, I)の濃度及びその関係性に関して以下の図に示す。

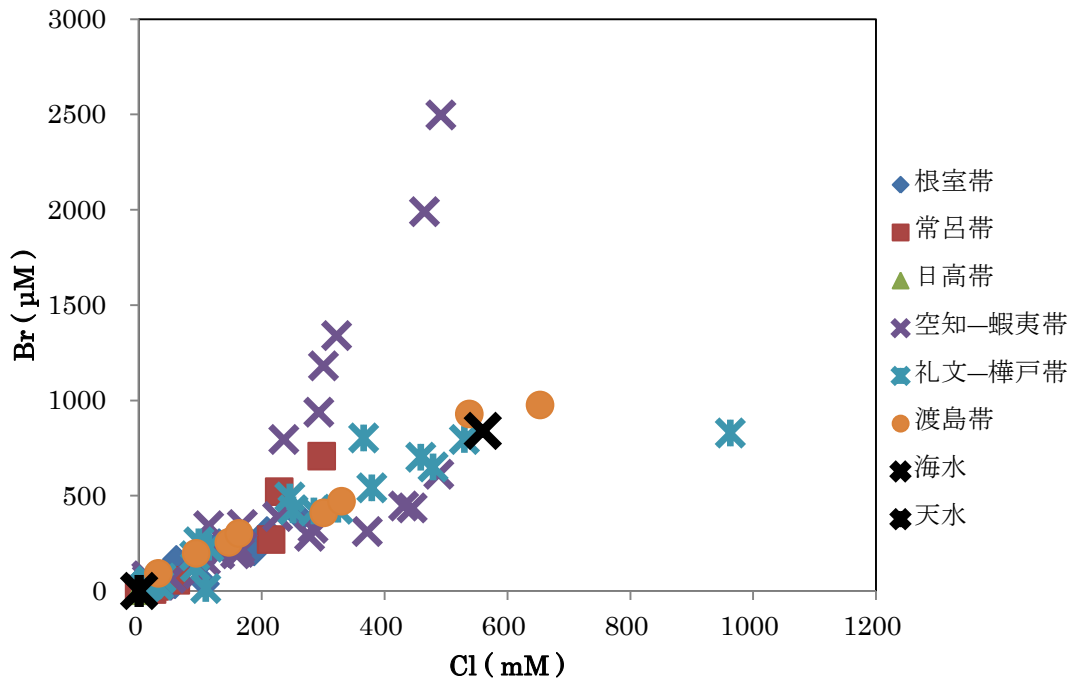


図 2-10 Cl、Br の濃度

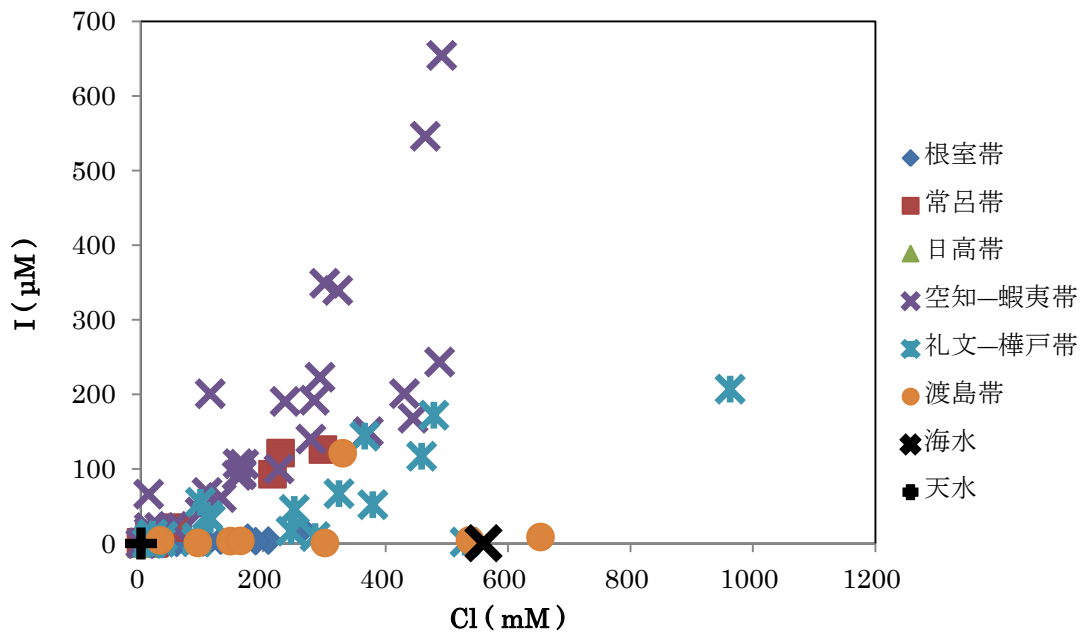


図 2-11 Cl、I の濃度

塩素濃度は 0.3 から 963mM であり、臭素濃度は 6 から 2500 μ M、ヨウ素濃度は 0.02 から 650 μ M であった。Cl と Br の関係性については多くが海水と同じような Br/Cl になっ

ているが、臭素や塩素が海水に比べ数倍の値であるものも確認された。その一方で、Cl、Br、両方において海水の値を超える試料は、ほぼ確認できなかった。このことから、高濃度のハロゲンを含む原因は、単純な海水の濃縮ではないことが推測される。

ヨウ素と塩素の関係では空知—蝦夷帯や礼文—樺戸帯を中心に相関性が見られる試料も多く確認された。ただし、臭素と塩素の間ほどの相関性ではなかった。この原因はハロゲン元素同士で環境中での挙動が微妙に異なるため、分布などに差が生じるためであると考えられる。塩素 - ヨウ素の関係性において、空知—蝦夷帯の試料では塩素濃度とともに急激にヨウ素濃度が上昇しているものと、緩やかに増加しているものの 2 つの傾向がみられる。このうち、緩やかに上昇しているグループの一つである Nakagawa(表 7-1 では中川ポンピラ)の試料を端成分と仮定すると礼文—樺戸帯や渡島帯の試料は海水、天水、温泉水(地下流体)の 3 点混合であると考えられる(図 2-12 参照)。Ueda *et al.* (2010)においても、同様に Nakagawa の試料を変質した古海水と仮定しており、周囲の温泉水が天水・海水・変質古海水(Nakagawa 試料)による 3 点混合で成立したと述べている[69]。中川ポンピラの試料は 2.4.3 で説明する $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比も非常に低いことから人為起源の ^{129}I を多く含む表層水の混入等はあまり起きておらず、周囲環境やその他の流体からの影響は受けていないと考えられる。このため、その他からの影響を受けておらず端成分としての条件を満たしているといえる。

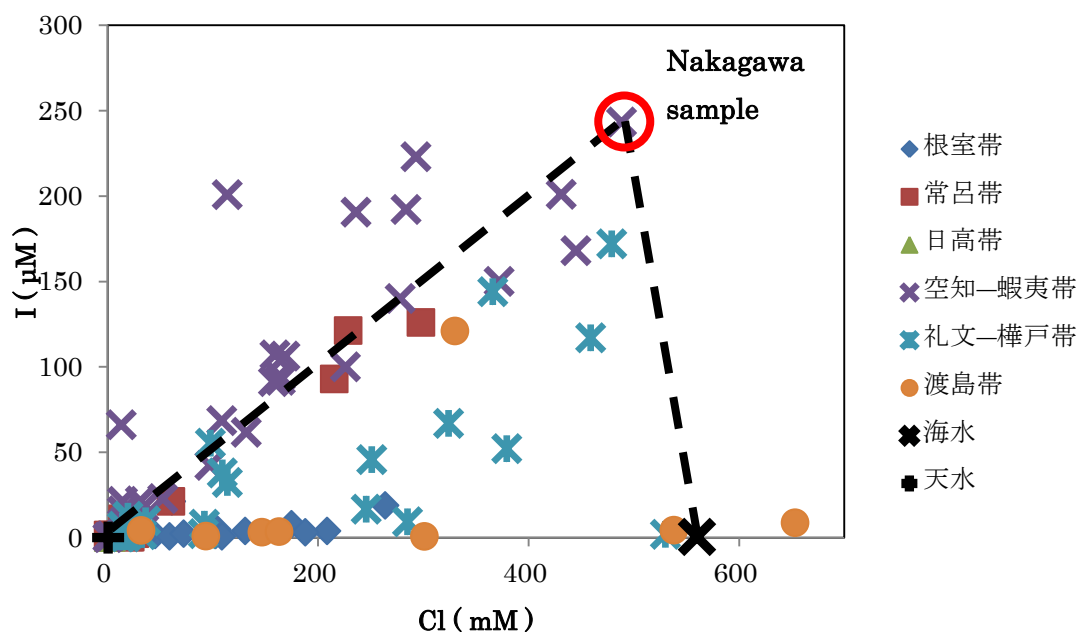


図 2-12 Cl、I の濃度(拡大)

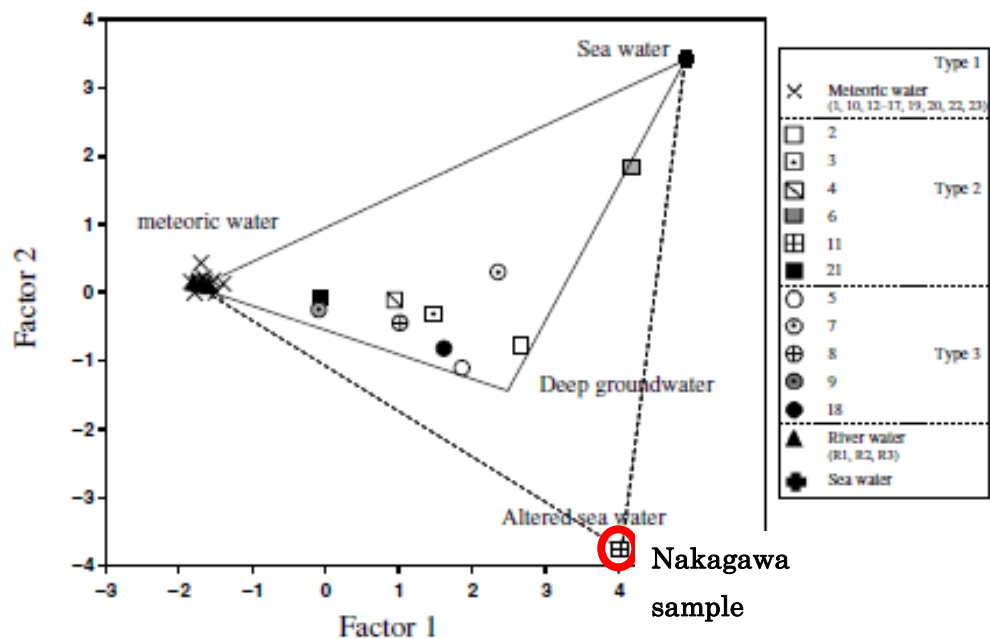


図 2-13 Ueda *et al.* (2010)での 3 点混合[69]

ヨウ素と臭素に関しては、礼文一樺戸帯と空知一蝦夷帯で比較的に関連関係が確認できる。このようにヨウ素と臭素での相関性が高い場合、生物濃縮の影響が考えられる。ヨウ素は、生物に濃縮しやすく、臭素もヨウ素ほどではないが生物に濃縮する[70]。このことから生物濃縮を経るとヨウ素と臭素の間に相関性が表れやすい。このことから生物起源の堆積物の影響が考えられる。堆積物の影響については 2.4.2 で詳しく説明する。

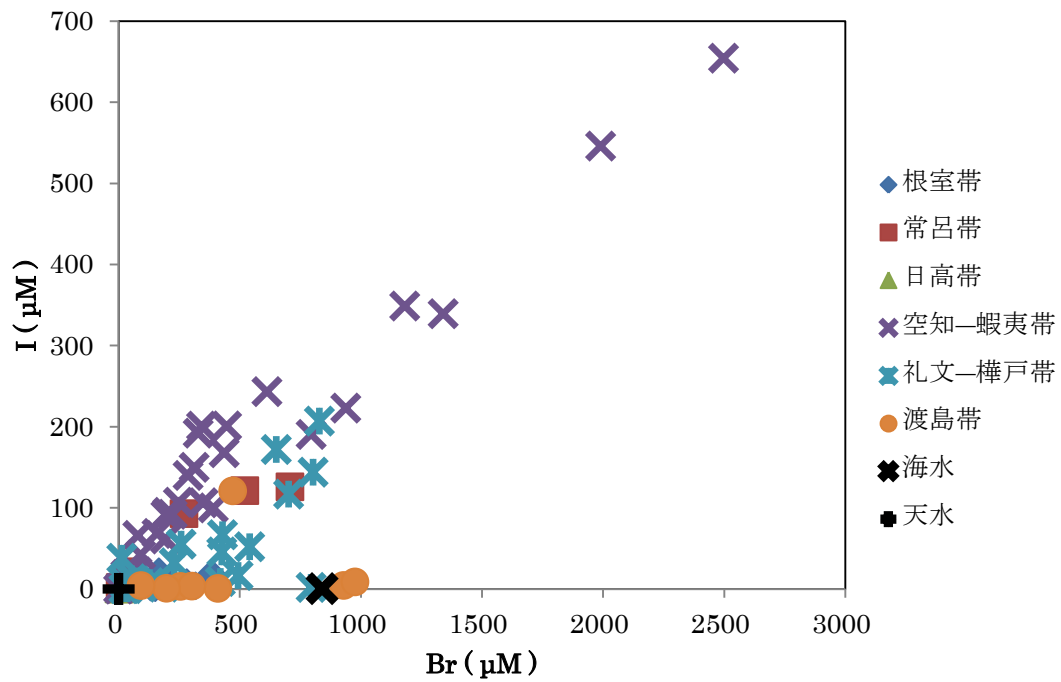


図 2-14 Br-I の関係性

2.4.2 ハロゲン元素間の濃度比

Sumino *et al.* (2010) 等ではハロゲン元素間の濃度比で比較することで、その流体試料の起源について考察を行っている[71]。本研究でも同様にハロゲン元素の濃度比をプロットし、その起源について検討を行う。

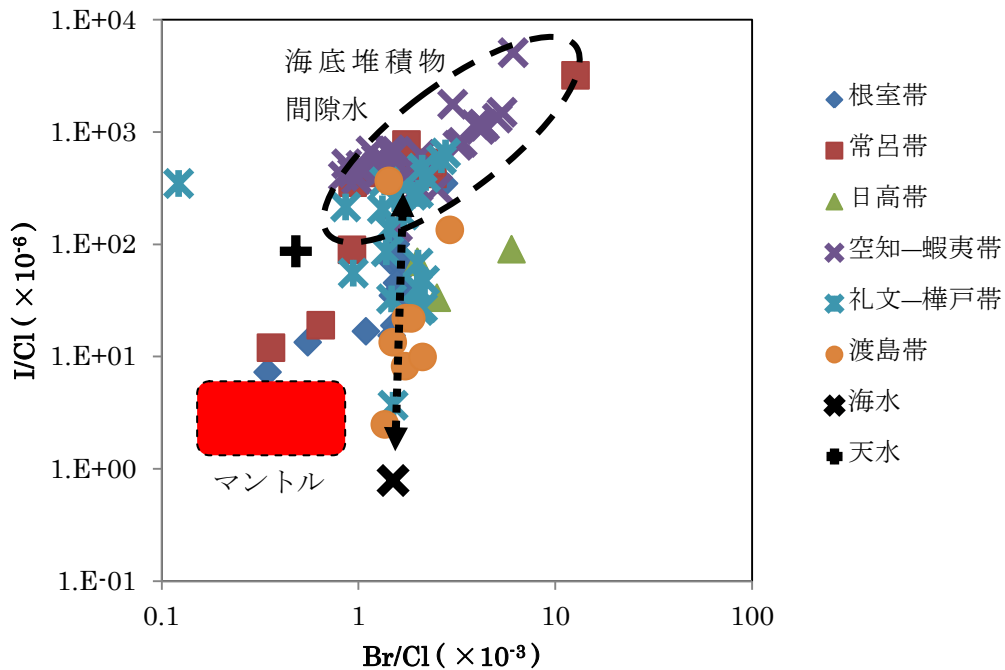


図 2-15 ハロゲン元素間の濃度比

この図からわかるように多くの試料において海底堆積物間隙水と同程度のハロゲン元素間の濃度比が見られた。また、一部は堆積物間隙水から海水への混合直線上に位置している。これらのことから、多くの試料は海底堆積物間隙水や海水から強い影響を受けていると考えられる。海底堆積物はヨウ素を多く含んでいることが報告されており、巨大なヨウ素のリザーバーである。それゆえに、ヨウ素の循環では重要な役割を担っている。一方で、マントルに近いハロゲン元素間の濃度比をとる試料も確認された。これら試料は、知床などの火山フロントの周辺で採取された試料であることから、マントルや火山ガスの影響を受けていると考えられる。

2.4.3 AMS による $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の結果

AMS で求めた $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の結果を図 2-16 に示す。この図は縦軸が $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比、横軸がヨウ素濃度の逆数である。また表 2-1 において過去の研究で報告されている日本のその他の地域の地下流体の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比とヨウ素濃度を比較する。

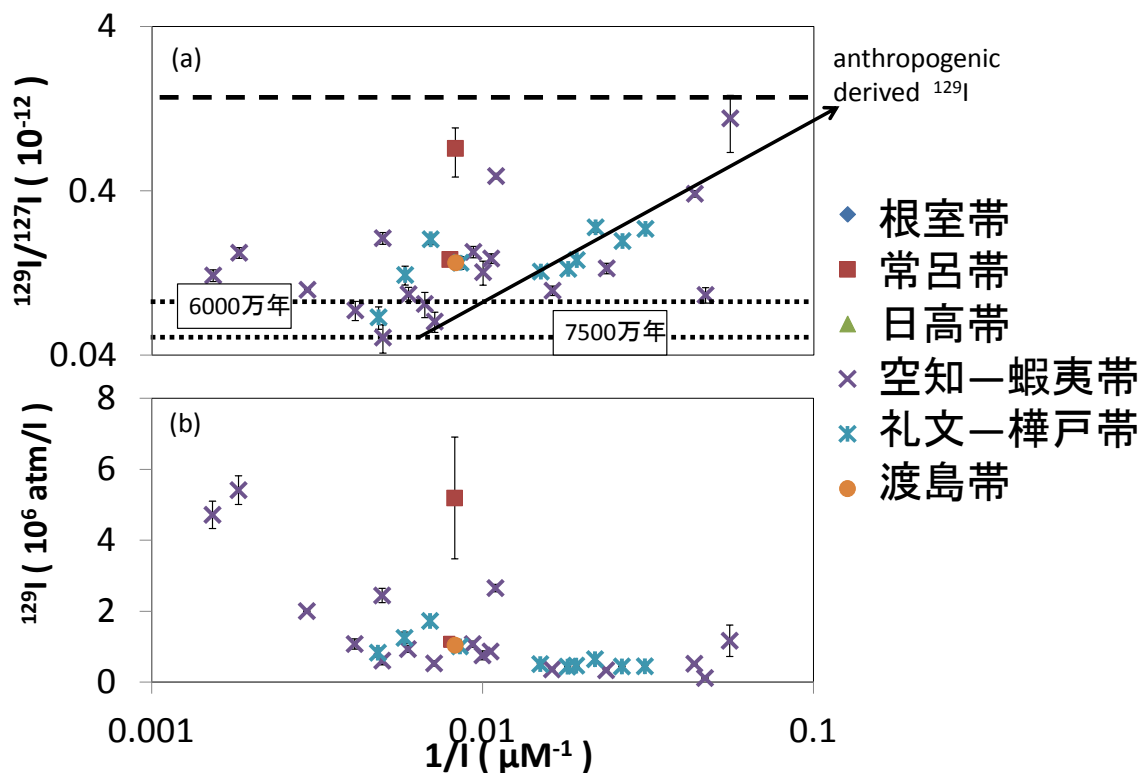


図 2-16 ^{127}I と ^{129}I の関係性(a) $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比との関係性 (b) ^{129}I との比較

表 2-1 日本における地下流体のヨウ素濃度と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比

採取地	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比($\times 10^{-12}$)	$\text{I}(\mu\text{M})$	引用文献
北海道	0.05 - 0.38	22 - 465	本研究
秋田	0.19 - 0.43	260 - 348	[5]
新潟	0.20 - 0.80	2 - 680	[5]
千葉	0.15 - 0.19	500 - 1100	[4]
宮崎	0.10 - 0.36	57 - 439	[6]
薩摩硫黄島	0.75 - 0.76	0.35 - 32	[12]

表 2-1 で比較すると北海道ではその他の地域よりも $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い試料が存在することが分かる。特に 0.1×10^{-12} を下回る試料は日本においてほぼ報告例がないといえる。そのため、このように $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い試料が確認されたことは非常に興味深い。

通常、ヨウ素濃度と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の間には、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が大きくなるにつれてヨウ素濃度が小さくなる($1/\text{I}$ が大きくなる)傾向がみられることが多い。これは、地下流体に比べヨウ素濃度が小さく、人為起源の ^{129}I が流入することで $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が大きい環境水との混合が起きるためである[70]。しかし、本研究で測定された試料には、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の上昇とともに $1/\text{I}$

が増加するものが存在していた。そのため、試料中の ^{129}I 濃度を算出し、安定同位体である ^{127}I 濃度と比較した。その結果、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が上昇している試料では ^{129}I 濃度もその他の試料よりも高いことが判明した。このことから、 ^{129}I が周囲の地殻から地下流体中に流入していることが考えられる。 ^{129}I 濃度が原因としては ^{238}U の自発核分裂による ^{129}I の生成が考えられる。北海道地殻中の U 濃度は全道において $0.1\sim 0.7\text{ppm}$ 程度である[72]が、これら試料が採集された地域(天塩・幌延)の土壌コアでは 3ppm 程度の U 濃度が確認されている[73]。このことから、この地域では ^{238}U 自発核分裂によって生成した ^{129}I の影響を受け易く、それゆえ ^{129}I 濃度が上昇したと考えられる。

また、この二つの傾向の交点となる $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が $0.05\sim 0.10\times 10^{-12}$ の試料に注目する。これらの試料は本研究においてもっとも $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い試料であることから、周囲の環境やその他の流体などからの混入といった影響は少ないと考えられる。また、日本のその他の地域で報告されている値と比較しても非常に低く、注目に値する。これらが採取された地域を地図上にプロットすると図 2-17 のようにほぼ同一直線上に産出地域が位置していることが分かる。

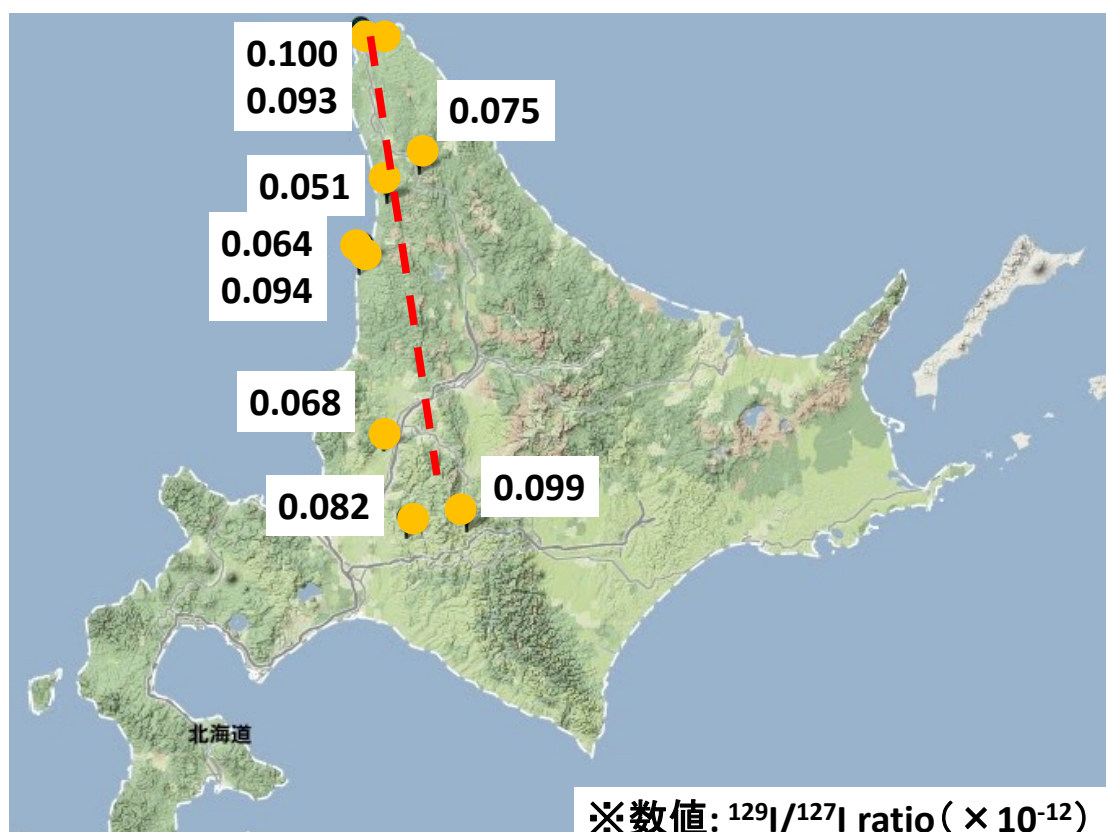


図 2-17 低同位体比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}<10^{-13}$)の産出地域

地下流体に含まれるヨウ素に関しては、プレートとともに沈み込んだ海底堆積物中のヨウ素を再び地表に戻す役割があると考えられている。そのため、地下流体試料の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比などのヨウ素に関する数値はプレートの沈み込みと関連付けられる。しかし、本研究で推測される直線はプレートの沈み込みに伴う現在の火山フロントとは一致しない。このことから、現在のプレートテクトニクスではなく過去の地殻作用による影響が考えられる。これは、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い傾向(年代が古い)とも一致する。

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比から以下の式で年代を推定することが可能である(原理については 1.2.2)。

$$R_t = R_0 e^{-\lambda_{129} t}$$

R_t は測定された $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比、 R_0 は初期の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比(定常値)、 λ_{129} が ^{129}I の壊変定数(4.41×10^{-8})、 t が経過時間である。この数値($0.05 \sim 0.10 \times 10^{-12}$)から推定される年代は 6000 年から 7500 万年前と非常に古い。前述したように ^{238}U の影響は、非常に小さいと考えられることから本研究では補正は行わずに $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比のみの数値で年代を推定した。この年代では、北海道は現在の地形とは異なっており、現在の東側にあたる大地と西側にあたる大地の間にイザナギ - クラプレートが存在していたことが知られている[74]。このプレートは現在、太平洋プレートによって完全にユーラシアプレートの下に沈み込んでおり、それに伴う地殻の衝突によって日高山脈や天塩山地といった造山活動が発生したと考えられている。そのため、非常に大規模な地殻作用が発生したため、地殻衝突時に海底堆積物などが付加体などとして地殻に取り込まれたことが考えられる。Muramatsu *et al.* (2001) では、千葉県に産出するかん水に高濃度のヨウ素が含まれており、このことからプレートテクトニクスによってプレートとともに沈み込んだ海底堆積物のヨウ素が再び地上に循環していることを指摘している [4]。北海道においても過去のプレートテクトニクスによって、このようにこの沈み込みの際に海底堆積物が地下に閉じ込められる、もしくは付加体として北海道の地殻を形成している可能性が考えられる。海底堆積物には多くのヨウ素を含んでいるため、これらが北海道の地殻に取り込まれることで地下流体に影響を与えた可能性が考えられる。

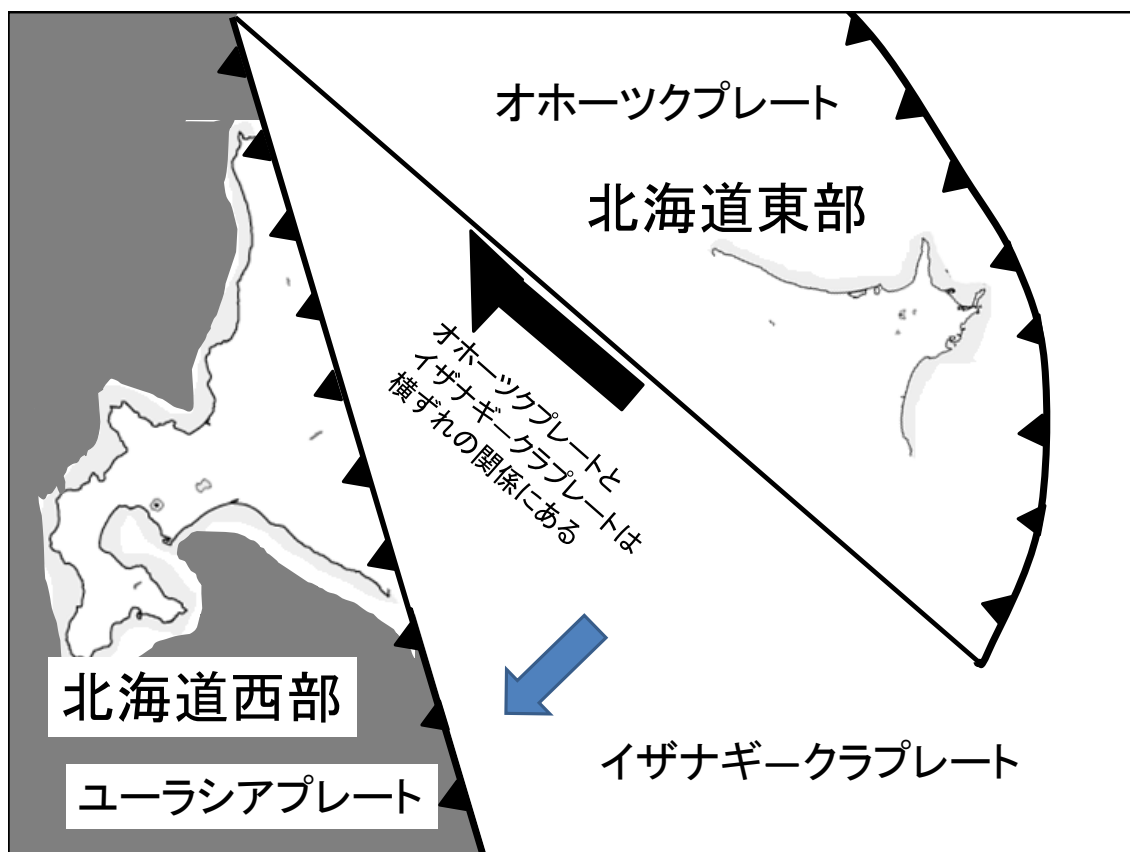


図 2-18 過去の北海道周辺でのプレートテクトニクス[74] Kimura (1994)を参考に作成

2.5 結論

過去の研究において北海道に産出する温泉水や地下流体中には高濃度の塩素やヨウ素といったハロゲン元素を多く含むことが確認されている。しかし、その詳細に関してはよくわかっていない。本研究では北海道に産出する地下流体に関してハロゲン元素の分析を行うことでその成因や起源、挙動に関して明らかにすることを目的とした。

ハロゲン濃度の分析方法としてはヨウ素、臭素を ICP-MS で、塩素をイオンクロマトグラフィーで分析を行った。なお、試料はすべて分析前に $0.2\ \mu\text{m}$ フィルターで濾過、適宜希釈を行った。

ハロゲン濃度の分析では、塩素濃度が 0.3 から 963mM であり、臭素濃度は 6 から $2500\ \mu\text{M}$ 、ヨウ素濃度は 0.02 から $650\ \mu\text{M}$ と濃度が広範囲であり、多様な泉質であることが確認された。ハロゲン元素同士での関係性では塩素 - 臭素間には比較的相関性が見られ、Cl/Br 比は海水に近いものが多く存在していた。一方で、塩素 - ヨウ素間でも相関性はみられたものの臭素 - 塩素ほどではなかった。特に、空知 - 蝦夷帯の試料では塩素濃度の上昇とともに急激にヨウ素濃度が上昇するものと緩やかに上昇する二つの傾向が確認された。緩や

かに増加するグループの一つである Nakagawa の試料と天水、海水の範囲に多くの試料が収まる。このことから、これらの試料は3点混合による構成が考えられる。Ueda *et al.* (2010) でも Nakagawa を変成した古海水として定義付けており、これに天水と海水を加えた3点を端成分であるとし、多くの地下流体はこれらの混合で成り立っていると報告している [69]。また、後述する $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比でも Nakagawa の試料は低い値を示しており、その他の試料からの影響は受けていないと推測される。臭素とヨウ素では、比較的の良い相関が認められた。ヨウ素と臭素はともに塩素に比べ生物に濃縮しやすい元素であり、その起源が生物由来であるかの目安となる。このことから、一度生物濃縮を受けた可能性が考えられる。

ハロゲン元素間の濃度比では、多くの試料が海底堆積物間隙水やそれと海水との混合直線上に位置していた。これは先ほどのヨウ素—臭素の関係性が生物濃縮の影響を受けている可能性があることを考慮すると、一度、ヨウ素や臭素が海洋微生物などに濃縮し、その後微生物が死滅し海底に堆積する。海底堆積物として堆積する間に分解が進み、間隙水中にハロゲン元素が移行したと考えられる。

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比では、特に低いものでは $0.10\sim 0.05\times 10^{-12}$ のものも確認できた。また、これら低い $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の試料の産出域は北海道においてほぼ同一直線上に位置していた。 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比から推定される年代は約 7500 万年から 6000 万年前である。このころの北海道は、東西の地殻が衝突する年代より前であり、大陸プレートであるユーラシアプレートに海洋プレートであるイザナギークラプレートが沈み込んでいたと考えられている [74]。このプレート活動によって北海道の東西の陸地は衝突、現在の北海道の地形が形成された際に、海底堆積物が付加体として地殻、あるいは地下深部に加わり、取り込まれた可能性がある。海底堆積物はヨウ素を多く含んでおり、これらが温泉の起源に強い影響を与えている可能性が考えられる。低い同位体比 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比 $< 10^{-13}$) の試料が産出する地域が南北方向の直線上に位置していることもこの考察を補強する一因であるといえる。

3. 海洋でのヨウ素の化学形態変化

3.1 序論

3.1.1 海洋におけるヨウ素

ヨウ素は、海洋中での溶存総濃度が $0.4 \mu\text{M}$ と微量成分の中では比較的に高濃度であることもあり、古くから研究されている[20]。1.1.3 でも記載した様に海洋中でヨウ素は I よりも IO_3^- が支配的であるものの、有光層では IO_3^- の減少と I の増加が確認されている。これは、硝酸還元菌が NO_3^- を NO_2^- へ還元する際に IO_3^- も I へ還元していることによるものであると考えられてきた[26]。実際に、 NO_2^- と I の間には相関が示されることが報告されており、同様に微生物の活性で変化していることが分かる[20]。しかし、 NO_3^- に比べ IO_3^- の海洋中の濃度は非常に低いため(通常は IO_3^- は NO_3^- の 10 分の 1 から 100 分の 1 程度)、 IO_3^- を効率的に還元し、エネルギーを得ているとは考えにくいという指摘もある[75]。また、硝酸還元活性を失われた微生物でも IO_3^- の還元が見られたなど[27,76]、硝酸還元菌による還元では説明が難しい点も存在している。

I の分布の特殊な例としては三陸沖暖水塊が挙げられる[20,77]。この水塊では通常の外洋水とは異なり、I は表層から深度 500m までほぼ一様に分布している。I の分布は粒子状有機炭素、クロロフィル a、 NO_2^- とは全く相関を示さず、溶存酸素(DO)とよく相関している。この事実は半閉鎖海域である暖水塊中では冬季の遠直混合によって I は DO と同様に深度 500m まで一様となること、その数カ月(9~10 月)の観測時まで I は IO_3^- に還元されことなく存在していることを示している[20]。

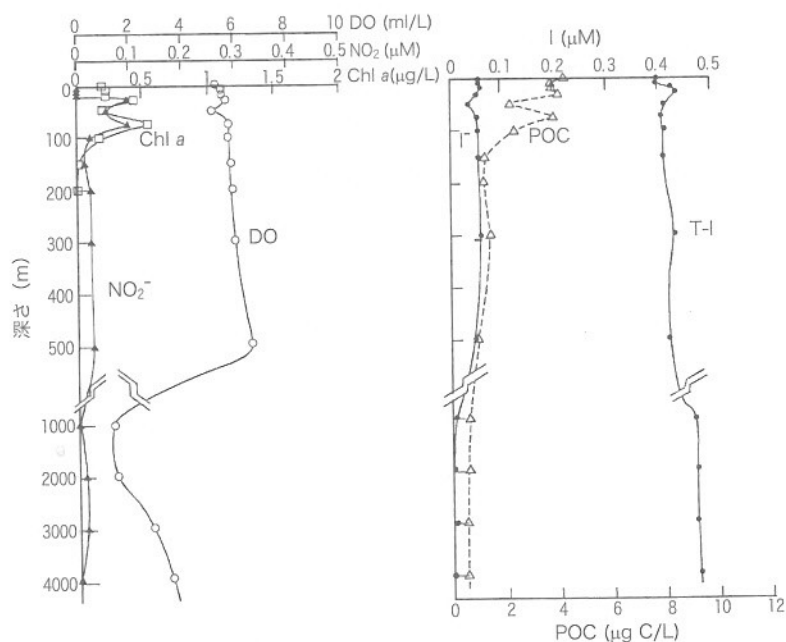


図 3-1 三陸沖暖水塊中心部における各成分の深度分布[20,77]

また、海洋においてヨウ素は平均残留時間が比較的長い元素のひとつである(約 300,000年)。この長期間海洋中に残留する特性を生かして長半減期核種である ^{129}I をトレーサーとして利用する研究も行われている[36,37]。

3.1.2 微生物によるヨウ素の化学形態変化

ヨウ素は、人間を含む脊椎動物にとって必須元素のひとつである。それだけでなく、大型藻類、特にコンブにはヨウ素が高濃度に濃縮されることが知られている。しかし、その理由に関してはあまり分かっていない。

ヨウ素と生物との関係、特に微生物との関係は非常に重要である。なぜなら、ヨウ素の地球表層での循環において微生物は大きな役割を担っており、またその過程でヨウ素の化学形態(価数)を変化させている。その一つとしては、1.2.4 や 3.1.1 で挙げたような海洋表層の有光層での IO_3^- から I^- への還元が挙げられる[26]。しかし、ヨウ素の還元が起きているということは同時に酸化反応が起きていなければ、海洋中のヨウ素は I^- が支配的となるが、現実的にはそうではない。そのため、 I^- から IO_3^- への酸化反応が起きていると考えられるが、 I^- は安定な化学形態であり、 I^- から IO_3^- への反応は非常にゆっくりしたものであることが知られている[9]。これは、海洋の様な弱アルカリの環境では I^- の酸化反応は熱力学的に進行しにくいからである。 I^- から IO_3^- の酸化反応は直接 I^- が IO_3^- に反応するわけではない。 I^- が $\text{I}_2(0)$ に酸化され、その後熱力学的に安定な方向へ $\text{I}_2(0) \Rightarrow \text{HOI}(+1) \Rightarrow \text{IO}_3^-(+5)$ へと自発的に反応が進んでいく(図 1-7 参照)[9]。この反応系では I^- から I_2 の反応が律速になっており、この反応には何らかの微生物が関与していると思われる[9,42,75]。過去には I^- から I_2 への酸化を促す研究が報告されているが、菌株保存機関に寄託していなかったため、現在この菌を入手することはほぼ不可能である[9]。一方で、同様に I^- を I_2 に酸化する性質をもつ菌が日本を中心としたヨウ素を高濃度で含むかん水から発見されている[9,75,78]。また、海水にかん水と同程度になるようにヨウ素を添加した結果、 I^- から I_2 への還元が確認された。この傾向はヨウ素を添加する前では見られず、 I^- から I_2 への酸化によって特定の菌が増殖していることが考えられる。

また、微生物はヨウ素の化学形態ごとにその利用が異なる。例えば、日本近海の多くに分布しているアオサはヨウ素を濃縮する性質を持っているが、 IO_3^- の形態のヨウ素は濃縮せずに I^- のヨウ素のみを濃縮する[79]。

ヨウ素を濃縮する生物の多くはその濃縮過程でヨウ素の化学形態変化(ほとんどが I^- から I_2 への酸化)を行っていることが報告されている[9]。しかし、大型藻類であるコンブ類は生きている状態では内部構造中のヨウ素の化学形態は I^- 、 IO_3^- 、 I_3^- であることが報告されている(カウンターイオンである陽イオンはほとんどがカリウムイオン)[80]。また、コンブ類はヨウ素のメチル化も行っており、ヨウ素の地球化学的循環において重要な役割を担っているといえる。

3.1.3 ヨウ素の化学形態別分析

ヨウ素は環境中において IO_3^- 、 I^- 、有機ヨウ素などといった多様な化学形態で存在していることが知られている。さらに、有機ヨウ素は揮発性のヨウ化メチルやジヨードメチル、クロロヨードメチルといった低分子[9,46]から、腐植物質とくにフミン酸類と結合した高分子状態のもの[44]まで存在している。腐植物質は、不定形の高分子有機物であるため、そのような物質と結合したヨウ素を定量することは困難である。低分子であるヨウ化メチルやジヨードメチル等は、ガスクロマトグラフィをもちいての分析が行われており 1970 年代には Lovelock によって電子捕獲型ガスクロマトグラフィを用いた研究[46]で、海洋表層に多量の揮発性有機ヨウ素であるヨウ化メチルが存在することが報告されている。

ヨウ素の化学形態別分析といった場合、多くは無機形態である IO_3^- と I^- の分析方法を示す場合が多い。無機形態のヨウ素の測定にはストリッピングボルタンメトリーやポーラログラフィーといった電気化学的な手法が用いられている。ストリッピングボルタンメトリーは、電極に電荷をかけることで測定対象のイオンを電極に濃集させ、電流を走査することで測定を行う方法である[81,82]。近年は、多くの装置で電極に水銀を用いている。これは、吊り下げ水銀電極を用いることで、試料によって汚染されていない電極を常に用いて測定を行うことができ(水銀電極を常に滴下することで汚染を防ぐことができる)、水銀電極の表面積を調整することにより、高感度で測定を行うことができるためである。

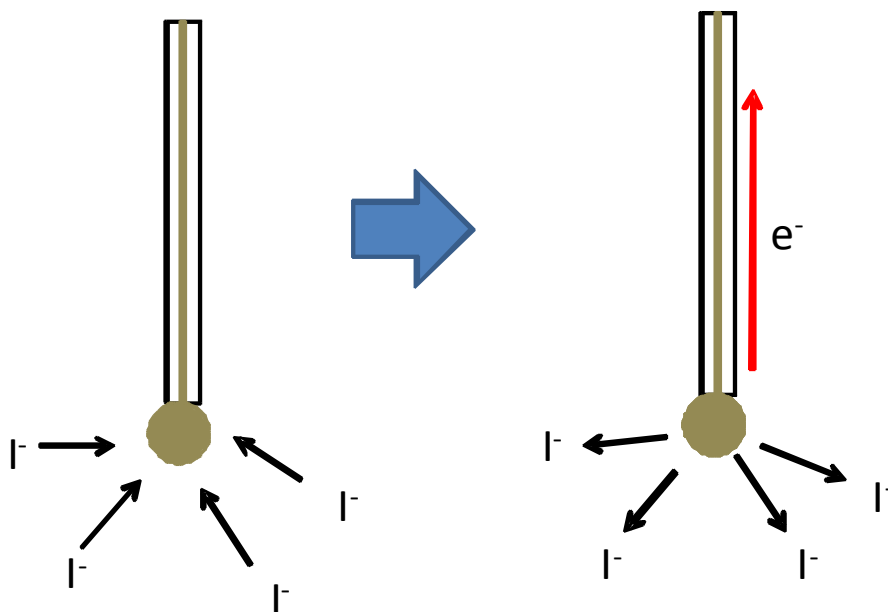


図 3-2 ストリッピングボルタンメトリーの概念図

ポーラログラフィーも同様に水銀電極を用いることが多い。ポーラログラフィーは主に IO_3^- の測定に用いられている。ポーラログラフィーの原理は、水銀電極を滴下し続けながら、 IO_3^- を I^- へ電気化学的に還元し、その際に発生する還元電流を検出することで IO_3^- を定量している[83,84]。一方で、 IO_3^- を I^- に還元することで総無機ヨウ素を測定しその値から I^- の値を除くことで IO_3^- の濃度を算出する方法もある。

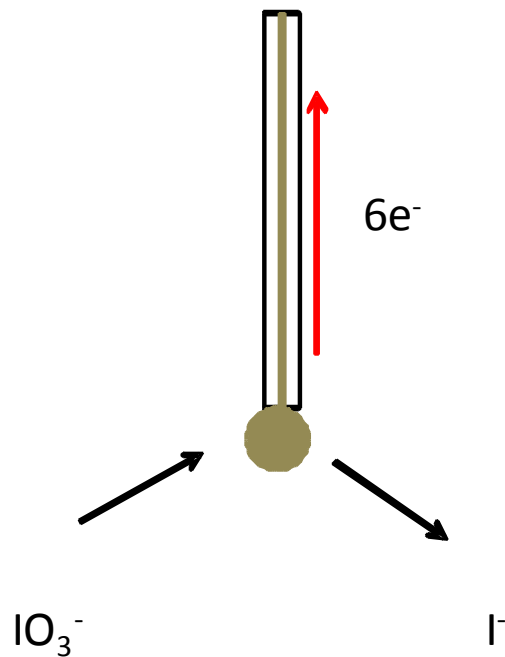


図 3-3 ポーラログラフィーの概念図

近年、注目されている方法としては放射光を利用した分析が挙げられる[42,85]。放射光を用いた方法には XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure: X線吸収端近傍構造)や EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure: 広域 X線吸収微細構造)がある[86]。また、この二つを合わせて XAFS(X-ray absorption fine structure: X線吸収微細構造)と呼ぶ[86]。測定は試料の X線吸収によって行うため、気体、液体、固体、非晶質など幅広い形状の試料を測定対象にすることができる[86]。また、X線吸収端のエネルギーは元素に固有であるため、多数のその他の元素が混在する試料でも、特定の元素の情報が得られる。EXAFS は、XAFS の吸収スペクトルの後半部分であり、主に結合距離や配位数といった局所構造の解析に用いられる。一方の XANES は XAFS の吸収スペクトルの前半部分である。

この部分は、対象元素の価数が大きくなるのに伴い、高エネルギー側にピークがシフトする[86]。この性質を利用して、原子の価数や対称性を分析する。

ヨウ素の放射光による分析は、地球化学分野だけではなく生理学的な面からも研究・利用されている。マガキガイのフタ中のヨウ素の化学形態とヨウ素原子の局所構造解析をXAFS法で行ったところ、分子状ヨウ素 I_2 や I^- 、 IO_3^- の形では存在しておらず、ヨウ素は炭素と結合した状態(有機ヨウ素)として存在していることが分かった[80]。生体内に存在するヨウ素を含む化合物としては甲状腺から分泌されるホルモンの一種であるチロシンが代表的であることから、これと局所構造を比較する。測定されたマガキガイのフタ中のヨウ素原子は第一近接原子と第二近接原子をもっていた[80]。第一近接原子は炭素で原子間距離は 2.10 \AA 、第二近接原子は炭素(もしくは酸素、窒素)で原子間距離は 3.07 \AA であった。一方、チロシンは第一近接原子である炭素との原子間距離は 2.10 \AA であるが、第二近接原子である炭素との距離は 3.10 \AA 以上あることから、マガキガイのフタに含まれるヨウ素化合物はチロシンでないことが分かる。マガキガイのフタのハロゲン元素濃度のマッピングを取るとヨウ素は塩素・臭素とは異なり特徴的な波形模様状に分布していることが判明した(塩素は縁辺部で高濃度、臭素は逆に縁辺部で低濃度であった)[80]。このことからヨウ素はフタ内部における構造強化などに関与していることが示唆された。このように、放射光分析は地球化学的、生理学的に非常に有効な分析方法である。しかし、短所として測定装置が大規模(日本国内ではSpring-8やKEK放射光研究施設など)かつ測定に時間がかかるなど多量の試料を分析するには不向きである。

その他に、ヨウ素の化学形態別分析にはクロマトグラフィを用いる場合もある。分離カラムには陰イオン交換カラムやサイズ排除カラムを用いることが多い[42,87,88]。一般的にイオンクロマトグラフィでは検出器に電気伝導度検出器を用いることが多いが、環境中のヨウ素濃度では電気伝導度検出器では検出限界以下の濃度であることがほとんどである。そのため、検出器には紫外線吸収検出器(UV)が用いられる。この方法は、イオンクロマトグラフィーポストカラム誘導体化法と呼ばれ、一般的には臭素酸の測定に用いられる方法であり、これを応用している[87]。この原理は、酸条件下でハロゲン酸イオンをハロゲン化物イオンと反応させることで、ハロゲンの三量体(X_3)を生成させ、その三量体を紫外線吸光で定量する方法である。この方法の応用として、電気化学検出器を接続し、 I^- と IO_3^- を同時に高感度で検出を行うHPLC-電気化学検出-ポストカラム吸光光度法も開発されている[88]。

この他には、検出器に質量分析器(MS)を接続し、質量分析する方法もある。さらに、ICP-MSを接続することで高感度に分析する方法がある。これは、液体クロマトグラフィで化学形態別にヨウ素を分離した後に、ICP-MSに導入することでICP-MSの感度でヨウ素の化学形態別分析を行う方法である[89,90]。

3.1.4 研究目的

本研究では、海洋中のヨウ素の化学形態変化における微生物の寄与に関して新たな知見を得ることを目的に実験・考察を行った。有光層と呼ばれる海洋表層では、ヨウ素は主要な化学形態である IO_3^- から I^- に還元されることが知られている[25,26]。この原因に関して、一般的には硝酸還元菌が NO_3^- を NO_2^- に還元する際に IO_3^- を I^- へ還元しているためであると考えられてきた[26]。しかし、ヨウ素に特異的に反応する微生物が存在しているなど、興味深い点も見つかっている。そこで、実際の海水を培養することで、ヨウ素の化学形態変化への微生物の影響について分析を行った。ヨウ素は、化学形態ごとに環境水中での挙動が異なるため[91]、化学形態変化の要因を調べる研究は非常に重要であるといえよう。

3.2 実験試料

過去にも、微生物によるヨウ素の化学形態変化に関する研究は行われてきた。しかし、実験の条件が実際の環境と大きく異なる条件(ヨウ素が高濃度など)での報告が多く、実際の変化が正確に観察できていない可能性がある[92,93,94]。このことから、本研究では実際の海水を採取し、実験を行った。また、実験には性質の異なる二つの地域(静岡県駿河湾沼津及び東京都東京湾お台場)で採取された海水を使用した。

駿河湾は内陸に向かって奥行きがある湾であるが、水深 1000m を超えるような深さを持っている。また、比較的開けた湾であり暖流である黒潮が沖合まで流入し、親潮の先端が潜り込んでいるという特殊な環境にある[80]。そのため、比較的、外洋に近い環境になりやすいと考えられる。

東京湾は、比較的閉鎖的な構造をしており、このような構造の海域は還元的になりやすい[95]。これは、閉鎖的な内湾環境では、風や潮汐による海水の攪拌が起こりにくいため海水が停滞し、季節的に嫌気的な水塊が発達する。さらに、そこに周囲の陸地から腐植物質や人工有機物が流入することで、それらが分解される際に大量の酸素が消費される。これによって海洋中の酸素濃度が低下し、還元的な環境になる[95]。

3.3 実験方法

3.3.1 海水の培養実験

本研究では実際に採集された海水を培養し、ヨウ素の化学形態の変化の様子を分析・観察した。培養は以下の過程で行った。オートクレーブで滅菌処理を行った 50ml ガラスバイアル瓶にそれぞれ処理を行った海水試料を入れ、同じくオートクレーブ処理を行ったゴム栓で蓋をし、アルミシールで完全に密封した。バイアル瓶に密封した海水の処理方法は以下の表の通りである。

表 3-1 処理海水の方法と効果

名称	方法	効果
濾過	0.2 μ m フィルターで濾過	微生物及び微粒子を除去
オートクレーブ	海水をバイアル瓶に入れた状態でオートクレーブ	微粒子は残留、 微生物はほぼ死滅
抗生物質添加	抗生物質(ストレプトマイシン)を25ppm になるように添加	バクテリアは不活性、 藻類は活性
阻害剤添加	光合成阻害剤(DCMU: 3 - (3,4 - dichlorophenyl) - 1,1 - dimethylurea) を10 μ M になるように添加	バクテリアは活性、 藻類は不活性
未濾過	処理をしない状態で密封	バクテリア及び藻類が活性

以上の実験過程はすべてクリーンルームにて行った。

培養は、室温で太陽光の下で行ったものとインキュベータ内に LED 光源を設置して恒温状態で行ったものがある。LED は植物育成用 LED(ジェフコム株式会社：植物育成用 LED)を使用した。この LED は植物育成に適当な波長である 430nm と 633nm の光を主に放出している。暗所条件は海水を密封したバイアル瓶にアルミホイルをまき付け完全に遮光した。インキュベータの温度は主にハロゲン元素をメチル化する菌が最も活発に働く 25°C と夏季の日中温度である 35°C に設定した。結果の誤差を取るためバイアル瓶は、各条件で 3 本ずつ行った。

測定時の試料採取は滅菌してある注射針をシリンジに取り付けゴム栓部から行った。なお、バイアル瓶内が過度に負圧にならないよう適宜フィルター濾過した空気を注入した。

3.3.2 HPLC-ICP-MS によるヨウ素の化学形態別分析

本研究では、ヨウ素の化学形態別分析法として HPLC-ICP-MS を用いた。HPLC-ICP-MS は HPLC で化学形態別に分離した元素を ICP-MS で分析する方法である。本研究では HPLC に Agilent 1290 Infinity LC、ICP-MS に Agilent 7700 を用いて行った。また、分離用カラムはサイズ排除カラムである shodex の Asahipak GS220-7c を用いた。分析方法は Zheng *et al.* (2011)を参考に行った[90]。

3.4 結果と考察

3.4.1 HPLC-ICP-MS の測定条件の検討

本研究では Zheng *et al.* (2011)を参考に HPLC-ICP-MS によるヨウ素の化学形態別分析を行った[90]。Zheng *et al.* (2011)では移動相にマロン酸水溶液 0.05M、TMAH 0.0375M の混合溶液を用いていた[90]。そのため、これに従い、標準試料について測定を行った。以下がその結果である。

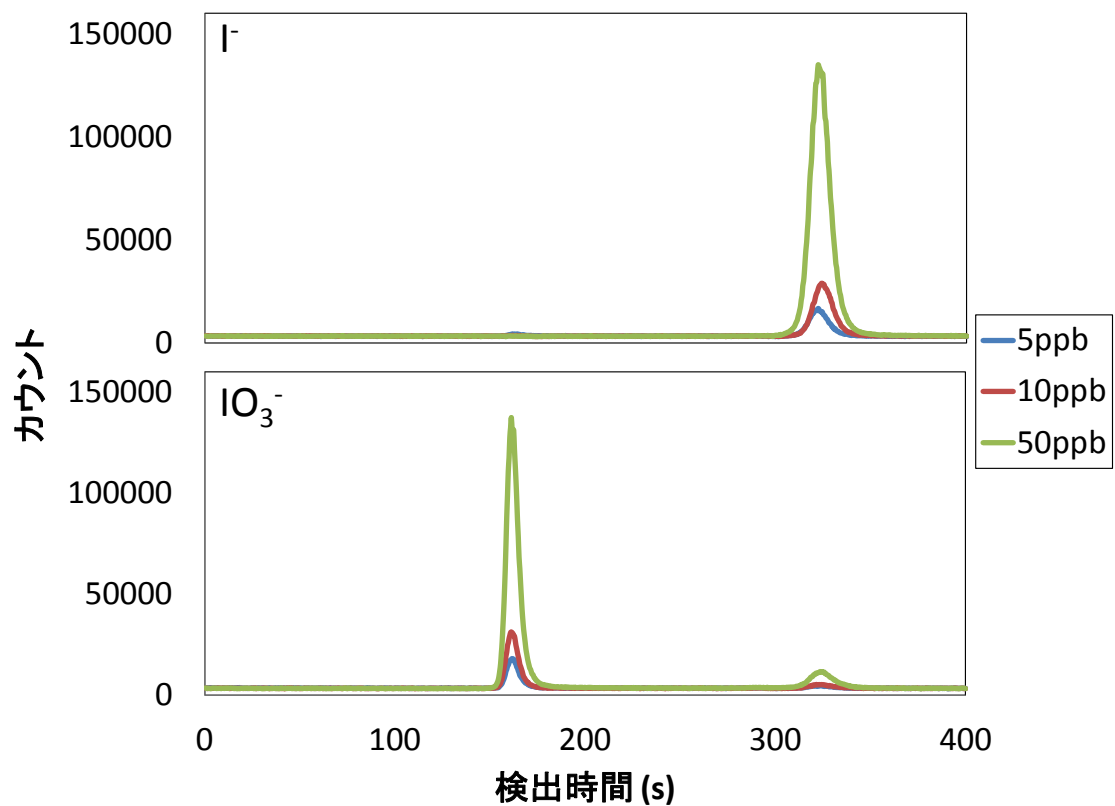


図 3-4 HPLC-ICP-MS によるヨウ素の化学形態別分析結果

この図からわかるように I⁻は 330 秒、IO₃⁻は 160 秒近辺で検出されることが分かる。しかし、IO₃⁻の標準試料では I⁻のピークが確認された。この原因として、移動相として用いたマロン酸の影響が考えられる。マロン酸は pH が酸性の時に還元剤として作用し、特にハロゲンのオキシ酸を還元しやすいことが知られている。そのため、マロン酸によって IO₃⁻が還元され I⁻のピークができているのかどうか確認するため移動相のマロン酸の濃度を変化させて実験を行った。また、比較のために TMAH の濃度も同様に变化させて研究を行った。

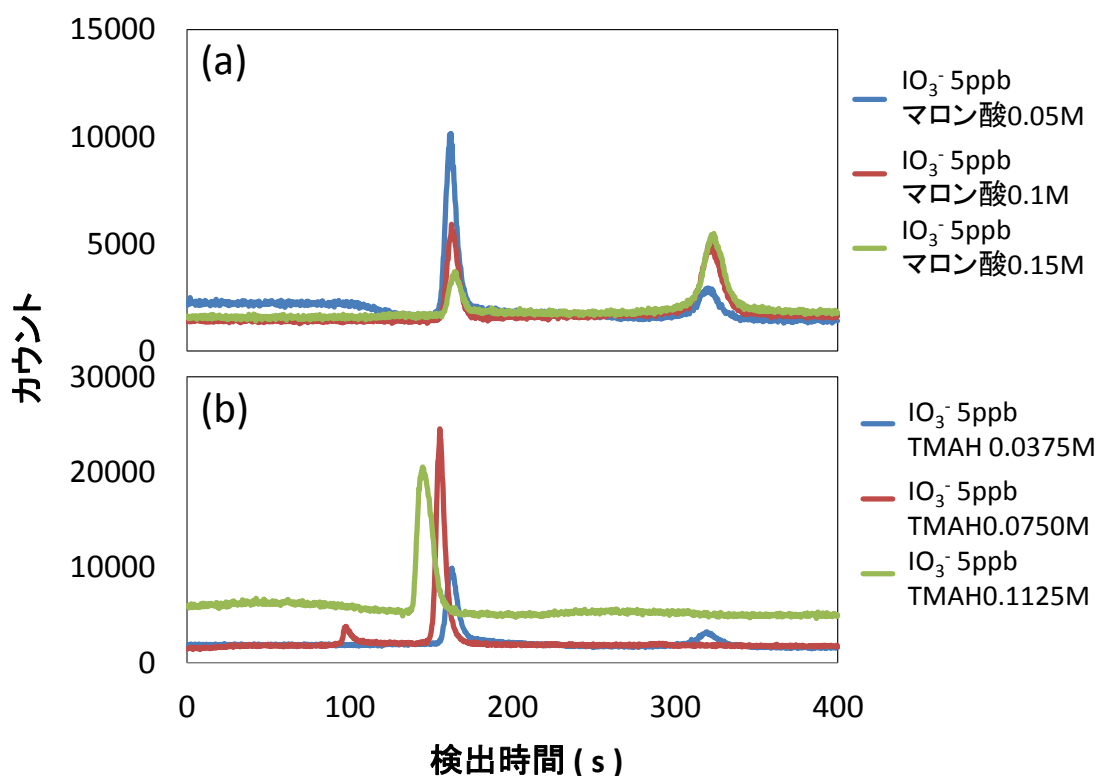


図3-5 移動相の濃度変化に伴うピークの変化 (a)マロン酸濃度変化に伴うピークの変化 (b)TMAH 濃度変化に伴うピークの変化

マロン酸濃度を変化させた結果、移動相のマロン酸濃度が大きくなるにつれて IO_3^- のピークの減少と I^- の増加が確認された。これは、マロン酸が IO_3^- を I^- へ還元している証左であるといえる。一方で、TMAH の濃度を上昇させると I^- のピークは減少した。TMAH は第三級有機アミンであるため水溶液中では塩基性を示す。マロン酸のハロゲンのオキシ酸への還元作用は酸性条件でのみおこるため、TMAH の濃度が大きくなることでマロン酸の還元作用がなくなるためであると考えられる。一方で、TMAH の濃度が大きくなるとベースラインの上昇が見られた。ICP-MS は炭素や窒素といった有機物を構成する成分によってプラズマ温度が上昇することが知られている。TMAH は第三級有機アミンであるため、これらの成分から成り立っている。そのため、TMAH の濃度が大きくなることでプラズマの温度が上昇し、このように ICP-MS の感度が変化した可能性が考えられる。このため、マロン酸によって IO_3^- が I^- へ還元されることを防ぐために TMAH の濃度を大きくすることで移動相を中性～アルカリ性にする必要があるが、TMAH の濃度が大きすぎるとベースラインが上昇するため、詳細に測定条件(TMAH の濃度の条件)を決定した。

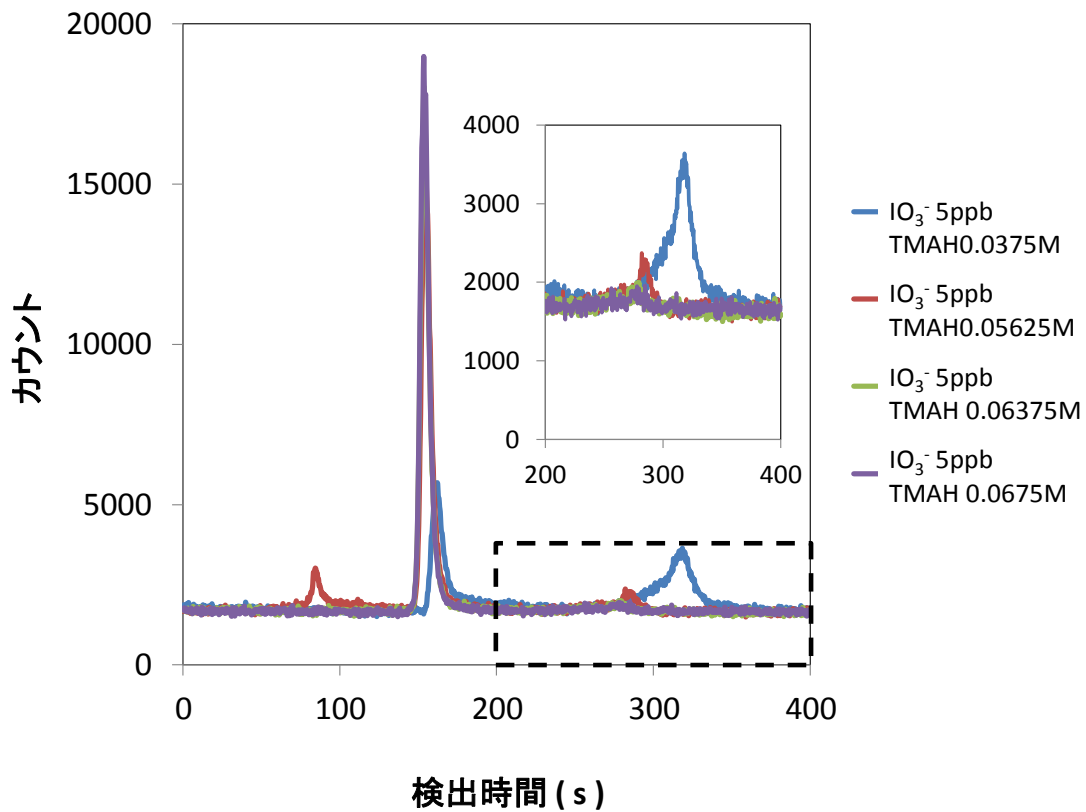


図 3-6 移動相濃度変化に伴うピークの変化 右上のグラフは破線部拡大図

移動相中のマロン酸を 0.05M に固定し TMAH の濃度を変化させることで最適な分析条件を検討した。その結果、0.068M で I のピークは確認できなくなった。そこで、本研究では移動相を 0.05M のマロン酸と 0.068M の TMAH の混合溶液とする。

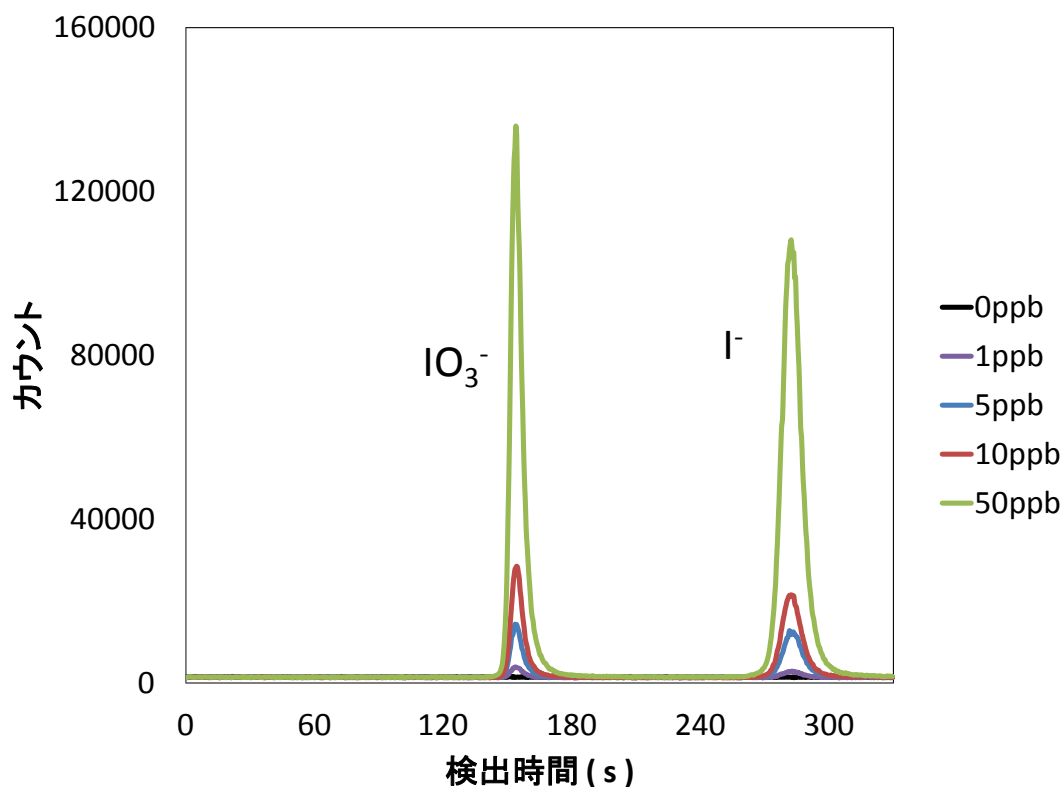


図3-7 移動相をマロン酸0.05M及びTMAH0.068Mの混合溶液とした際のヨウ素の化学形態別分析の結果

3.4.2 室温培養による明暗条件の違い

本実験では、未濾過の海水をオートクレーブによって滅菌した50mlバイアル瓶に密封し、明所条件では太陽光のあたる窓辺に、暗所条件では光の当たりにくいロッカー内において培養を行った。窓辺とロッカーは同じ廊下に位置しており、この二つの設置場所の間に大きな温度差はないと考えている。そのため、この二つの間の条件の差は、光の有無のみである。試料はそれぞれ3本ずつ行っており、その平均値の変化をプロットした。実験に使用した海水は2012年8月15日に沼津で採取されたものである。

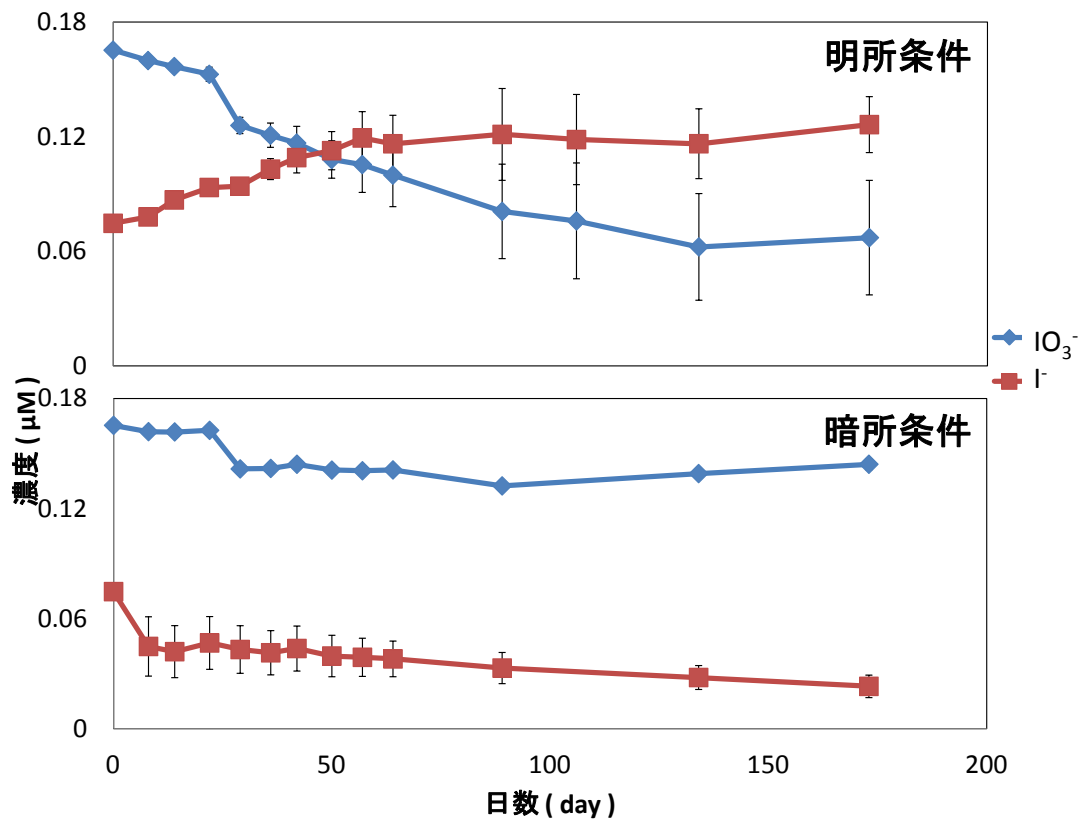


図 3-8 太陽光での沼津海水の培養によるヨウ素の化学形態ごとの濃度変化 上段が明所条件での経日変化、下段が暗所条件での経日変化

この図から暗所条件では大きな変化を確認することはできなかったが、明所条件では IO_3^- の減少と I^- の増加が確認された。これは、自然界において海洋表層の有光層で起きるヨウ素の還元反応と同じことが起きているといえる。しかし、この結果のみではヨウ素の還元反応が起きた原因を明らかにすることはできなかった。そこで、さらに海水の処理条件を詳細に検討し培養を行い、その原因について調査した。

3.4.3 恒温における LED での培養(お台場)

3.4.2 での結果からバイアル瓶での培養によって、自然界の有光層と同様の反応が起きることが確認された。このことから、培養による自然界でのヨウ素の還元作用の再現ができていると考えられる。しかし、ヨウ素が還元される原因に関しては解明できていないことから更に培養する海水の条件を細分化し実験を行った。条件は3.3.2に記載した通りである。以下に明所条件及び暗所条件での実験結果を示す。使用した海水はお台場海浜公園沿岸部で2012年12月6日に採集されたものである。

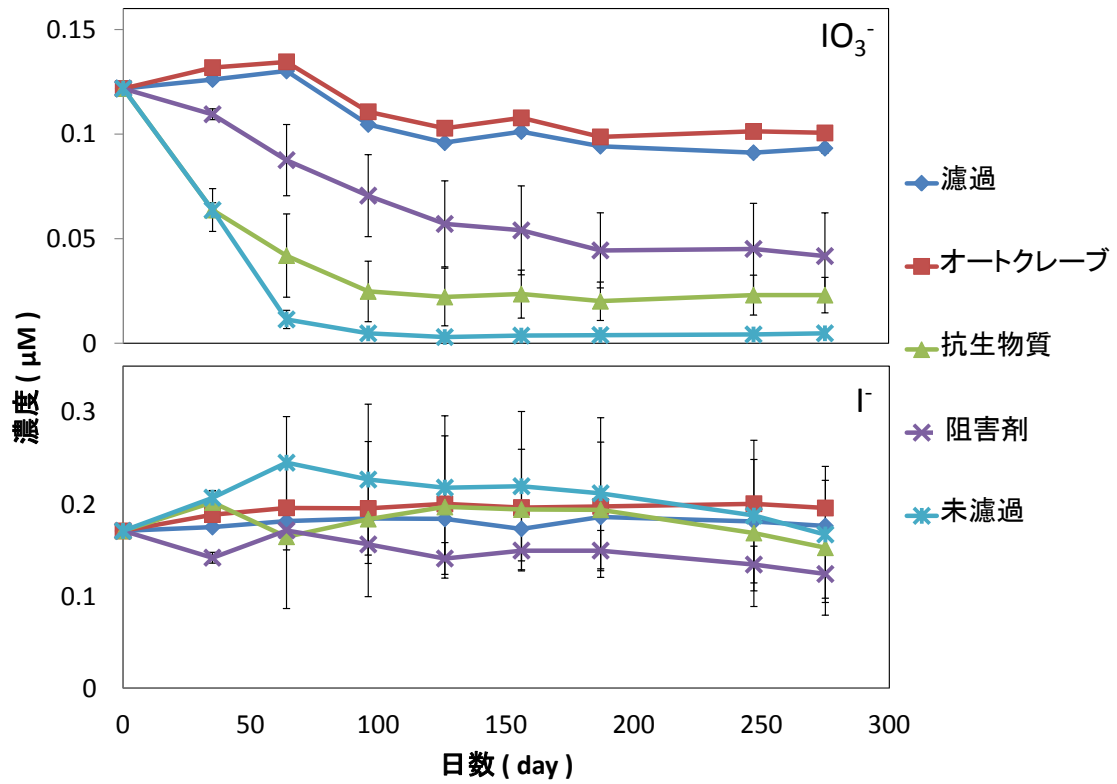


図 3-9 明所条件でのお台場採取海水の培養による経日変化 上段が IO_3^- の結果、下段が I^- の結果 数値は3本の平均値である。

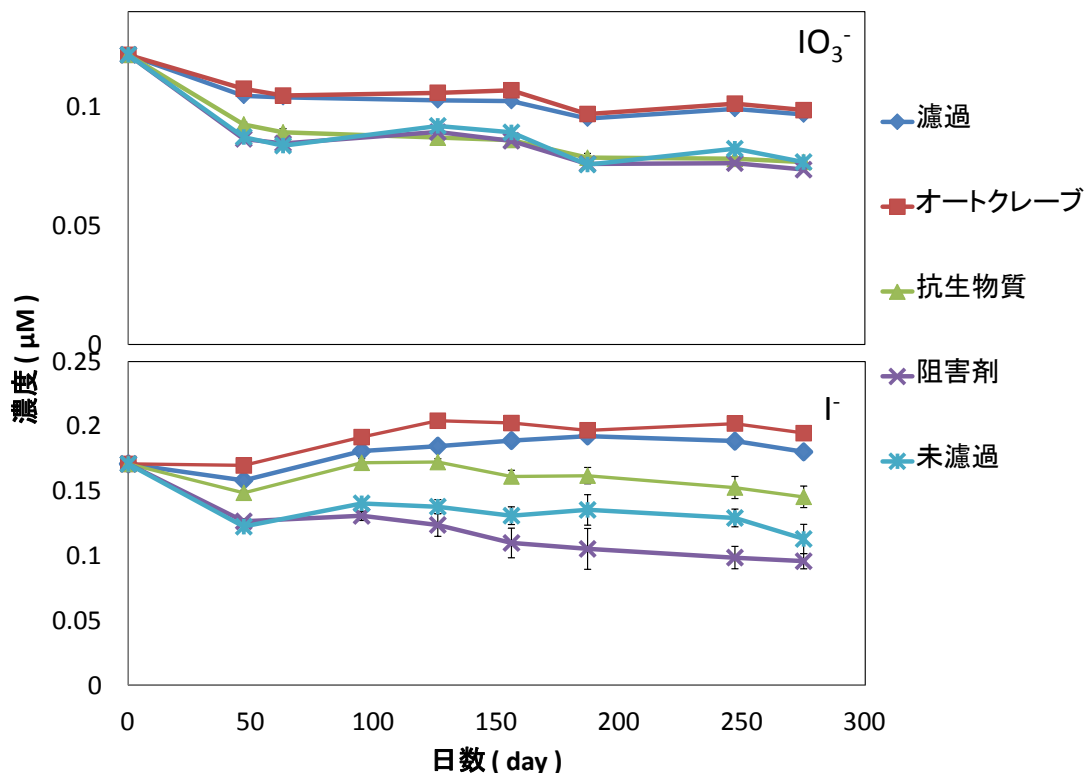


図 3-10 暗所条件でのお台場採取海水の培養による経日変化 上段が IO_3^- の結果、下段が I^- の結果 数値は 3 本の平均値である。

お台場で採取された海水についてヨウ素の化学形態別分析を行った結果、 IO_3^- より I^- の方が濃度が高かった。一般的な海水は IO_3^- の方が I^- に比べて高濃度になるが今回の測定では逆の結果になった。これは、お台場が面する東京湾が半閉鎖的な海域であるため、海域が還元的な環境になりやすいため、ヨウ素も還元的な環境の化学形態が安定に存在しうることによるものであると推測される。

まず、明所条件での測定結果について考察する。濾過海水及びオートクレーブ海水では I^- 、 IO_3^- ともに大きな濃度変動は見られなかった。一方で未濾過海水、抗生物質添加海水では IO_3^- の減少が確認された。未濾過海水と抗生物質添加海水はともに藻類が活性であり、その作用によって IO_3^- が減少したと考えられる。一方で、光合成阻害剤添加海水でも IO_3^- は減少したものの未濾過海水や抗生物質添加海水に比べ減少量は抑制されている。これは光合成阻害剤によって藻類の活動が抑制されたためであると考えられる。しかし、 I^- に関しては多少の変動はあるものの I^- の明確な増加傾向はみることはできなかった。このことから IO_3^- は I^- へ変化したわけではないといえる。これは、3.4.2 での結果とは一致しない。原因としては溶存有機炭素の量(半閉鎖的な東京湾は外洋や開けた湾である駿河湾に比べ有機物が滞留しやすい)といった海水の性質や培養条件の違いなどが考えられるが詳しいこと明らか

かでない。

暗所条件では生物が活性ではない条件(濾過海水及びオートクレーブ海水)となんらかの生物が活性な条件(抗生物質添加海水、光合成阻害剤添加海水及び未濾過海水)で、 IO_3^- の変化に差が生じた。このため何らかの生物による作用が起きたことが考えられるが詳細は不明である。また、明所条件とは異なる反応であることから、明所条件の反応は添加した試薬による化学反応ではないことが確認された。I⁻の変化では、やはり生物が活性ではない条件(濾過海水及びオートクレーブ海水)と何らかの生物が活性な条件(抗生物質添加海水、光合成阻害剤添加海水及び未濾過海水)で変化に違いが表れた。特に光合成阻害剤添加海水と未濾過海水でI⁻の減少傾向は著しかった。過去の文献でもアオサなどの藻類がI⁻を生体利用していることは報告されている。しかし、誤差の範囲内とはいえ細菌・藻類ともに活性な未濾過海水より細菌のみが活性な光合成阻害剤添加海水の方がI⁻の減少傾向は大きかった。可能性として細菌と藻類がI⁻の利用に関して競合的であり、お互いがお互いの作用を抑制し合うことで結果的にI⁻の利用量が大きくならなかった可能性がある。

明所条件、暗所条件ともに IO_3^- もしくはI⁻の減少傾向が確認されたが、もう一方の化学形態の増加は確認できなかった。そこで、ICP-MSによって培養海水中の全ヨウ素濃度(TI)を測定した。その値からHPLC-ICP-MSによる IO_3^- 及びI⁻の濃度を除いたものを溶存有機ヨウ素(DOI)と定義した。本実験で使用したお台場で採取した海水では、培養する前の状態で有機ヨウ素は総ヨウ素量の約50%であった。一般的な外洋海水では有機ヨウ素は10%以下であることから非常に大きな割合を占めている。これは、東京湾が陸地から有機物を大量に供給されており、また水深も浅いため海底堆積物の有機物も海水中に再び溶出しやすいためである。アメリカの半閉鎖的領域であるChesapeake Bayでは比較的高い割合での有機ヨウ素の存在が確認されている[39]。これは、貧酸素条件下でヨウ素が有機物質と結合しやすくなるためである。

実際の測定でのクロマトグラムを確認する。何らかの生物が活性な条件(抗生物質添加海水、光合成阻害剤添加海水、未濾過海水)では、 IO_3^- でもI⁻でもないピークが確認された。環境中で、ヨウ素は IO_3^- やI⁻といった無機的な化学形態か、有機ヨウ素として存在しうるため、この未知のピークは有機ヨウ素と考えられる。これは暗所条件、明所条件ともに確認することができた。

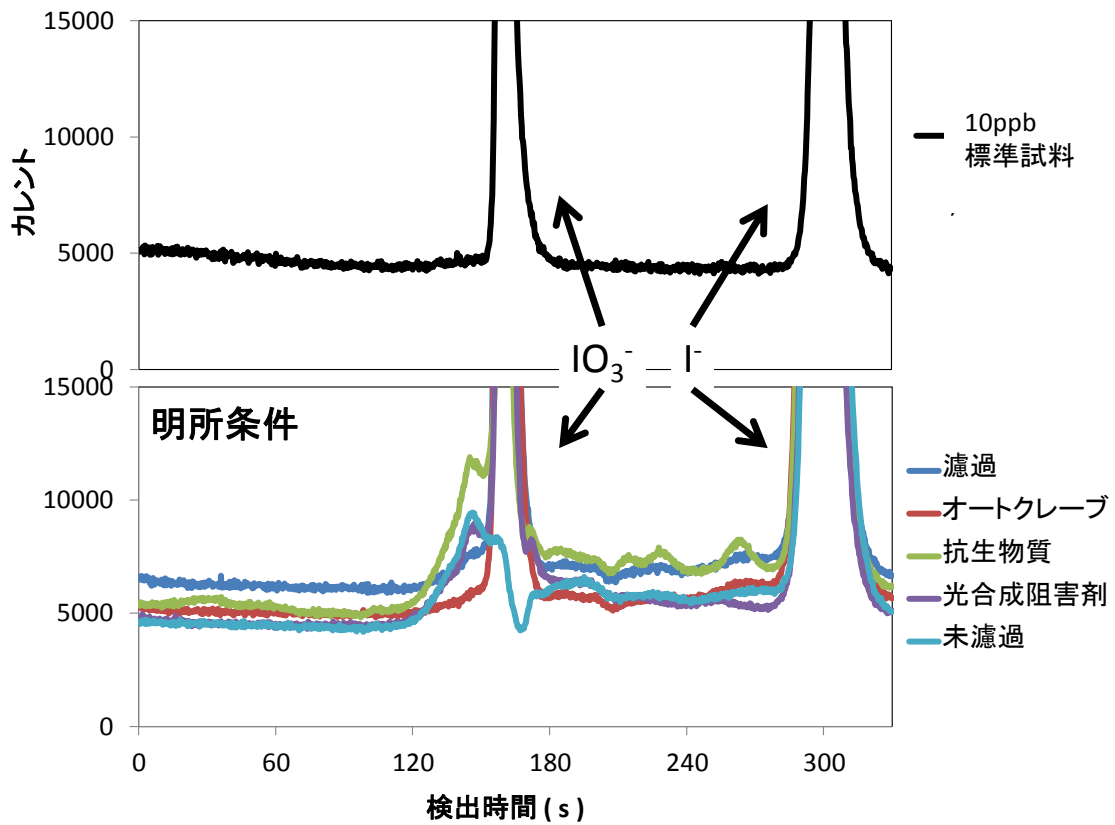


図 3-11 明所条件でのお台場海水のクロマトグラム

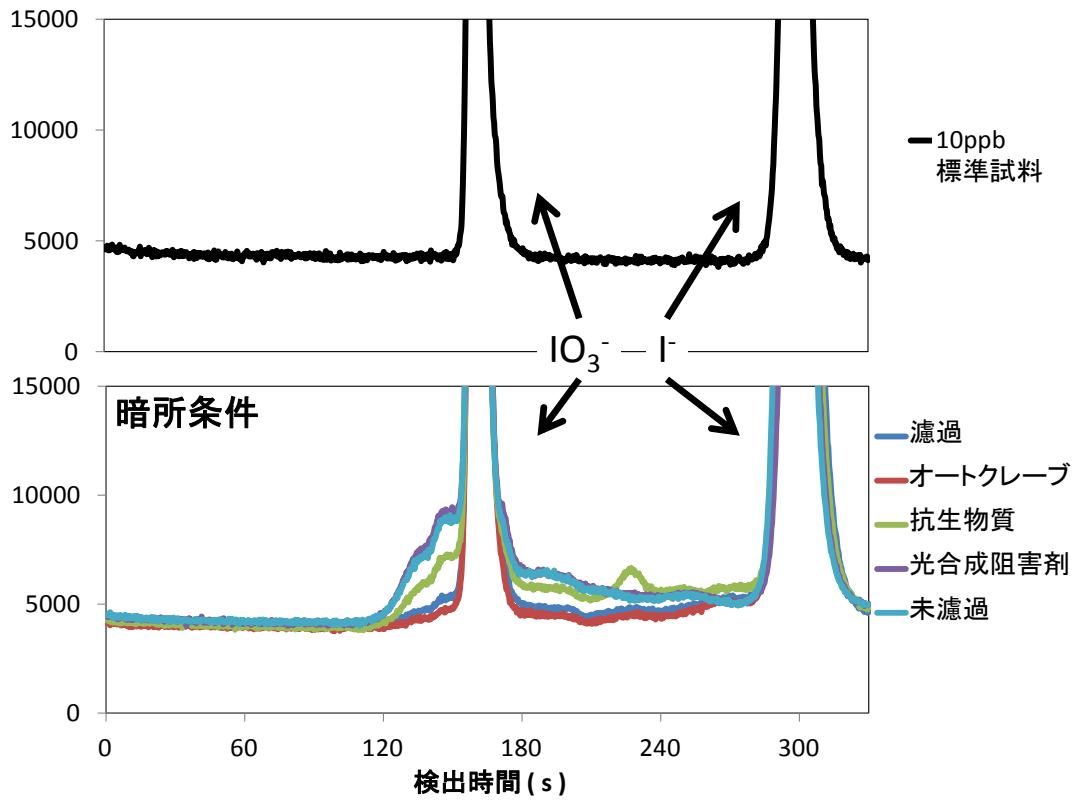


図 3-12 暗所条件でのお台場海水のクロマトグラム

3.4.4 恒温における LED での培養結果(沼津)

3.4.3 と同様に沼津で採取した海水についてもバイアル瓶に密封し、培養を行った。使用した海水は 2013 年 4 月 20 日に採取されたものである。

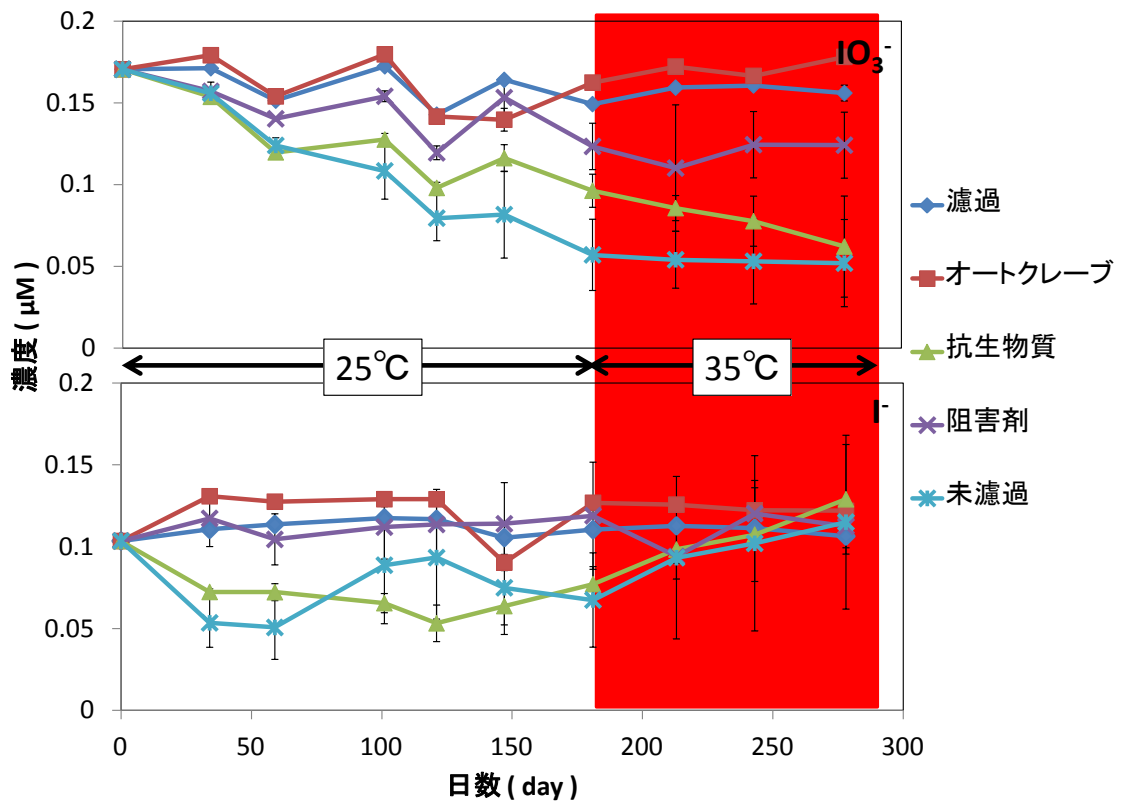


図 3-13 明所条件での沼津採取海水の培養による経日変化 上段が IO_3^- の結果、下段が I^- の結果 数値は3本の平均値である。背景が白い部分が 25°Cでの培養、赤い部分が 35°Cでの培養

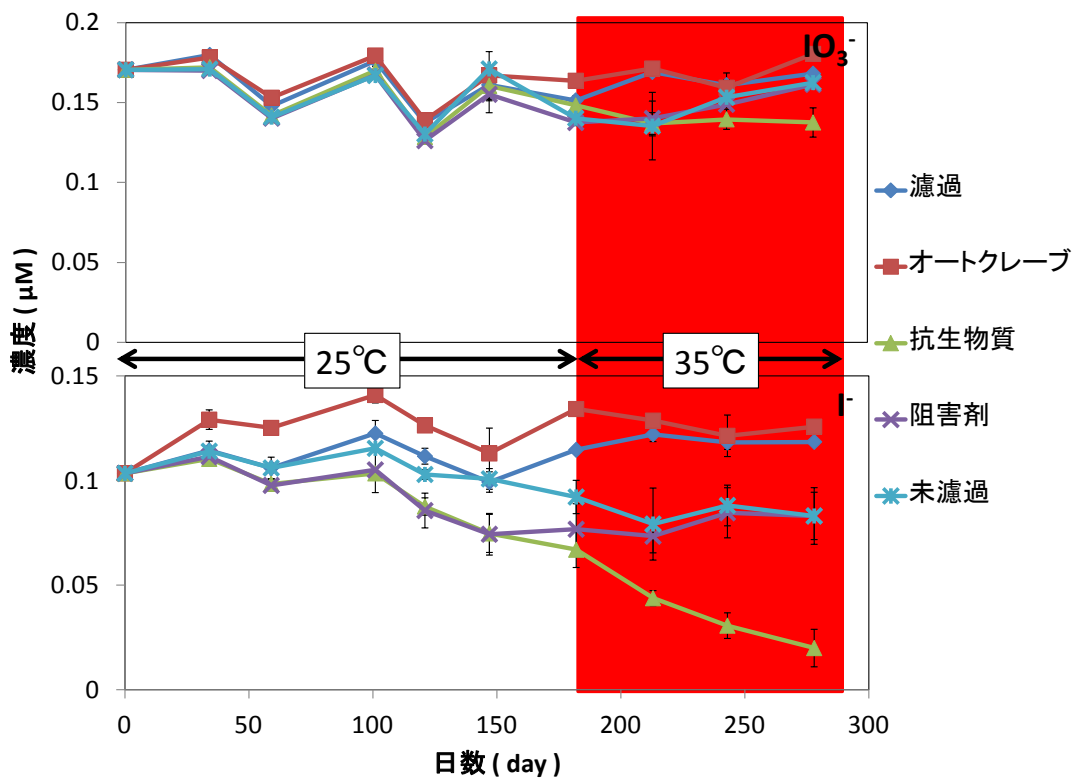


図 3-14 暗所条件での沼津採取海水の培養による経日変化 上段が IO_3^- の結果、下段が I^- の結果 数値は 3 本の平均値である。背景が白い部分が 25°Cでの培養、赤い部分が 35°Cでの培養

沼津沖で採取された試料はお台場とは異なり IO_3^- が支配的であった。これは、沼津が面する駿河湾が比較的開けた湾であり、外海から酸化的な海流が流入するためであると考えられる。

明所条件での反応では、お台場での実験結果と同様に濾過海水およびオートクレーブ海水では大きな変化は起こらず、未濾過海水及び抗生物質添加海水では大幅な IO_3^- の減少が確認された。また、光合成阻害剤添加海水でも IO_3^- の減少は確認されたが未濾過海水や抗生物質添加海水に比べ抑制的であった。光合成阻害剤添加海水と未濾過海水及び抗生物質添加海水との違いは、DCMU(光合成阻害剤)添加による藻類の活性の有無である。つまり、藻類が不活性な海水(光合成阻害剤添加海水)では IO_3^- の減少が抑制的であり、藻類が活性な海水(未濾過海水及び抗生物質添加海水)では大幅な IO_3^- の減少が確認されたことから、 IO_3^- の減少には藻類の活性が影響していることが示唆された。しかし、 I^- の増加が確認できないこともお台場での実験結果と同様であった。 IO_3^- が減少しているにもかかわらず I^- が増加しない理由としていくつかの原因が考えられる。その一つとして、温度が挙げられる。一般的には培養温度が高い方が微生物の代謝が活発となることで反応が促進される。このことから、培養時の温度を上げることで変化に違いが生じるかについて検討を行うため、培養

温度は 25°C から 35°C に上昇させた。その結果、 IO_3^- の変化の傾向は培養温度を上昇させても変化が見られず、未濾過海水及び抗生物質添加海水では減少傾向が確認できる一方で濾過海水及びオートクレーブ海水では IO_3^- の減少は見られなかった。また、I に関してはどの試料でも明確な増加傾向は見られなかった。このことから I が増加しない原因は培養時の温度とは考えにくい。

暗所条件における IO_3^- の変化ではお台場との結果とは異なり、試料間での明確な変化の差異は確認できず、また時間経過に伴う変化も一定の傾向は見るができなかった。一方で、I に関しては、濾過海水及びオートクレーブ海水では大きな変化は見られなかったが、微生物が活発な条件の海水(抗生物質添加海水、光合成阻害剤添加海水、未濾過海水)では I の減少傾向が確認された。この傾向は未濾過海水や光合成阻害剤添加海水より、抗生物質添加海水の方が大きい。これはお台場での結果(光合成阻害剤添加海水が最も I の減少が確認された)とは異なるものである。お台場試料と異なる傾向を示した原因としては、試料として用いた海水中に生息している微生物(藻類及びバクテリア)の生息数やその割合が異なっている可能性が考えられるがその理由に関しては不明である。

ICP-MS による総ヨウ素量の測定結果およびそれと HPLC-ICP-MS を組み合わせて求められる有機ヨウ素の量に関して考察を行う。有機ヨウ素の割合は 15% 程度であった。3.4.3 でも述べたように、外洋における全ヨウ素濃度に対する有機ヨウ素の割合は 10% 以下であることが多い。今回の値はその値よりも若干多いものの、3.4.3 でのお台場での値に比べると低い。

実際の測定時のクロマトグラムを比較するとお台場での結果と同様に IO_3^- でも I でもないピークが確認された。これは有機ヨウ素である可能性が高いといえる。特に、抗生物質添加海水では 220s から 240s にかけて比較的大きな未知ピークが確認された。このピークはお台場・沼津といった海水採取地域や暗所・明所といった培養条件を問わず発生している。しかし、添加している抗生物質にはこのようなヨウ素化合物は確認されていないことから培養によって生成したものであると考えられる。

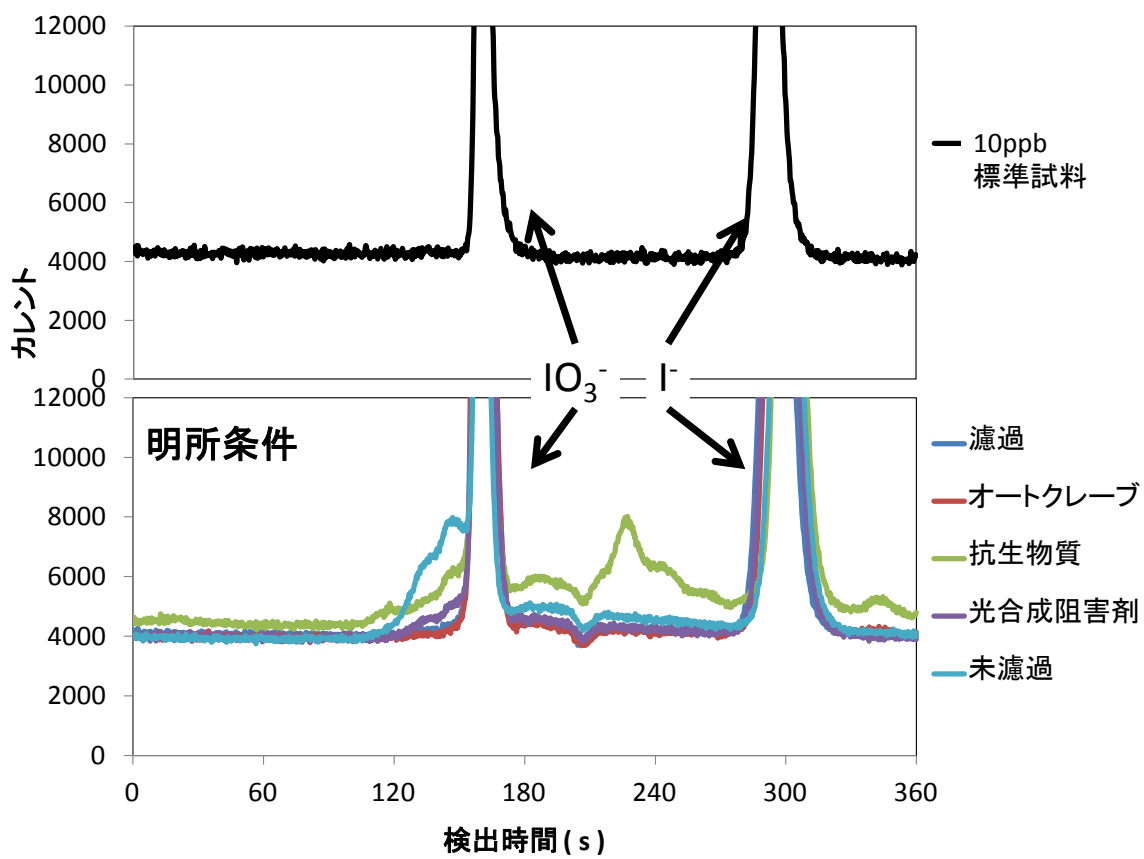


図 3-15 明所条件での沼津海水のクロマトグラム

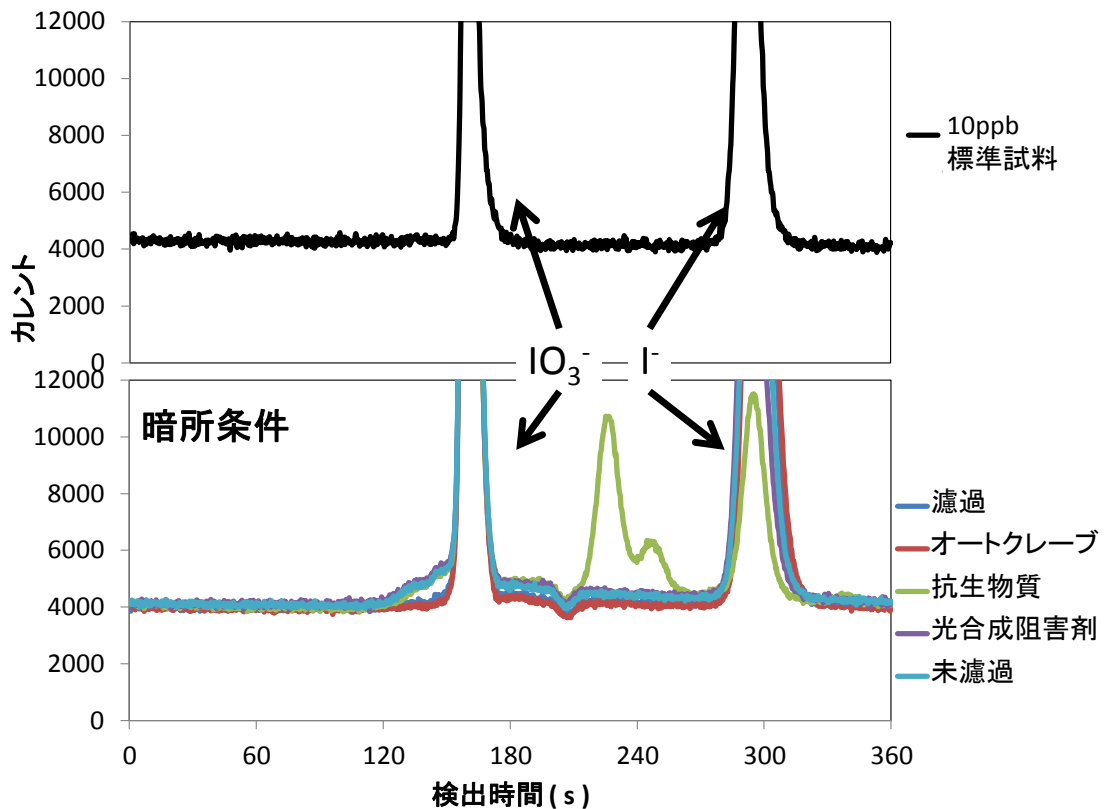


図 3-16 暗所条件での沼津海水のクロマトグラム

3.4.5 LED と太陽光との比較(沼津)

3.4.2 では IO_3^- の減少とともに I^- の増加が確認できたにもかかわらず、3.4.3 及び 3.4.4 の実験結果では IO_3^- の減少傾向は未濾過海水及び抗生物質添加海水で見られたものの I^- の増加は確認できなかった。有光層といった自然界では、 IO_3^- の減少と I^- の増加は同時に起きているため、この原因について考察を行う必要がある。一つ目の原因としては、海水の性質の違いが考えられる。3.4.2 では駿河湾沼津海岸で採取された海水を用いて研究を行ったが、3.4.3 では東京湾に面するお台場で採取した海水を用いて実験を行った。沼津海岸とお台場では海域の地形などに起因して海水の性質が異なっていることから、この性質の違いによって結果に差異が生じている可能性が考えられる。しかし、3.4.4 では 3.4.2 と同様に沼津海岸で採取された海水を用いても IO_3^- の減少に伴う I^- の増加は確認できなかった。このことから I^- が増加しない原因は海水の性質に起因するものではないということが考えられる。二つ目の可能性として培養温度による原因が考えられるが、3.4.4 の実験において培養温度を 25°C から 35°C に上昇させても I^- の増加傾向は確認できなかった。この結果から温度による原因の可能性は低いということがいえる。三つ目の原因として光源である LED に問題があるのではないかと考えられる。3.4.2 は室温・太陽光条件での培養であるが、3.4.3 及び 3.4.4 はインキュベータ内に光源として植物育成用 LED を設置して培養を行っている。

3.4.4において培養時の温度を上昇させても、化学形態ごとの濃度変化に差異が生じなかったことから、インキュベータによる恒温条件(25℃あるいは 35℃)と室温条件との差異は、考慮しなくてもよいと考えられる。太陽光は、可視光を含めて紫外領域から赤外領域という多くの波長の光から成り立っているのに対し、LED はほぼ単一の光から成り立っている。今回使用した LED は 430nm 及び 633nm の光を放出する LED である。この LED の光と太陽光(を構成する光の波長)の違いによってヨウ素の化学形態変化の結果に違いが生じているのではないかということが考えられる。そこで、LED での培養と太陽光との培養による比較を行った。実験には 2013 年 4 月 20 日に採取された海水を使用した。LED・インキュベータでの培養は 3.4.4 での濾過海水及び未濾過海水と同様のものである。太陽光での培養は室温・太陽光(室内において直射日光の当たりやすい窓辺に設置)にて濾過海水及び未濾過海水の培養を行った。以下にその結果を示す。

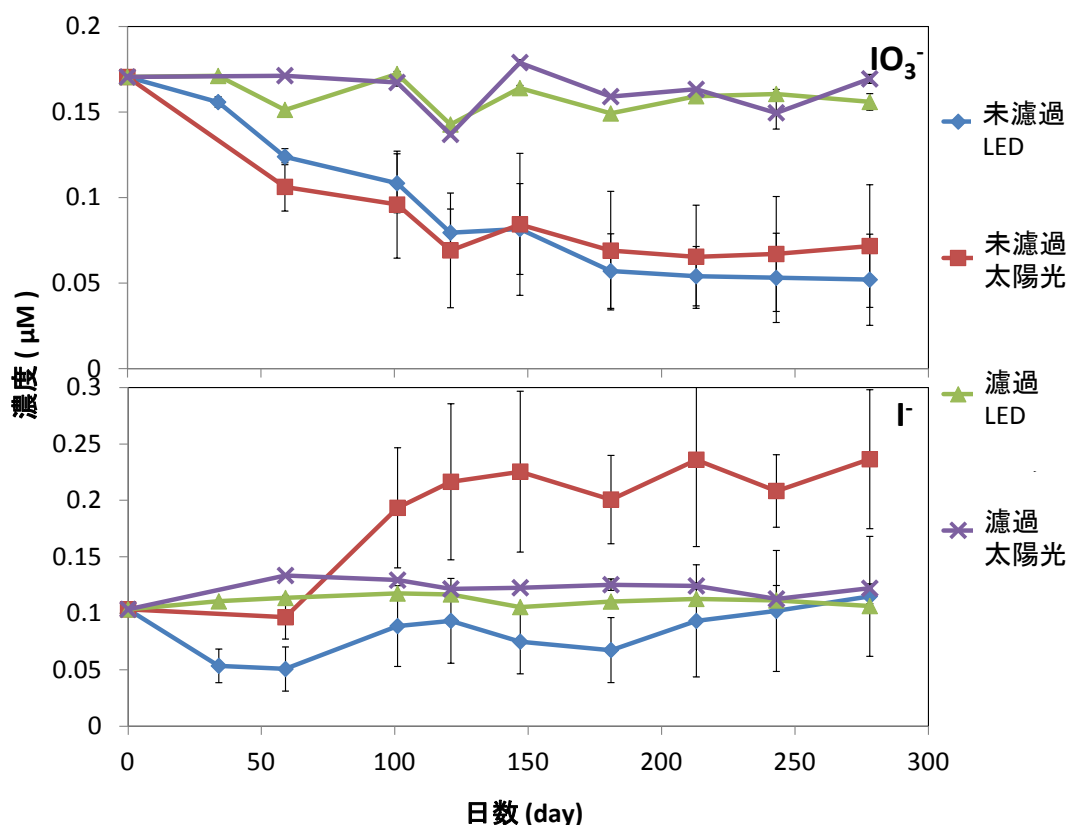


図 3-17 沼津採取海水の培養による太陽光及び LED 光源の経日変化の比較 上段が IO_3^- の結果、下段が I^- の結果 数値は 3 本の平均値である。

この図から、濾過海水では LED 及び太陽光それぞれの条件で IO_3^- の減少は確認できなかった。このことから、太陽光による光化学的な反応では IO_3^- は変化しないことが分かる。また、 IO_3^- に関して未濾過海水では LED 条件及び太陽光条件で誤差の範囲でほぼ一致する

形で、時間経過とともに IO_3^- が減少していることが確認された。

一方で I^- では、濾過海水において LED 及び太陽光ともに大きな変化は見られなかった。また未濾過海水を LED で培養した条件でも I^- の増加は見られなかった。しかし、未濾過海水を太陽光で培養した条件では明確な I^- の増加が確認された。これは I^- の増加には LED には含まれない太陽光の波長が必要であることを示唆している。

実際の測定時のクロマトグラムを比較すると未濾過海水を LED で培養したときは生成した未知ピークが、太陽光で未濾過海水を培養したときのクロマトグラムではほぼ確認できなかった。このような未知ピークは、太陽光条件下で I^- に変化している可能性がある。

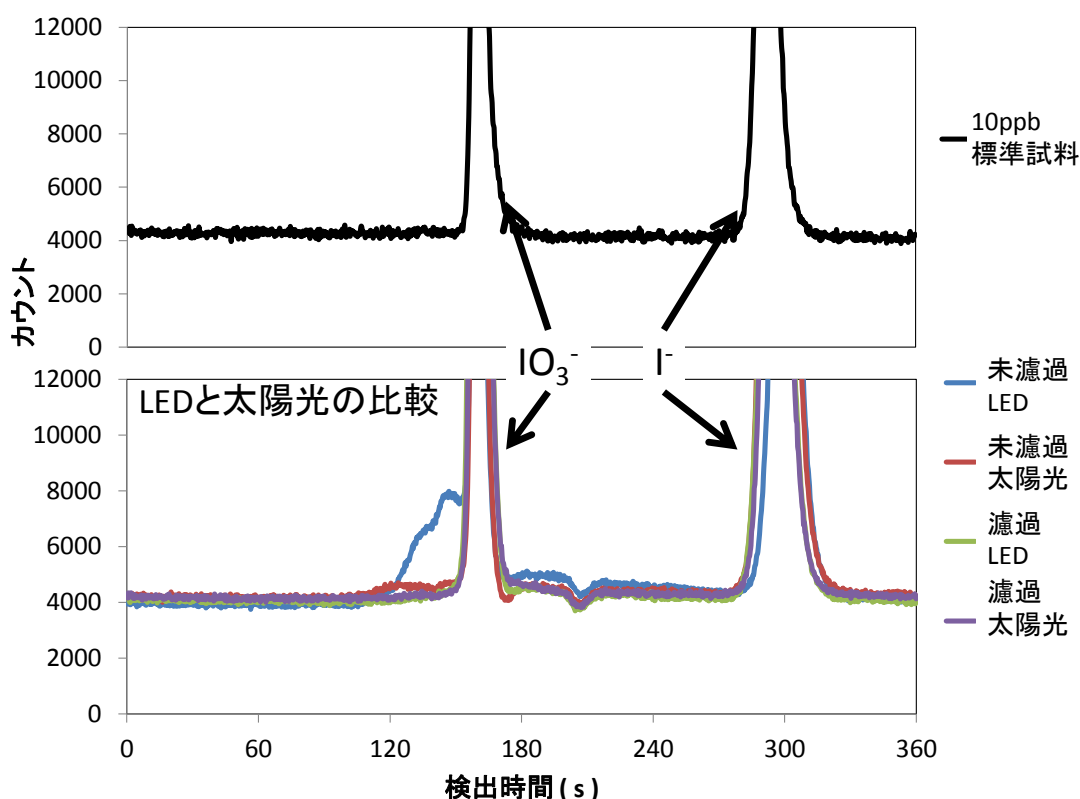


図 3-18 太陽光および LED での沼津海水培養結果のクロマトグラム

3.4.6 太陽光での培養(沼津)

3.4.5 での結果から I^- の増加には太陽光の波長が必要であることが示唆された。しかし、それ以外にも I^- の増加を促す要因がある可能性が考えられる。そこで、様々な条件の海水試料を太陽光の下で培養することによって I^- が増加する条件について検討を行った。培養条件は、光源に太陽光を用い、室温で培養した以外は 3.3.1 で示した条件と一緒である。その結果を以下に示す。

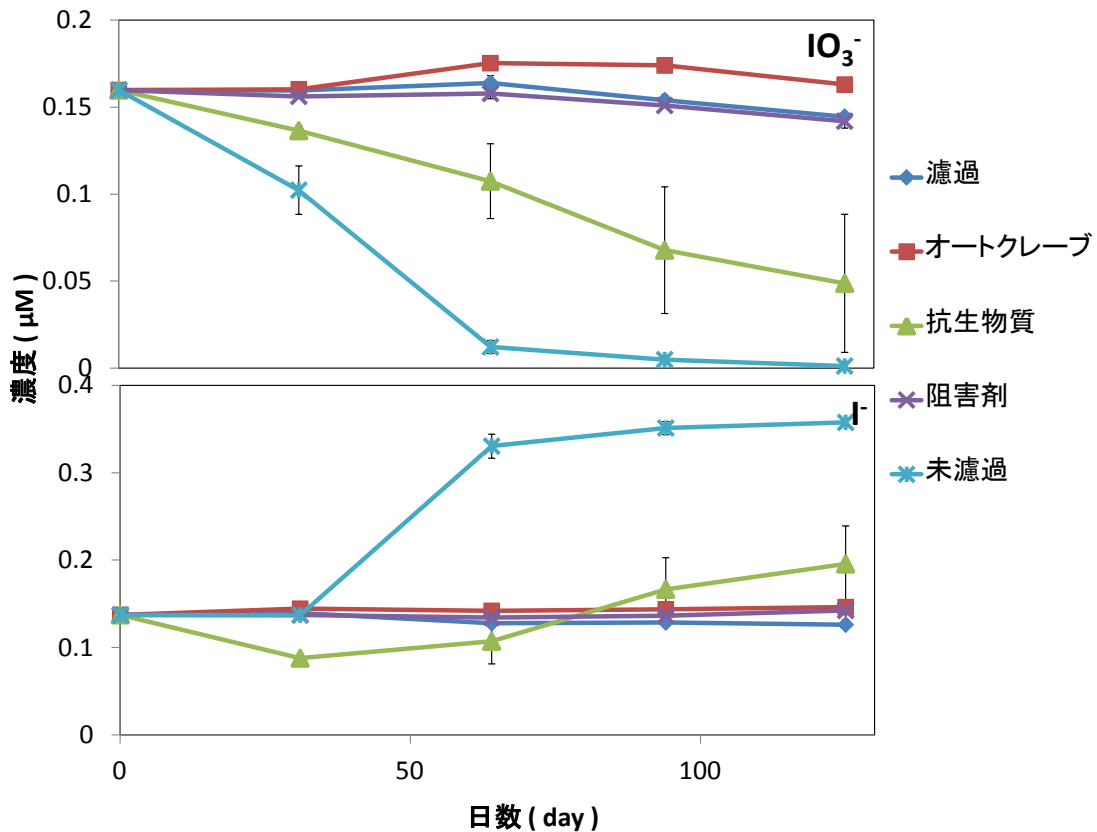


図 3-19 太陽光条件での沼津採取海水の培養による経日変化 上段が IO_3^- の結果、下段が I^- の結果 数値は 3 本の平均値である。

この結果からわかるように、未濾過海水及び抗生物質添加海水で IO_3^- が大幅に減少していることが分かる。これは 3.4.3 や 3.4.4 での LED での培養結果と同様の傾向であり、矛盾しないものであるといえる。また、濾過海水及びオートクレーブ海水でも 3.4.3 や 3.4.4 での結果と同様に大きな変化は見られなかった。しかし、光合成阻害剤添加海水では 3.4.3 や 3.4.4 で見られた減少傾向は確認できなかった。この原因に関して詳細は不明であるが、微生物の生息数などが関係していると考えられる。

I^- に関しては、未濾過海水のみで大幅な増加傾向が確認された。仮に、 I^- の増加が IO_3^- の減少に伴って生成した中間体に対する太陽光による光化学反応であると、未濾過海水と同様に IO_3^- が減少した抗生物質添加海水でも I^- は増加するはずである。このため、 I^- の増加は太陽光による無機的光化学反応ではないといえる。また、未濾過海水と抗生物質添加海水の結果が異なったことから、 I^- の増加する要因はこの二つの条件の差異によるものと考えられる。抗生物質添加海水と未濾過海水の差は、ストレプトマイシン(抗生物質)を添加したことによる細菌の活性の有無である。つまり、細菌が不活性な海水(抗生物質添加海水)では IO_3^- の減少は確認できるものの I^- の増加は確認できず、一方で細菌が活性な条件な海水(未濾過海水)では IO_3^- の減少と I^- の増加の両方が確認できた。また、

この反応はLED光源では確認できなかったため、バクテリアが活性になる条件としてLED光源が放出する波長(430nm 及び 633nm)以外の光の波長が必要であるということが示唆された。

3.5 結論

酸化的な現在の海洋環境では、ヨウ素は IO_3^- が主要な化学形態であることが知られている。しかし、海洋表層の有光層と呼ばれる層では IO_3^- の減少と I^- の増加が起きることが確認されている。この反応は熱力学的には矛盾する反応であることから、硝酸還元菌などの微生物の影響が指摘されているが明確なことはわかっていなかった。そこで、本研究では実際に天然の海水を採取・培養することで、ヨウ素の化学形態変化が発生する条件について調査した。ヨウ素の化学形態別分析には HPLC-ICP-MS を用いた。

実験の結果、何らかの光源が存在する条件で培養を行うと、未濾過海水及び抗生物質添加海水で IO_3^- の大幅な減少が確認された。これは海水の性質(お台場及び沼津採取海水)を問わず確認でき、培養時の温度を上昇させてもその傾向は変わらなかった。一方、光合成阻害剤添加海水では IO_3^- の減少は比較的抑制的な変化しか起きなかった。このことから IO_3^- の減少には藻類が関与している可能性が示唆された。しかし、光源が LED であった場合、 IO_3^- の減少は確認できるもののそれに伴う I^- の増加は確認できなかった。これは、 IO_3^- の減少と I^- の増加が別の過程で起きている可能性を示すものである。

I^- が増加しない原因に関して、性質の異なる海水や異なる培養温度でも変化の傾向が同じであったことから光源である LED に着目した。LED は単一の波長の光を中心に放出する一方で、太陽光には LED の波長の光を含め複数の波長の光から構成されており、LED が放出している光以外の波長の光が、ヨウ素の化学形態変化に影響を与えている可能性が考えられる。そこで、太陽光と LED での培養結果を比較した。未濾過海水を太陽光・LED それぞれで培養を行い、その変化の違いを比較した。その結果、 IO_3^- は太陽光・LED ともに減少傾向が確認された。しかし、 I^- の増加傾向が確認できたのは太陽光で培養した条件のみであった。このことから、 I^- の増加には太陽光の波長が必要であることが分かる。

更に、 I^- が増加する要因に関して検討を行った。LED 培養時と同様の処理条件の海水を太陽光の下で培養した結果、抗生物質添加海水と未濾過海水では IO_3^- の減少が確認された。これは、LED での培養結果と同様の傾向であった。一方で、 I^- の増加傾向が確認できたのは未濾過海水を培養した条件のみであった。抗生物質添加海水と未濾過海水との差異はバクテリアの活性の有無であるため、バクテリアの存在が I^- の増加に影響を及ぼしていると考えられる。

以上のことを統括すると、 IO_3^- から I^- への化学形態変化は同時に起こる直接的な還元反応ではなく、LEDの波長の光(430nmと633nm)で藻類によって起きる IO_3^- の減少反応とその波長以外の光で細菌によって起きる I^- の増加反応の別の過程で起きる、連続した二段階反応であることが示唆される。

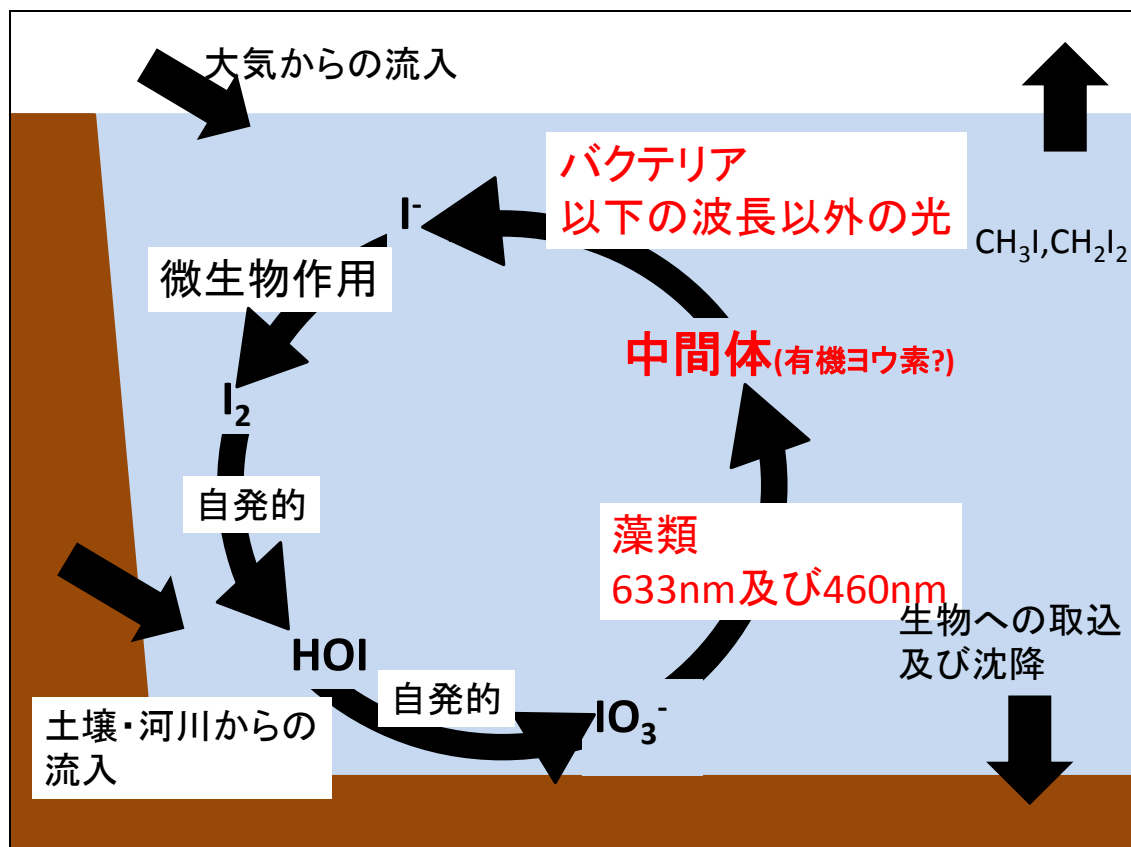


図 3-20 海洋でのヨウ素の化学形態変化(図 1-7 を元に一部改変) 赤字部分が本研究で得られた新たな知見

実際の測定時のクロマトグラムを比較すると IO_3^- が減少し I^- が増加しない傾向を示した培養海水試料では IO_3^- でも I^- でもないピークが確認された。一般的に、環境中でヨウ素は I^- 、 IO_3^- 、有機ヨウ素が安定な化学形態であることが知られている。そのため、 IO_3^- でも I^- でもないピークは消去法で有機ヨウ素と考えられるものの、有機ヨウ素は化学形態が複数あり同定が困難であることから明確な根拠を提示することはできない。しかし、複数の未知ピークが検出されており、単一の成分ではなく複数の化学形態のものが生成していると考えられることから有機ヨウ素の可能性は高いといえる。

これは、 IO_3^- から I^- への変化が単一の微生物によって起きているのではなく、複数の微生物によって起きていることを示唆するものである。

暗所条件での培養結果はお台場での試料と沼津での試料とで異なる傾向を示した。お台場の試料での結果は光合成阻害剤添加海水で最も I が減少し、続いて未濾過海水、抗生物質添加海水という順であった。一方で、沼津で採取された海水での結果は、抗生物質添加海水が最も I が減少し、未濾過海水及び光合成阻害剤添加海水がほぼ同じという結果であった。生息する微生物数が最も多いと思われる未濾過海水での変化が最大ではないという点は一致していたが、最大の変化を示した条件がお台場では光合成阻害剤添加海水、沼津では抗生物質添加海水であった。この差異は、生息する微生物種の割合に関連する可能性がある。お台場海水を採取した海浜公園は、降水時に都心部の下水が流入することから大腸菌群数が環境省の基準を超えることがあるため遊泳が禁止されている。試料を採取した 2012 年 12 月 6 日の前日に降雨があったことから東京湾に流入する下水量が増加し、バクテリア(大腸菌群)の生息数が多くなったため、その影響を受けた可能性がある。一方、沼津海水においては、季節性の要因が考えられる。藻類は冬季に活動が低下し、春から秋にかけて活動が活発になることが知られている。そのため、2013 年 4 月 20 日に採集された海水では藻類の影響が大きくなったのではないかと考えられる。藻類・バクテリア双方が活性な条件である未濾過海水において I の減少率が最大ではない原因についてであるが、仮説として藻類とバクテリア双方が I の利用に関してお互いに相手の活動を抑制している可能性が考えられる。例えば、アオカビ(ペニシリウム・ノクターツム)とブドウ球菌はお互いに相手の活動を抑制する関係にある[97]。このように未濾過海水では藻類とバクテリアが双方の活性を抑制することで I の減少が抑制されるのではないかと推測される。

この仮説が正しいかどうかは別として、I の減少は暗所条件で、藻類・バクテリア双方が関わっていることが確認された。これは、実際の海洋で大部分を占める無光層では生息する微生物によって I が減少傾向になることを示している。実際の無光層ではヨウ素の主要形態は IO_3^- であり、I はほぼ存在しない。しかし、I から IO_3^- への無機化学的な酸化反応は反応速度が非常に遅いため、速やかに反応するためにはヨウ素酸化菌などの作用が必要であるといわれているが、その反応過程において詳細は不明である。そのため、I から IO_3^- への酸化だけでなく、I の減少による影響も検討する。I が生物活動によって減少することで相対的に IO_3^- の比率が高くなる。このことで、海洋中(無光層)のヨウ素の化学形態において IO_3^- が支配的になる可能性も考えられる。もちろん、この反応だけでは、ヨウ素濃度が減少してしまうため主要な原因とは考えにくいですが、一つの可能性として考慮に値する。

4. 統括

ヨウ素をはじめとするハロゲン元素は、水圏に多く存在することが知られている。これは、ハロゲン元素が陰イオンとして水に溶けやすい性質を持っているためである。水圏を構成する水は、多くの特異的な性質を持っており、それゆえ地球表層の環境にとって重要な役割を果たしている。そのような、水の特異的な性質の一つとして高い誘電率が挙げられる。水は液体で最大の誘電率を持つことから、地球表層において周囲の岩石をはじめとする地殻構成物質などから成分を溶出させ、水圏に取り込み循環させる役割を担っている。ゆえに地球表層における物質の挙動や分布について考察する上で非常に重要であることから、かねてより多くの研究がなされてきた。元素の挙動や分布の違いは化学的性質に依存することから、周期表において同じ族に位置する元素や希土類元素は地球表層での振る舞いが似る傾向になることが知られている。しかし、ハロゲン元素は基本的な挙動は似ているものの、元素ごとに難溶性結晶の生成(鉱物化)や生物への親和性が異なっていることから環境中での挙動にも差異が生じる。特にヨウ素は、生物への親和性が大きく、また環境中の酸化-還元の違いで価数に変化しやすい元素であることからその他のハロゲン元素とは地球表層での分布が大きく異なっている。しかし、ハロゲン元素の地球化学的な研究はフッ素や塩素に関しては多くの報告がなされているもののヨウ素に関しては少ないのが現状である。そこで、ヨウ素に着目して地球表層の水圏に関する研究を行った。ヨウ素は化学的挙動の特異性以外にも長い半減期(1570 万年)をもつ放射性同位体である ^{129}I が存在している。この ^{129}I は安定同位体である ^{127}I との比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比)による年代の推定や環境中でのトレーサーとして利用することができるため、地球化学的に非常に有用な指標として期待されている。本研究では、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比についても活用していく。

地下流体中のハロゲン元素濃度と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比

北海道の地下流体中のハロゲン元素を分析した結果、塩素濃度が 0.3 から 963mM であり、臭素濃度は 6 から 2500 μM 、ヨウ素濃度は 0.02 から 650 μM と濃度範囲が広い結果であった。ハロゲン元素同士での関係性では塩素 - 臭素間には比較的相関性が見られ、Cl/Br 比は多くのものが海水と同程度の値であった。一方で、塩素 - ヨウ素間でも相関性は確認できるものの塩素 - 臭素程ではなかった。ハロゲン元素比(Br/Cl 比-I/Cl 比)では多くの試料が海底堆積物間隙水や海水と同様の値であることが確認された。これは地下流体の起源が海底堆積物間隙水や海水から影響を受けていることを示唆するものである。また、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定すると $0.05\sim 0.38\times 10^{-12}$ 程度の数値であった。特に 0.10×10^{-12} 以下の値を示す試料も複数確認された。日本において 0.01×10^{-12} より低い $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比はほとんど確認されておらず、その起源が非常に古いものであることが示唆される。また、この 0.10×10^{-12} より低い試料の採取地域が北海道において東経 $141^{\circ}\sim 142^{\circ}$ にほぼ直線上に分布していることが確認された。この $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が $0.05\sim 0.10\times 10^{-12}$ の試料の年代を推定すると 7500 万年から 6000 万年前に閉鎖系に閉じ込められたことが示唆される。この年代では、北海道は東側と

西側間にイザナギ - クラプレートが存在しており、このプレートの沈み込みによって北海道の東側と西側が衝突、現在の北海道の地形が形成されたと考えられている。そのため、この衝突の際にヨウ素に富んだ海底堆積物が地殻中に取り込まれ、それが北海道に産する地下流体(温泉水)に影響を与えている可能性が示唆された。

海洋のヨウ素の化学形態変化

有光層と呼ばれる海洋表層では IO_3^- から I^- への還元作用が起きていることが知られている。この原因に関しては、硝酸還元菌の活性などが関与していると考えられてきたが、まだ明確でない点も存在している。そのため、実際に天然で採取された海水試料を培養し、ヨウ素の化学形態変化について実験を行った。沼津で採取された海水を未濾過の状態太陽光の下で培養した結果、 IO_3^- の減少と I^- の増加が確認された。これは、実験室で実際に環境中のヨウ素の還元反応が再現できたことを示している。しかし、 IO_3^- から I^- への還元を促す要因の特定には至らなかった。そこで、条件を詳細に区分しさらに光源を太陽光から植物育成用 LED に変えて培養を行った。その結果、未濾過海水と抗生物質添加海水で IO_3^- の大幅な減少が確認された。このことから、 IO_3^- の減少には藻類の活性が影響を及ぼしていることが示唆された。一方で、 I^- の増加は確認できなかったことから、 IO_3^- から I^- への還元反応は同時に起きる反応ではない可能性が推測された。この IO_3^- が減少しても I^- が増加しない傾向はお台場採取海水、沼津採取海水ともに確認された。また、この傾向は沼津採取海水の培養温度を上昇させても変化は見られなかった。そこで、 I^- が増加しない原因として光源に着目した。光源を LED のものと太陽光のもので未濾過海水及び濾過海水を培養しその結果を比較した。その結果、濾過海水では太陽光・LED とともに大きな変化は見られなかったが、未濾過海水では LED・太陽光光源ともに IO_3^- の大幅な減少が確認された一方で、 I^- の増加は太陽光光源のみであった。これは、 I^- の増加には太陽光の波長が必要であることを示している。この他にも I^- の増加を促す要因がある可能性があるため、太陽光の下で LED 光源と同様に詳細に区分した海水を培養した。その結果、 IO_3^- は未濾過海水及び抗生物質添加海水で大幅に減少した。しかし、 I^- の増加は未濾過海水でしか確認できなかった。これは、抗生物質によって細菌が不活性になってしまったために現れた差異であると考えられるため I^- の増加には細菌の活性が必要であることが考えられる。これらの結果をまとめると、 IO_3^- から I^- への変化は藻類と細菌による二段階反応であり、化学形態変化には太陽光に含まれる複数の波長の光が必要であることが示唆された。

本研究では地球表層の水圏の中でも、最大の水圏である「海洋」と、特異な性質を持つことが多い「地下流体(温泉水)」に着目し、地球化学的研究を行った。地下流体に関する研究では、非常に低い $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を持つ試料を測定し、その起源が 7500 万年から 6000 万年前のプレートテクトニクスの影響による可能性が示唆された。地質年代的には、この年代は白亜紀末期にあたり、これ以降の地質年代では日本周辺だけでも日本海形成といった重

要な地殻作用が起きている。そのため、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比による年代測定は非常に重要な指標となりえるといえる。また、ヨウ素の化学形態変化は、これまで考えられてきたように硝酸還元菌といった単一な微生物による還元反応ではなく、複数の微生物が関与し、特定の条件で起きる反応であることが推測された。このことから、ヨウ素の化学形態変化の様子を観察することで、微生物の活性などの情報を得ることができる。また、このヨウ素の化学形態変化の反応は古海洋でも起きていたと考えられる。ヨウ素は化学形態によって炭酸塩への取り込まれやすさが変化するため、炭酸塩中のヨウ素を調べることで古海洋の環境(酸化還元状態の変化、微生物の活性等)を推測する手掛かりとしての利用が期待される。 ^{129}I は、先ほど挙げた年代測定以外にも、環境中に放出された人為起源の ^{129}I のトレーサー利用も研究されている。このことからヨウ素の地球化学的研究は水圏を中心に古環境や年代測定から現在の環境の微生物活性やトレーサー研究など幅広く応用できると考える。

5. 引用文献

- [1]基礎無機化学 原書第3版 中原勝儼訳 F.A.コットン、G.ウィルキンソン、P.L.ガウス共著 培風館 (2006)
- [2]元素の事典縮刷版 馬淵久雄編集 朝倉書店 (2011)
- [3]浅見真理、相沢貴子 (1999) 水中の臭素酸—毒性、生成及び制御 *Journal of Health Science*, 45, 344-355
- [4]Y. Muramatsu, U. Fehn, S. Yoshida (2001) Recycling of iodine in fore-arc areas: 192, 583-593
- [5]H. Tomaru, Z. Lu, U. Fehn, Y. Muramatsu (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
- [6]H. Tomaru, S. Ohsawa, K. Amita, Z. Lu and U. Fehn (2007) Influence of Subduction zone setting on the origin of forearc fluids: Halogen concentrations and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios in waters from Kyushu Japan. *Applied Geochem.* 22 676-691
- [7] Y. Muramatsu and K.H. Wedepohl (1998) The distribution of iodine in the earth's crust. *Chem. Geol.* 147, 201-216.
- [8] B. Brehler (1974) Chapter 53 Section A (Crystal Chemistry). Iodine, (K.H. Wedepohl, Ed.), *Handbook of Geochemistry II*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- [9]天知誠吾 (2008) ヨウ素と微生物の相互作用 —ヨウ素の揮発、濃縮、還元、酸化、吸着—, *食と緑の科学*, 62, 9-19
- [10] 一般社団法人全国地質調査業協会連合会 ホームページ
<http://www.zenchiren.or.jp/tikei/index.htm>
- [11]柏木祐 (2008) ハロゲン元素及び ^{129}I システムを用いた群馬県草津白根火山熱水系における火山性成分の起源の推定 学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻 修士論文
- [12]G. T. Snyder, U. Fehn and F. Goff (2002) Iodine isotope ratios and halide concentrations in fluids of the Satsuma-Iwojima volcano, Japan. *Earth Planets Space*, 54, 265–273
- [13]M. Zelenski and S. Bortnikova (2005) Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Eur. J. Mineral*, 17, 107-118
- [14]S. Hurwitz, R. H. Mariner, U. Fehn, G. T. Snyder (2005) Systematics of halogen elements and their radioisotopes in thermal springs of the Cascade Range, Central Oregon, Western USA. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 700–714
- [15]中村謙太郎,高井研 (2009) 海底熱水系の物理・化学的多様性と化学合成微生物生態系の存在様式 *地学雑誌* 118, 1083-1130
- [16]北海道の活火山 勝井義雄、岡田弘、中川光弘著 北海道新聞社 (2007)
- [17]M. E. Berndt and W. E. Seyfried Jr. (1997) Calibration of Br/Cl fractionation during subcritical phase separation of seawater: Possible halite at 9 to 10° N East Pacific Rise. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 61, 2849-2854

[18]A. Liebscher, V. Luders, W. Heinrich and G. Schettler (2006) Br/Cl signature of hydrothermal fluids: liquid–vapour fractionation of bromine revisited. *Geofluids*, 6, 113-121

[19]地球化学講座 1 地球化学概説 日本地球化学会監修 松久幸敬、赤木右共著 培風館 (2005)

[20]海と湖の化学 微量元素で探る 藤永太一郎監修 宗林由樹、一色健司編 京都大学学術出版会 (2005)

[21]海洋学 原著第 4 版 ポール.R.ピネ著 東京大学大気海洋研究所監訳 東海大学出版 (2012)

[22]P. Swain (2003) What's special about bromine? *School Science Review*, 85, 75-83

[23]村松康行 (2005) ヨウ素を通してみた地球・生物・環境 *Isotope News* 2-7

[24] P. G. Brewer and E. T. Peltzer (2009) Limits to Marine Life. *Science*, 324, 347-348

[25] Aquatic chemistry: interfacial and interspecies processes. p.135 G.W. Luther *et al.*, American Chemical Society (1995)

[26] S. Tsunogai and T. Sase (1969) Formation of iodide-iodine in the ocean. *Deep-Sea Research*, 16, 489-496

[27]ヨウ素の化学と最新応用技術 横山正孝監修 シーエムシー出版 (2011)

[28]H. Noguchi and M. Murata (1988) Physicochemical speciation of airborne ^{131}I in Japan from Chernobyl. *Journal of Environmental Radioactivity*, 7, 1, 65-74.

[29]UNSCEAR Reports (1988) Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. United Nations, New York.

[30] Y. Miyake, H. Matsuzaki, T. Fujiwara, T. Saito, T. Yamagata, M. Honda, Y. Muramatsu (2012) Isotopic ratio of radioactive iodine ($^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$) released from Fukushima Daiichi NPP accident, *Geochemical Journal*, 46, 327-333

[31] UNSCEAR Reports (2008) Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. Vol. II Annex D United Nations, New York.

[32]J. Moran, U. Fehn, R. T. D. Teng (1998) Variation in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component, *Chemical Geology*, 152, 193-203

[33]H. Tomaru, U. Fehn, Z. Lu, R. Takeuchi, F. Inagaki, H. Imachi, R. Kotani, R. Matsumoto, K. Aoike (2009) Dating of Dissolved Iodine in Pore Waters from the Gas Hydrate Occurrence Offshore Shimokita Peninsula, Japan: ^{129}I Results from the D/V Chikyu Shakedown Cruise, *Resource Geology*, 59, 359–373

[34]安齋博哉 (2010) 日本海メタンハイドレート産出地域における間隙水中のハロゲン元素及び微量金属元素の深度分布 学習院大学大学院自然科学科化学専攻 修士論文

[35]U. Fehn, G. T. Snyder, R. Matsumoto, H. Tomaru (2003) Iodine dating of pore waters associated with gas hydrates in the Nankai area, Japan, *geology*, 31, 521-524

- [36]X. Hou, A. Aldahan, S. P. Nielsen, G. Possnert, H. Neis and J. Hedfors (2007) Speciation of ^{129}I and ^{127}I in Seawater and Implications for Sources and Transport Pathways in the North Sea, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5993-5999
- [37] X. Hou, A. Aldahan, S. P. Nielsen, and G. Possnert, (2009) Time Series of ^{129}I and ^{127}I Speciation in Precipitation from Denmark, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6522–6528
- [38]海洋地球化学 蒲生俊敬編・著 講談社 (2014)
- [39]G. W. Luther, T. Ferdelman, C. H. Culberson, J. Kostka, and J. Wu (1991) Iodine Chemistry in the Water Column of the Chesapeake Bay: Evidence for Organic Iodine Forms, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 32,267-279
- [40]Z. Lu, H. C. Jenkyns, R. E. M. Rickaby (2010) Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events, *Geology*, 38, 1107-1110
- [41]G. R. Loope, L. R. Kump, M. A. Arthur (2013) Shallow water redox conditions from the Permian–Triassic boundary microbialite: The rare earth element and iodine geochemistry of carbonates from Turkey and South China, *Chemical Geology*, 351, 195–208
- [42]S. Amachi (2008) Microbial Contribution to Global Iodine Cycling: Volatilization, Accumulation, Reduction, Oxidation, and Sorption of Iodine, *Microbes and Environments*, 23, 269-276
- [43]Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi and Y. Terada (2011) Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba, Japan, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 2086–2092
- [44]G. Radlinger and K. G.Heumann (2000) Transformation of Iodide in Natural and Wastewater Systems by Fixation on Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3932-3936
- [45]Y. Xiaoying (2000) Distribution Characteristics of Iodine in Humic Acid high Underground Water in Inner Mongolia and Their Relations to Iodine Defect Disease, *CHINESE JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE*, 21, 56-59
- [46]J. E. Lovelock (1975) Natural halocarbons in the air in the sea, *Nature*, 256, 193-194
- [47]Y. Muramatsu and S. Yoshida (1995) Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system. *Atmospheric Environment*, 29, 21-25
- [48]地球学入門 鹿園直建著 慶應義塾大学出版会 (2006)
- [49]地球化学講座 6 大気・水圏の地球化学 日本地球化学会監修 川村公孝・野崎義行共著 培風館 (2005)
- [50] 東京電力ホームページ 八丈島地熱発電所 <http://www.tepco.co.jp/hachijojima-gp/hachijo/index-j.html>
- [51]大沢信二、風早康平、安原正也 島原半島の温泉・鉱泉の流体地球化学 (2002) *温泉科学*, 52, 51-68
- [52]大沢信二 流体地球化学的にみた雲仙地溝の熱水と温泉の生成過程 (2006) *日本地熱学会誌*, 28, 361-371

- [53]H. Saibi and S.Ehara (2010) Temperature and chemical changes in the fluids of the Obama geothermal field (SW Japan) in response to field utilization. *Geothermics*, 39, 228-241
- [54]太田一也 (2006) 雲仙火山の温泉とその地学的背景 28, 337-346
- [55]温泉のはなし 白水晴雄著 技報堂出版 (1994)
- [56] Craig, H. (1963). The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Nuclear Geology on Geothermal Areas*, 17-53
- [57]日本の地形2 北海道 小疇尚、野上道男、小野有五、平川一臣編 東京大学出版 (2003)
- [58]日本の地質1 北海道地方 加藤誠、勝井義雄、北川芳男、松井愈編 共立出版 (1993)
- [59] Itoh, Y., Takano, O., Kusumoto, S., and Tamaki, M. (2014) Mechanism of long-standing Cenozoic basin formation in central Hokkaido: an integrated basin study on an oblique convergent margin. *Progress in Earth and Planetary Science*, 1, 1-14
- [60]松波武雄、藤本和徳、鈴木隆広 (2000) 北海道温泉井と”新規温泉地”について 北海道立地質研究所報告, 71, 13-25
- [61]松葉谷治、酒井均、上田晃、堤真、日下部実、佐々木昭 (1978) 北海道の温泉ならびに火山についての同位体化学的調査報告 岡山大学温泉研究所報告, 47, 55-67
- [62]鈴木崇 (2010) 化学トレーサーとしてのヨウ素 129 の可能性 月刊海洋, 42, 58-62
- [63]松崎浩之 (2007) 加速器質量分析の原理 真空, 50, 2007
- [64] D. Elmore, H.E. Gove, R. Ferraro, L.R. Kilius, H.W. Lee, K.H. Chang, R.P. Beukens, A.E. Litherland, C.J. Russo, K.H. Purser, M.T. Murrell and R.C. Finkel (1980) Determination of ¹²⁹I using tandem accelerator mass spectrometry. *Nature*, 286, 138-140
- [65]ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際 上本道久監修 オーム社 (2009)
- [66]分析化学II 原著6版 G. D. Christian 著 原口紘丞監訳 丸善株式会社 (2007)
- [67]イオンクロマトグラムトレーニングコース実用編テキスト 日本ダイオネクス株式会社 (2009)
- [68] Y. Muramatsu and S. Yoshida (1995) Determination of ¹²⁹I and ¹²⁷I in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 197, 149-159
- [69]A.Ueda, K. Nagao, T. Shibata and T. Suzuki (2010) Stable and noble gas isotopic study of thermal and groundwaters in northwestern Hokkaido, Japan and the occurrence of geopressured fluids, *Geochemical Journal*, 44, 545-560
- [70] 戸丸仁、南尚嗣、庄子仁、蛭田明宏、松本良、陸尊礼、U. Fehn、Y. K. Jin、A. Obzhirrov (2009) オホーツク海及び日本海に胚胎する表層型ガスハイドレート鉱床における間隙水のハロゲンと放射性ヨウ素 (¹²⁹I) の地球化学 地学雑誌, 118, 111-127
- [71] Sumino, H., Burgess, R., Mizukami, T., Wallis, S. R., Holland, G., & Ballentine, C. J. 2010. Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 294, 163-172

- [72] 産業技術総合研究所ホームページ 海と陸の地球化学図
<https://gbank.gsj.jp/geochemmap/index.htm>
- [73] 中田弘太郎、長谷川琢磨 (2010) 地下水年代測定評価技術の開発(その 10) –北海道幌延地域における $^4\text{He} \cdot ^{36}\text{Cl}$ 法適用の試み- 電力中央研究所報告, 1-21
- [74] G. Kimura (1994) The latest Cretaceous-Early Paleogene rapid growth of accretionary complex and exhumation of high pressure series metamorphic rocks in northwestern Pacific margin *Journal of Geophysical Research*, 99, 22147-22164
- [75] 天知誠吾 (2007) 海洋のヨウ素循環と微生物の役割 *化学と生物*, 45, 453-455
- [76] Zic, V., Truesdale, V. W., & Cukrov, N. (2008). The distribution of iodide and iodate in anchialine cave waters—Evidence for sustained localised oxidation of iodide to iodate in marine water. *Marine chemistry*, 112, 168-178.
- [77] 中山英一郎、宗林由樹 (1989) 三陸沖暖水塊におけるクロム、ヨウ素及びセレンの各化学種の分布について, *月刊海洋*, 21, 684-691
- [78] 天知誠吾 (2013) 微生物による無機ヨウ素化合物の酸化還元反応 *化学と生物*, 51, 286-293
- [79] 高橋賢臣 (2012) 放射性ヨウ素環境移行パラメータ調査, 平成 24 年度調査結果 水産物濃縮係数調査
- [80] 海のミネラル学-生物との関わりと利用- 大越健嗣編著 成山堂書店 (2007)
- [81] Conrad S.Chapman and Constant M.G. van den Berg (2005) Microbenthic Chamber with Microelectrode for In-Situ Determination of Fluxes of Dissolved S(- II),I,O₂,Mn,and Fe. *Environ.Sci.Technol.*39, 2769-2776
- [82] M.Lucia A.M. Campos (1997) New approach to evaluating dissolved iodine speciation in natural waters using cathodic stripping voltammetry and a storage study for preserving iodine species. *Marine Chemistry*, 57, 107-117
- [83] J.R.Herring and P.S.Liss (1973) A new method for the determination of iodine species in seawater. *Deep-Sea Research*, 21, 777-783
- [84] George T.F. Wong and Ling-Su Zhang (1992) Chemical removal of oxygen with sulfite for the polarographic or voltammetric determination of iodate or iodide in seawater. *Marine Chemistry*, 38, 109-116
- [85] Shimamoto, Y. S., Takahashi, Y., & Terada, Y. (2011) Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil- Water System in Chiba, Japan. *Environmental science & technology*, 45, 2086-2092
- [86] 山口紀子 (2006) XANES を用いた水田土壌中のヨウ素の非破壊形態分析とその溶脱機構 *農環研ニュース*, 72, 9-10
- [87] 蛍光 X 線分析の実際第 7 刷 中井泉編集 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会監修 朝倉書店 (2011)

- [88]ポストカラム誘導体化法による臭素酸の高感度測定法 2 平成 16 年施行新水道基準に準拠 ダイオネクス アプリケーション レポート
- [89]表層土壌におけるヨウ素存在形態の変動要因調査(物理・化学的要因) 平成 25 年度調査結果
- [90] Yang, H., Liu, W., Li, B., Zhang, H., Liu, X., & Chen, D. (2007) Speciation Analysis for Iodine in Groundwater Using High Performance Liquid Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (HPLC - ICP - MS). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 345-351
- [91] Zheng, J., Yamada, M., & Yoshida, S. (2011) Sensitive iodine speciation in seawater by multi-mode size-exclusion chromatography with sector-field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1790-1795
- [92] Otsuka S., Schwehr K. A., Kaplan, D. I., Roberts, K. A., Zhang, S., Xu, C. and Santschi, P. H. (2011) Factors controlling mobility of ^{127}I and ^{129}I species in an acidic groundwater plume at the Savannah River Site. *Science of the Total Environment*, 409, 3857-3865
- [93]G. T. F. Wong, A. U. Piumsomboon, W. M. Dunstan (2002) The transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton cultures. *Marine Ecology Progress Series*, 237, 27-39
- [94] KARL D., WIRSEN C., JANNASCH H., LIPPS J., RONAN T., DELACA T., and WILLIAMS, P. (1981) Influence of phytoplankton on iodine speciation in seawater. *Limnol. Oceanogr*, 26, 382-386
- [95]K. Sugawara and K. Terada (1967) Iodine Assimilation by a Marine *NAVICULA SP.* and the Production of Iodate Accompanied by the Growth of the Algae. *Information Bulletin on Planktology in Japan*, 14, 213-218
- [96]北里洋 (2003) 海洋無酸素環境の創成と生物の反応, *化石*, 74, 57-62
- [97]抗生物質の話 梅沢浜夫著 岩波書店 (1962)

6. 謝辞

まず、本博士論文をまとめるにあたって、最後まで適切な御指導と御教示をいただいた学習院大学理学部化学科村松康行教授には心から感謝申し上げます。

村松康行教授、大野剛助教、故垣内正久助教には公私にわたり熱心に御指導いただきました。

村松教授は、私が4年時の卒業研究後に一度研究室を離れたにもかかわらず、博士後期課程で再び暖かく研究室に迎えていただきました。感謝のしようもありません。私が4年生の時も、本来予定していた研究ではなく、私が希望した温泉水の研究をさせていただきました。温泉水の分析からこれらの起源が過去のプレートテクトニクスから影響を受けているという当初想像していない考察を得ることができました。さらに、博士課程後期から開始した海水の研究ではヨウ素の化学形態変化についてより詳細な研究を行うことができました。おかげで、私がかねてから興味があった「温泉(地下流体)」と「海洋」という水圏において新たな知見を得ることができ、本論文を作成することができました。また、研究だけでなく4年生のときから積極的に学会に参加させていただき、貴重な経験を積むことができました。ありがとうございました。

大野助教には、未熟であった私に、地球化学・分析化学の基礎や実験装置の操作法など研究者としての基本を学ばせていただきました。また、学会や報告会などの前には私の発表練習に付き合ってくださいました。時に鋭く、また時々予想しない方向からの質疑応答や大型実験装置の設置は、今後研究者として生きていくうえで非常に有意義な経験になったと思います。謹んで御礼申し上げます。

2010年の私の卒業直前に亡くなられた垣内助教には学部生、特に無機分析化学実験のときからお世話になりました。垣内助教の採点は非常に厳しく、化学科皆で悲鳴を上げながらレポートを書いていたことが昨日のここのようです。「岡部はしゃべらないけど、芯がある。」と、いつかおっしゃっていただき、初めて認められているような気がしました。もう、あの言葉の真意を聞くことができないのが残念でなりません。

温泉水の研究では、産業技術総合研究所の風早康平グループ長、高橋正明主任研究員に温泉水試料の提供や研究へのアドバイスなどで大変お世話になりました。また、東京大学総合研究博物館松崎浩之教授にはAMSによる $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定で大変お世話になりました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

海水の研究では、千葉大学園芸学部の天知誠吾准教授に培養条件など適切なアドバイスをいただきました。また、学習院大学沼津游泳場の藤原正男様には実験に使用した海水の採集をしていただきました。謹んで御礼申し上げます。

村松研究室に研究員として所属していた寺田さん、角田さんには研究のサポートをして

いただきました。ありがとうございます。

海洋研究開発機構に移られた遠山知亜紀博士には 4 年生のころから研究・学会等でお世話になりました。深く感謝申し上げます。

カリフォルニア州立大学 Jean Moran 准教授、明治大学 Glen Snyder 博士、ロチェスター大学の Udo Fehn 教授には研究や英語表現に関して適切なアドバイスをいただきました。御礼申し上げます。

最後に、大学生活・研究生生活を支えてくれた化学科同期や歴代の村松研究室メンバー、私のわがママを聞いてくれた家族や今は亡き二人の祖父、そしてすべての方々に謹んで御礼申し上げます。

2014 年 12 月 24 日
学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻
岡部宣章

7. 付録

7.1 北海道温泉水の基礎データ

本研究で測定した各北海道地下流体試料の採取地点の緯度経度、ハロゲン元素濃度、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比、深度のデータ

表 7-1 本研究で測定した北海道地下流体のデータ

	loction	No	lat	long	I (μM)	Br (μM)	Cl (mM)	$^{129}\text{I}/\text{I}$	error	Depth(m)
根室帯	温泉ホテル ベルサイユ	No.1	43.59	145.04	3.94	254	131			
	川北鐵の湯	No.2	43.66	145.02	18.9	384	264			980
	標津川温泉 ホテル川畑	No.3	43.66	145.13	1.57	67.5	45			
	尾岱沼温水プール	No.4	43.56	145.22	7.87	281	175			1000
	別海ふれあい温泉 郊楽苑	No.5	43.38	145.11	2.36	66.3	38			1240.5
	別海道の宿温泉 しまふくろう	No.6	43.38	144.86	3.94	318	209			1201
	トーヨーグランドホテル	No.7	43.56	144.99	3.15	48.8	32			1015
	ウイングインなかしべつ	No.8	43.57	145.01	4.72	164	104			1330.5
	中標津保養所温泉	No.9	43.57	144.98	2.36	47.5	31			1100
	ホテル清さと	No.10	43.85	144.60	1.57	151	103			
	ウトロ温泉 10号井	No.11	44.07	145.00	3.15	205	188			800.5
	ウトロ温泉 6号井	No.12	44.07	145.00	0.79	32.5	59			700
	ウトロ温泉 9号井	No.13	44.07	145.01	2.36	133	72			800
	ウトロ温泉 11号井	No.14	44.07	145.01	0.79	37.5	109			670

	ホテルグランディア知床斜里	No.15	43.91	144.66	21.3	166	61			
常呂帯	本別温泉グランドホテル	No.16	43.14	143.58	1.57	6.25	0.5			
	本別町 2 号井	No.17	43.12	143.58	1.57	7.5	4.2			
	本別町 1 号井	No.18	43.12	143.59	92.9	270	215			
	池田清美温泉	No.19	42.93	143.45	126	708	298	0.153	0.01	
	シオワッカ上流 50m 湧水	No.20	43.31	143.73	21.3	56.3	60		0	
	晩成温泉	No.21	42.54	143.48	121	521	229	0.726	0.24	
	幌加温泉 鹿の湯	No.22	43.47	143.12	0.39	13.1	20			
	屈足温泉	No.23	43.16	142.91	11.1	25.1	14		1504	
	岩間温泉	No.24	43.52	143.05	0.26	7.7	22			
	然別温泉 ホテル福原	No.25	43.27	143.10	2.31	24	26			
日高帯	五味温泉飲料炭酸水	No.26	44.25	142.64	0.34	22.8	3.8			
	五味温泉貯湯タンク	No.27	44.25	142.64	0.22	6.4	3.2			
	歌登温泉	No.28	44.78	142.51	0.02	1.41	0.6		1205	
空知—蝦夷帯	さるふつ温泉	No.29	45.33	142.18	0.04	0.49	0.3		1512	
	はまとんべつ温泉	No.30	45.13	142.36	22.9	67.3	52	0.384	0.02	1073
	ぽんぴら温泉	No.31	44.80	142.08	201	446	431	0.206	0.02	51
	天塩川温泉	No.32	44.66	142.25	17.9	30	34	1.105	0.42	0
	政和温泉	No.33	44.11	142.14	42.3	90.9	97	0.135	0.01	
	芦別温泉 No.1	No.34	44.25	142.64	0.45	2.18	1.3			

芦別温泉 No.2	No.35	44.25	142.64	66.1	79.5	13			
中川ポンピラ	No.36	44.80	142.08	243	613	488	0.075	0.01	51
夕張温泉	No.37	43.02	141.98	150	312	372	0.082	0.01	
富良野温泉紫彩の湯	No.38	43.32	142.35	21.5	45	31			
湯の沢温泉	No.39	43.05	142.39	61.7	194	132	0.099	0.01	
門別温泉とねっこの湯	No.40	42.50	142.00	5.54	44.8	18			
てしお温泉	No.42	44.87	141.74	546	1990	465	0.168	0.01	1807
港のゆ 1号井	No.43	45.41	141.68	349	1181	301			1500
港のゆ 2号井	No.44	45.41	141.68	21.3	76.3	14	0.093	0.01	200
稚内グランドホテル	No.45	45.40	141.69	339	1340	322	0.1	0	1200
稚内温泉動夢	No.46	45.42	141.64	191	795	236			1004
豊富温泉R-4	No.47	45.08	141.84	94.5	203	164	0.155	0.01	960-1200
豊富温泉R-10	No.48	45.07	141.84	107	247	159	0.17	0.01	960-1200
豊富 R-1A号井	No.49	45.07	141.84	92.1	221	164			960-1200
豊富 R-10号井	No.50	45.07	141.85	106	349	169			960-1200
豊富 R-11号井	No.51	45.07	141.84	68.5	159	108			960-1200
天塩夕映	No.52	44.87	141.74	654	2498	492	0.122	0.01	1807
富士見	No.53	44.71	141.79	15.7	61.3	14			
しょさんべつ温泉	No.54	44.56	141.78	100	391	226	0.128	0.02	1501
敏音知温泉	No.55	44.83	142.17	1.01	6.3	3.1			

	遠別旭 E-7 号井	No.56	44.66	141.85	192	329	284			350
	遠別旭	No.57	44.66	141.85	201	343	114	0.051	0.01	256-469
	幌延泥火山	No.58	45.03	141.95	91	195	158	0.492	0.02	0
	とままえ夕陽ヶ丘温泉	No.59	44.31	141.65	168	436	445	0.094	0.01	1400
	はぼろ温泉	No.60	44.37	141.71	140	287	278	0.064	0.01	1043
礼文—樺戸 帯	浜益温泉	No.61	43.59	141.42	0.45	22.1	11			
	北村温泉	No.62	43.26	141.70	172	651	479	0.123	0.02	
	月形温泉	No.63	43.34	141.68	37.9	13.3	109	0.198	0.01	
	浦臼温泉	No.64	43.45	141.84	207	829	963	0.068	0.01	
	えべおつ温泉	No.65	43.63	141.94	1.79	30.5	32			
	妹背牛温泉 2 号井	No.66	43.70	141.96	9.88	67.8	36			40-50
	神居岩温泉(NaCl 泉)	No.67	43.94	141.68	52.1	541	379	0.152	0.01	0
	北竜温泉	No.68	43.75	141.88	32.3	230	114	0.235	0.01	1200
	秩父別温泉	No.69	43.76	141.96	6.7	29.7	14			1303
	苫小牧アルテン・ゆのみの湯	No.70	42.62	141.45	1.95	795	530			
	太美温泉	No.71	43.19	141.44	0.6	27.3	13			
	ながぬま温泉	No.72	43.00	141.71	66.9	429	324	0.129	0.01	
	利尻ふれあい温泉	No.73	45.18	141.13	7.87	128	92			
	南幌温泉 No.1	No.74	43.07	141.60	45.7	426	251	0.24	0.02	
南幌温泉 No.2	No.75	43.07	141.60	9.29	420	285				

	いわみざわ温泉	No.76	43.17	141.76	55.3	258	98	0.134	0
	江別温泉	No.77	43.11	141.56	2.34	185	91		
	石狩温泉	No.78	43.24	141.35	144	803	366	0.203	0.02
	しんしのつ温泉	No.79	43.21	141.64	117	702	459	0.146	0.01
	鶴の湯温泉 2号井	No.80	42.75	141.80	12.6	53.6	19		
	恵庭温泉 ほのか(塩泉)	No.81	42.88	141.61	16.7	493	246		1602
	里塚温泉ゆとりの湯	No.82	42.97	141.46	0.47	36	17		1500
渡島帯	小樽幸和温泉	No.83	43.19	141.02	0.75	410	301		
	川下公園温泉	No.84	43.06	141.44	4.41	929	538		
	すすきの温泉	No.85	43.05	141.35	121	471	330	0.146	0.01
	ふるぴら温泉	No.86	43.28	140.64	3.22	255	147		1300
	岬の湯しゃこたん	No.87	43.34	140.46	3.56	302	163		1000
	神恵内温泉	No.88	43.16	140.45	8.75	976	653		1200
	いわない温泉 7号	No.89	42.95	140.51	0.92	198	93		800-810
	ニセコひらふ温泉ゆころ	No.90	42.86	140.71	4.27	92.6	32		

7.2 HPLC-ICP-MS によるヨウ素の化学形態別分析のクロマトグラム

以下に培養した HPLC-ICP-MS の実際のクロマトグラムを示す。尚、本データは本論文においての経日変化の最終測定での結果である。

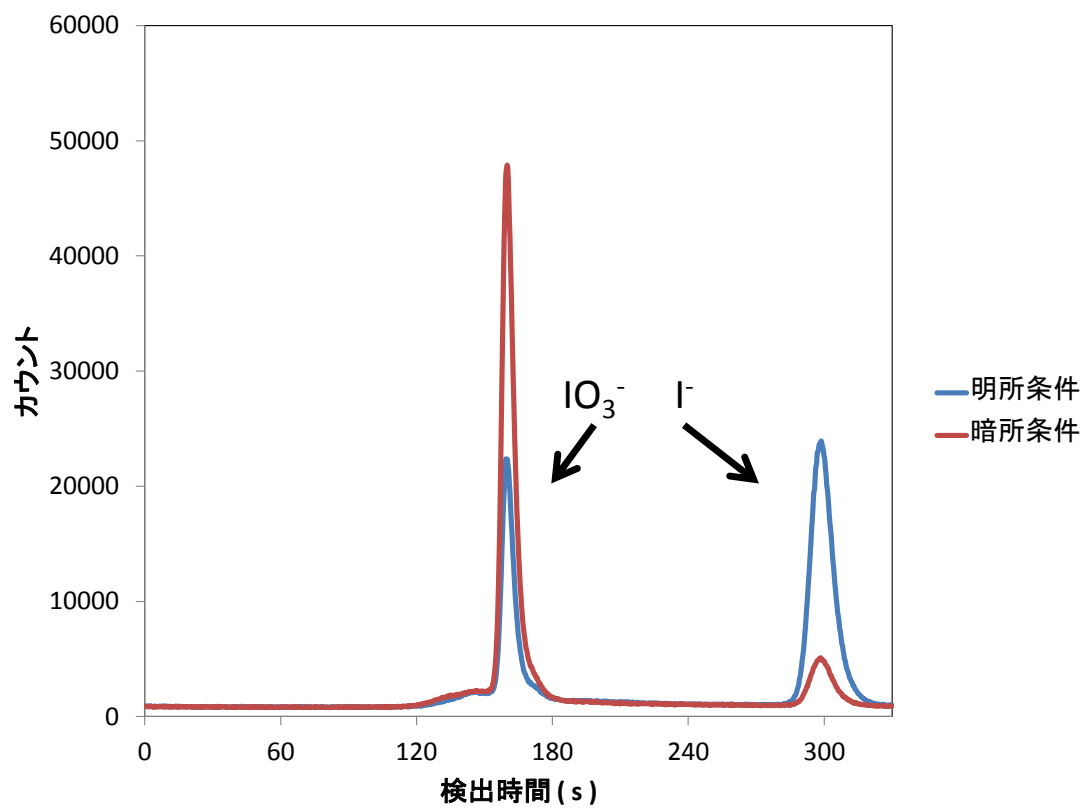


図 7-1 沼津・太陽光(図 3-8)でのクロマトグラム

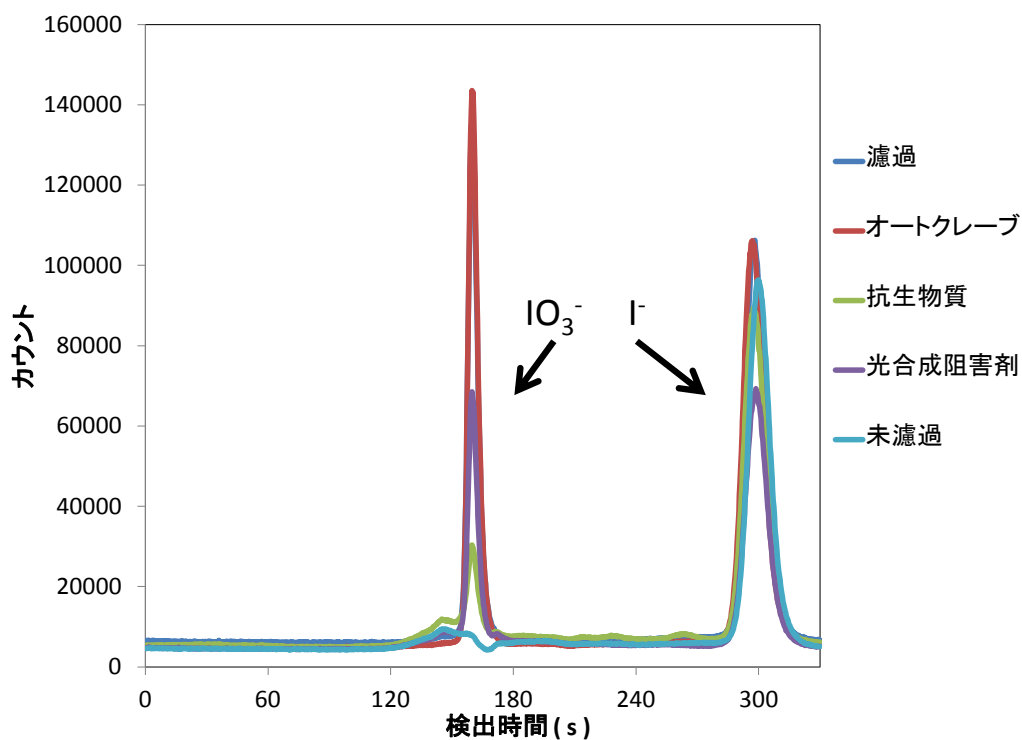


図 7-2 お台場・明所条件(図 3-9)でのクロマトグラム

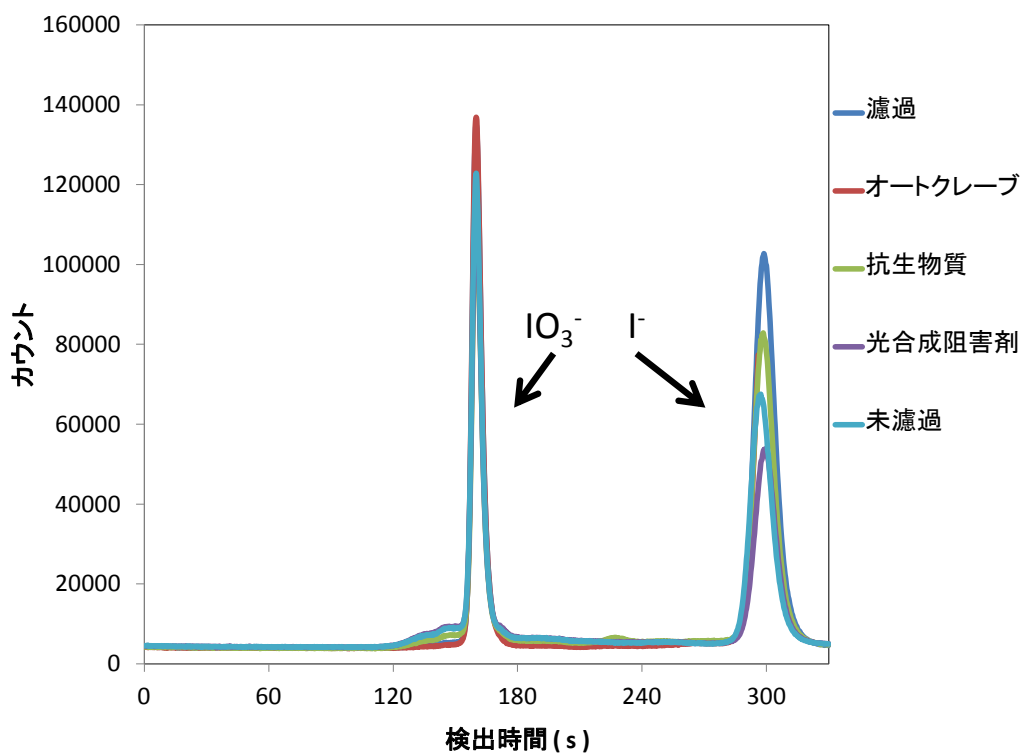


図 7-3 お台場・暗所条件(図 3-10)でのクロマトグラム

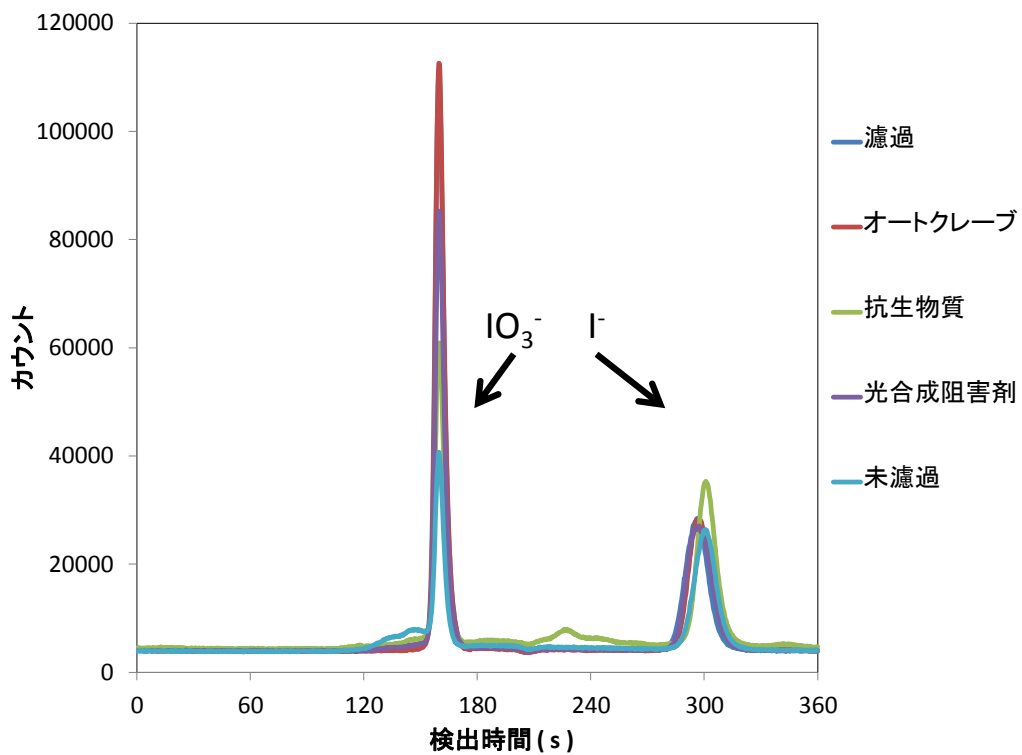


図 7-4 沼津・明所条件(図 3-13)でのクロマトグラム

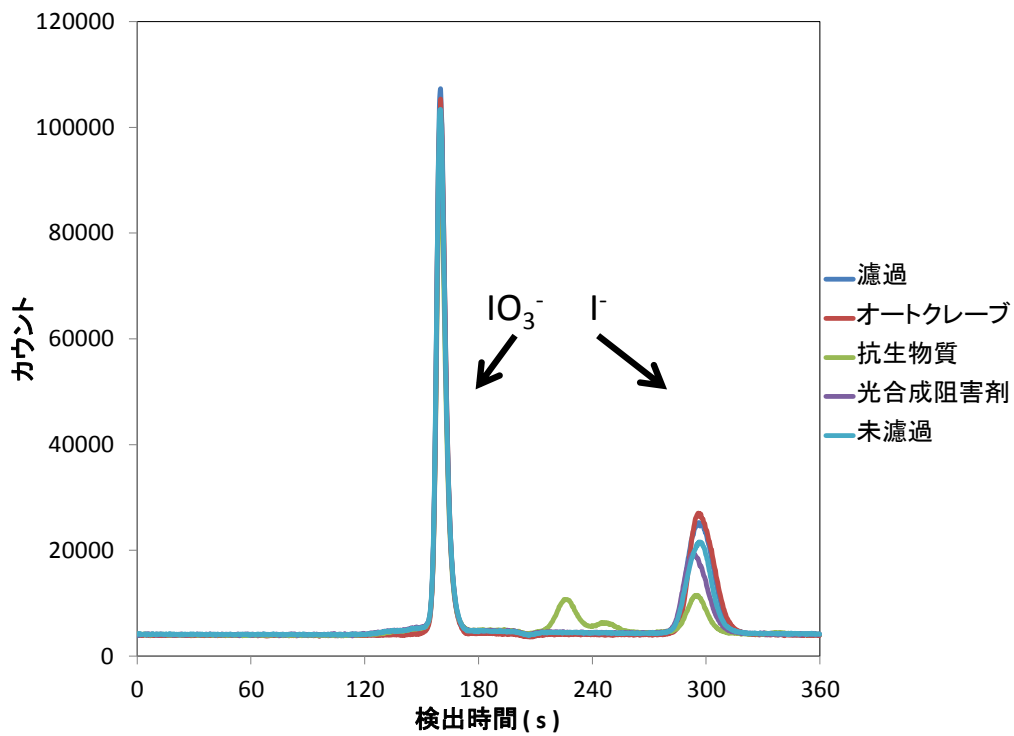


図 7-5 沼津・暗所条件(図 3-14)でのクロマトグラム

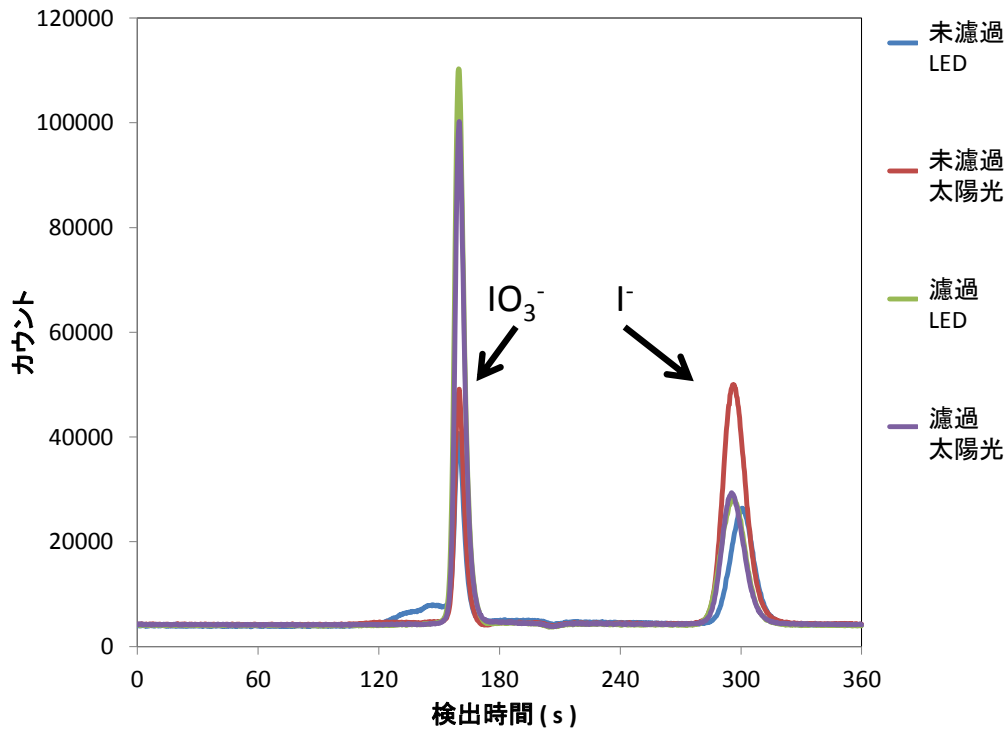


図 7-7 沼津海水における LED と太陽光の比較(図 3-17)でのクロマトグラム

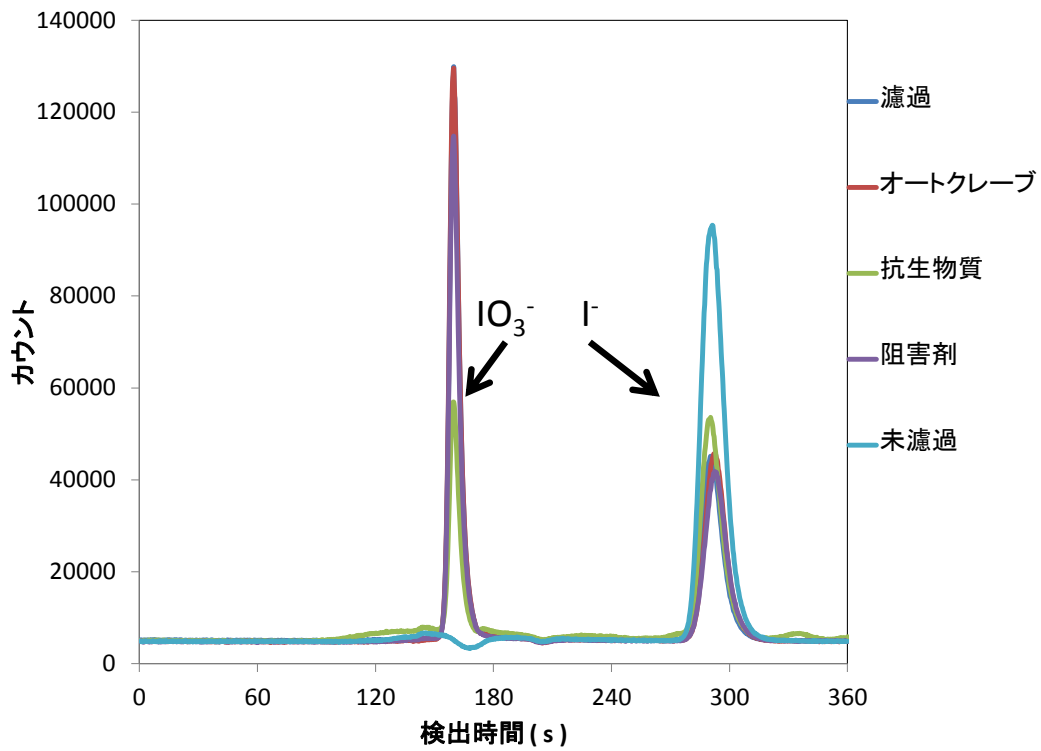


図 7-8 沼津・太陽光条件(図 3-19)でのクロマトグラム

7.3 北海道地下流体と日本のその他の地域の地下流体との $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の比較

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ について本研究で測定した北海道地下流体と過去の研究で報告されている日本のその他の地域の地下流体での比較を行う。

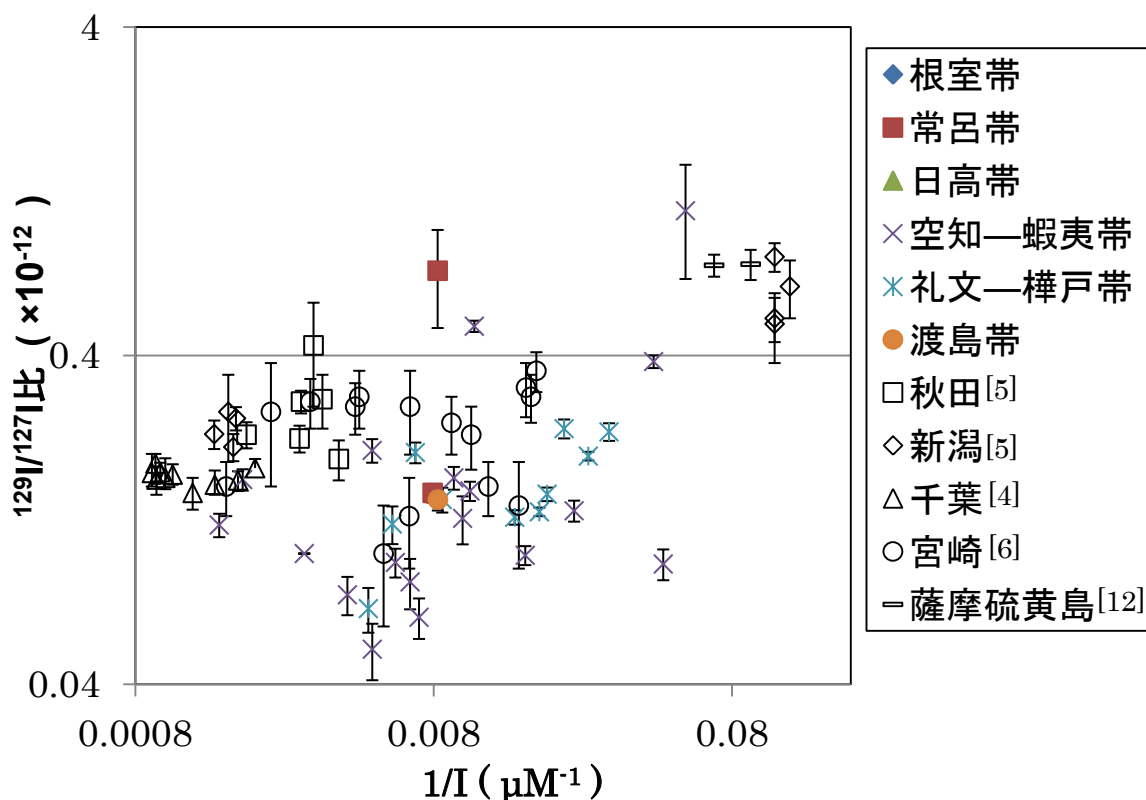


図 7-9 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比とヨウ素濃度の逆数の関係性

図 7-9 からわかるように千葉や秋田、新潟で採取された試料は本研究で測定した北海道の試料に比べヨウ素濃度が大きく、また $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比も高い傾向があることが確認される。これら秋田や新潟の試料は石油や天然ガスを伴って産出しており [5]、ヨウ素が生物濃縮した後に死滅・分解されて流体中にヨウ素が移動したと考えられる。同様に千葉のかん水でもメタンが含まれていることが確認されており [4]、海洋生物の死骸が堆積することで形成されたと考えられる海底堆積物がプレートテクトニクスの影響で千葉の深部に沈み込んだ際に地下流体とともにヨウ素が上昇してきていると考えられている [4]。ただし、一部の新潟の試料ではヨウ素濃度が小さいものも確認されている。これらのグループは石油や天然ガスといった炭化水素成分を含有しない試料であった [5]。

一方で、薩摩硫黄島の試料は、北海道の試料に比べ $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が高く、ヨウ素濃度も小さい傾向にあった。薩摩硫黄島では定常値 (1.5×10^{-12}) を超える $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比も報告されており、天水等によって人為起源の ^{129}I の混入している可能性が指摘されている試料も存在する [12]。

宮崎の試料は、ヨウ素濃度と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比において明確な相関性は見られなかったが、 0.10×10^{-12} といった比較的 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比が低い試料も報告されている[6]。

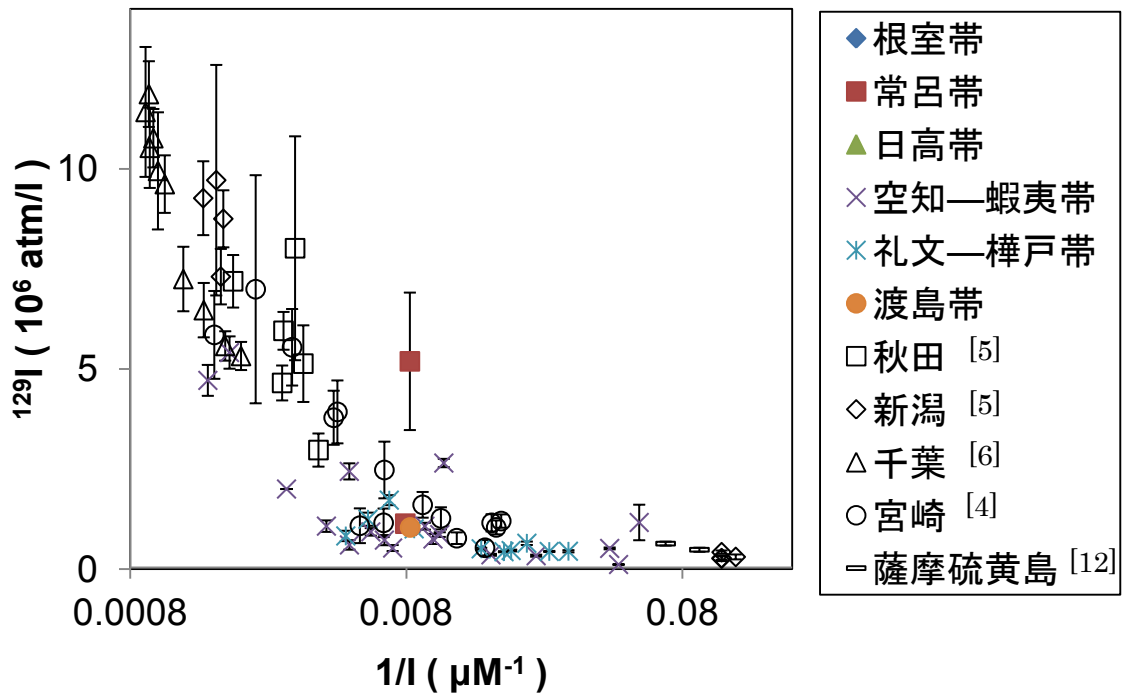


図 7-10 ^{129}I とヨウ素濃度の逆数の関係性

図 7-10 に ^{129}I 濃度と ^{127}I 濃度の関係性を示した。 ^{129}I 濃度は参考文献の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比及び ^{127}I 濃度より北海道試料と同様に算出した。この図からも千葉や新潟・秋田で $^{129}\text{I} \cdot ^{127}\text{I}$ とともに本研究で測定した北海道地下流体試料よりも高い試料が確認された。一方で薩摩硫黄島では ^{129}I は同程度の濃度であるものの ^{127}I は低い傾向にあった。宮崎の試料は北海道の試料と同程度の試料も存在するが、 $^{129}\text{I} \cdot ^{127}\text{I}$ とともに非常に広範囲の濃度であることが確認された。

全体的な傾向としては ^{129}I と ^{127}I との間に相関性が見られる(^{129}I と ^{127}I の逆数との間に逆相関がみられる)。これは環境中で ^{129}I と ^{127}I が同様の挙動を取っていることを示している。