九十九里ガス田付随水の研究
——主としてハロゲン類の分布について*——

Studies on the brine water of the Kujukuri gas field
——Especially on the distribution of halogens——

磯 村 泰 治 (Taiji Isomura)**

Abstract: The chemical analyses of seventy-eight samples of brine water in the Kujukuri gas field were carried out, and compared formationally and regionally.

At Mobara and Otaki districts, the ratios of I^-/Cl^- and Br^-/Cl^- are higher in the water of the lower Otadai and the Kiwada formations, than those of the over-lying Umegase, and the underlying Ohara, Namihana and Katsuura formations. Regionally these ratios of the waters of the Kiwada formation decrease in the direction to the North. This fact reveals the coincidence with the tendency of thinning out of the formation to the same direction.

If we assume that dI^- and dBr^- are the enriched portion of I^- and Br^- in the brine water after the deposition of sediments, the ratio of dI^-/dBr^- remains nearly constant as 1.5~1.9 in this field. This fact suggests that the sources of I^- and Br^- are derived from the same materials, which may be the algae having high concentrations of the iodine and the bromine.

The high values of I^-/Cl^- and Br^-/Cl^- in the water of the muddy "Kiwada" formation compared to those of the sandy ones ("Umegase", "Ohara", etc.) also show that there were enrichment of the organic matters to the Kiwada formation at the time of deposition.

1. 緒 言

房総半島九十九里浜沿岸地域は、多量の水溶性天然ガスを産出し、そのガス付随水中には著しいヨウ素の濃集がある事が知られており、ヨウ素を工業的に採取している。当地域のガス付随水に関する研究は、品田ら (1951)、品田 (1952)、石和田ら (1957) の報告並びに杉崎ら (1963) の論文がある。ここに、九十九里ガス田とは、主として九十九里浜沿岸地域およびその南方又は南西方向への延長部地域 (大多喜付近を含む) を指すものとする。筆者は同ガス田付随水の化学分析を行ったが、その中で今回は、主として塩素、ヨウ素、臭素に関する地域的变化と地層別変化とを求め、地質学的に、又地球化学的に若干の考察を加えた結果を報告する。

* 岩鉱学会昭和41年度総会において講演

** 東北大学理学部岩鉱教室

Fig.1 Gas fields along the Kujukuri coast. 1~9: Sampling location. The line through 1, 5, 12, 7, 8, 9, 10, 11 corresponds to the cross section of Fig.2.

2. 地 質

本地域に関する地質学的研究は多数あるが、本文においては地層区分は石和田ら (1962) に従い、ここでは層序 (第1表参照) を示すにとどめる。本地域には、鮮新世の上総層群から沖積層に至るまでの岩石が露出するが、坑井採収層の関係から、筆者が研究対象としたのは、上総層群中の勝浦層から梅ヶ瀬層までである。この範囲内では、黄和田層が最も泥岩質であり、同層より上位層および下位層ともに、同層を離れるに従って砂岩質になる傾向が見られる。又、同層群内の各層間の上下関係はすべて整合的とさ

れている。

層厚変化は各層ともに著しく、一般に九十九里浜南部地域に厚く、同北部地域で薄くなり、銚子に向って収れんする (Fig. 2)。Fig. 3 は樋口ら (1965) による黄和田層の層厚変化図である。すなわち、同層の層厚は、大多喜、匝吉、太東、一の宮、茂原など九十九里浜南部地域に最も厚く、500m 以上あり、同浜沿岸を北上するにつれて、東金、横芝で 300~400m、匝瑳で 200~300m、旭で 100~200m と順次うすくなっている。

第1表 九十九里ガス田地域の層序 石和田ら (1962) による

時代	層群	層名	岩相	層厚 (m)
洪積世 ・ 鮮新世	上 総 層 群	笠森層	泥質細砂岩層	250
		長南層	砂泥岩互層	140~180
		柿ノ木台層	細砂質泥岩層	100
		国本層	泥岩層, 砂泥岩互層	200~250
		梅ヶ瀬層	砂勝ち砂泥岩互層	300~350
		大田代層	泥勝ち砂泥岩互層	200~250
		黄和田層	泥岩層	600~800
		大原層	砂勝ち砂泥岩互層	150±
		浪花層	砂泥岩互層	250±
		勝浦層	砂勝ち砂泥岩互層	(100~300)

(層厚は地表の露出によって概略を推定す)

Fig.2 Schematic cross section through the Kujukuri coast.

Fig.3 Isopach map of Kiwada formation(after Y. Higuchi and H. Saito, 1965)

3. 試 料

試料採取地点は、大多喜地区（上瀑）、茂原地区（八積、木崎、総寿、市ヶ谷、曾根）、国吉、太東、一の宮、東金（片貝）、横芝、匝瑳、旭である（Fig. 1）。採取坑井数は 78 坑井で、重点的に採取した茂原、大多喜両地区に関する坑井位置を Fig.4 および Fig.5 に示す。

4. 化 学 分 析

化学分析は Cl^- 、 I^- 、 Br^- に重点を置き、 Cl^- はモール法に従い、硝酸銀標準溶液による滴定から、試料水 1l 中のハロゲン全質量に当量な塩素の質量、すなわち塩素度として求め、 I^- は硫酸々性で亜硝酸ナトリウムを用いて酸化し、 I_2 にして四塩化炭素で抽出後、比色した。又 Br^- は太素ら（1959）の方法を多少改良し、磷酸カリウム飽和溶液を緩衝液に

第 2 表 化 学 分 析 値 (単位は mg/l)

番号	地名	グループ名	坑井名	採取深度(m)	採取層	採取年月日	水温℃	pH	HCO ₃ ⁻	F _{ree} CO ₂	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	I ⁻	I ⁻ /Cl ⁻ ×10 ³	Br ⁻	Br ⁻ /Cl ⁻ ×10 ³	I ⁻ /Br ⁻	dBr ⁻	dI ⁻ /dBr ⁻	Ca ²⁺	Ca ²⁺ /Cl ⁻ ×10 ²	Mg ²⁺	Mg ²⁺ /Cl ⁻ ×10 ²	NH ₄ ⁺
1	茂原地区	M-1	合資,	202	295～452	U中～U下	1965, 5, 13	19.2	8.2	664	—	17,830	106.3	5.96	111.3	6.24	0.955	50.3	2.11	200	1.12	511	2.87	270
2			" ,	538	251～501	"	5, 17	19.2	7.8	783	8.9	17,090	100.5	5.88	120.9	7.07	0.831	62.5	1.68	196	1.15	477	2.79	256
3			関発,	A- 8	316～532	"	6, 2	21.0	7.8	894	11.8	15,750	94.1	5.97	120.3	7.63	0.782	66.4	1.41	176	1.12	426	2.70	262
4			" ,	B- 8	311～499	"	6, 2	20.1	8.2	1,236	—	9,830	56.2	5.72	71.9	7.31	0.782	38.3	1.47	66	0.67	172	1.75	141
5			" ,	D-16	194～391	"	6, 1	19.3	8.1	956	—	12,710	67.8	5.33	91.4	7.19	0.742	47.9	1.42	97	0.76	303	2.38	174
6		M-2	合資,	907	252～604	U中～O上	1965, 5, 15	20.8	7.9	817	8.3	17,820	109.2	6.13	120.4	6.75	0.907	59.4	1.84	204	1.14	483	2.71	304
7			" ,	908	240～605	"	5, 14	19.8	7.8	789	7.1	18,110	111.2	6.14	139.9	7.73	0.795	78.0	1.43	218	1.20	501	2.77	278
8			" ,	909	195～604	"	5, 14	19.3	7.9	850	6.5	17,910	113.4	6.33	125.5	7.01	0.903	64.2	1.77	207	1.16	504	2.81	232
9			" ,	910	234～509	"	5, 17	18.6	8.2	842	—	13,160	71.6	5.44	86.4	6.56	0.829	41.4	1.73	126	0.98	386	2.93	191
10			" ,	702	249～503	"	5, 17	17.9	7.9	874	7.7	12,410	67.4	5.43	86.0	6.93	0.784	43.6	1.55	100	0.81	311	2.50	188
11			" ,	912	233～656	"	5, 17	21.7	7.9	915	5.3	18,610	122.6	6.58	139.0	7.47	0.882	75.4	1.63	220	1.18	507	2.72	307
12			" ,	913	226～604	"	5, 17	20.4	7.8	855	11.8	18,350	117.2	6.39	109.1	5.94	1.075	46.3	2.53	212	1.16	524	2.86	288
13			" ,	914	241～512	"	5, 17	20.3	7.8	822	7.7	17,800	108.2	6.08	125.8	7.07	0.861	64.9	1.67	213	1.20	501	2.81	218
14			" ,	905	278～495	"	5, 17	20.3	7.9	776	11.2	17,110	99.6	5.82	115.9	6.77	0.859	57.3	1.74	193	1.13	476	2.78	250
15			" ,	709	245～500	"	5, 18	17.0	7.9	927	7.7	13,550	73.2	5.41	92.7	6.84	0.790	46.4	1.58	120	0.88	353	2.60	200
16			" ,	735	248～510	"	5, 18	18.6	7.8	981	5.8	14,630	81.6	5.58	97.9	6.69	0.833	47.9	1.70	135	0.92	385	2.63	241
17			" ,	M- 3	217～471	"	5, 28	17.5	7.9	786	8.9	16,190	92.2	5.20	115.8	7.15	0.796	60.4	1.53	174	1.07	473	2.92	243
18			" ,	M- 2	208～469	"	5, 28	16.3	7.8	817	9.4	15,100	83.5	5.53	112.5	7.45	0.743	60.8	1.37	155	1.03	413	2.74	213
19			関発,	F- 2	216～540	"	6, 1	20.9	8.0	964	7.7	17,170	96.7	5.63	130.2	7.58	0.743	71.5	1.35	174	1.01	450	2.62	278
20			" ,	F-13	255～540	"	6, 1	20.0	8.0	938	9.4	18,490	104.0	5.62	119.7	6.47	0.869	56.5	1.84	183	0.99	519	2.81	289
21	区	M-3	合資,	903	325～657	U下～O下	1965, 5, 17	20.7	7.8	817	6.5	18,740	117.3	6.26	133.7	7.13	0.877	69.6	1.69	224	1.19	510	2.76	292
22			" ,	K- 2	208～469	"	5, 28	18.6	7.8	871	7.7	17,770	111.8	6.29	125.2	7.05	0.893	64.4	1.74	196	1.10	483	2.72	234
23			" ,	K- 6	195～456	"	5, 28	15.7	7.9	814	6.5	17,240	106.0	6.14	122.0	7.08	0.869	63.1	1.68	185	1.07	463	2.71	269
24			" ,	T- 2	236～453	"	5, 26	18.2	8.0	1,173	8.9	14,230	87.0	6.11	99.1	6.97	0.878	50.4	1.73	128	0.91	363	2.55	239
25			" ,	T- 5	249～420	"	5, 26	18.5	7.9	889	8.3	18,200	116.9	6.42	136.3	7.48	0.858	74.0	1.58	194	1.05	479	2.63	310
26			" ,	T- 6	249～491	"	5, 26	19.1	7.9	935	9.4	18,170	115.9	6.38	136.6	7.51	0.848	74.5	1.56	190	1.05	510	2.80	312
27			関発,	A-26	579～800	"	6, 2	23.4	7.9	866	9.4	19,020	129.1	6.79	156.3	8.22	0.826	91.3	1.41	257	1.35	504	2.65	242
28	M-4	合資,	919	660～1000	Kw上	1965, 5, 15	22.3	7.9	1,043	8.3	18,590	125.9	6.77	134.7	7.25	0.934	70.9	1.78	205	1.10	484	2.60	310	
29		" ,	920	703～1000	Kw上	5, 17	27.5	7.7	1,280	13.0	19,340	136.5	7.06	140.9	7.29	0.968	74.4	1.83	199	1.03	482	2.49	334	
30		" ,	T- 1	211～550	U下～Kw上	5, 26	19.6	7.9	1,241	10.0	14,540	98.6	6.78	96.9	6.67	1.017	47.2	2.09	138	0.96	375	2.58	233	
31		" ,	T- 4	312～548	O上～Kw上	5, 26	20.6	7.9	1,086	8.9	19,100	129.8	6.80	135.4	7.09	0.959	70.1	1.85	191	1.00	548	2.87	297	
32		" ,	T- 8	493～908	Kw上～Kw下	5, 26	24.7	7.8	1,226	10.0	19,330	142.6	7.37	156.0	8.07	0.914	89.9	1.59	200	1.04	510	2.64	278	
33		関発,	O- 9	610～700	O下～Kw	6, 1	23.3	7.8	1,366	11.2	19,230	128.8	6.70	151.5	7.88	0.850	85.7	1.50	188	0.98	520	2.70	286	
34	大 多	O-1	合資,	801	221～490	O下～Kw上	1965, 6, 29	21.6	7.8	1,137	33.3	11,350	87.3	7.69	97.8	8.61	0.892	58.9	1.48	103	0.91	227	2.00	126
35			" ,	253	231～497	"	6, 29	20.4	8.0	927	19.1	13,820	106.6	7.71	124.5	9.01	0.856	77.3	1.38	137	0.99	284	2.05	174
36			" ,	251	216～497	"	6, 29	19.9	8.1	868	9.1	10,940	79.7	7.29	95.3	8.71	0.836	57.9	1.38	140	1.28	197	1.80	126
37			" ,	425	105～503	"	6, 29	19.0	8.1	922	14.9	11,510	86.4	7.50	102.7	8.92	0.841	63.3	1.37	108	0.94	215	1.87	124
38			" ,	406	165～463	"	6, 29	19.3	8.1	847	8.3	12,600	98.6	7.83	115.6	9.17	0.853	72.5	1.36	119	0.95	249	1.98	140
39			" ,	338	130～497	"	6, 30	19.6	7.6	1,048	35.6	15,810	126.8	8.02	117.1	7.40	1.082	63.0	2.01	127	0.80	400	2.53	247
40			" ,	120	160～491	"	6, 30	19.8	7.6	1,103	24.6	11,220	87.7	7.82	102.0	9.09	0.860	63.6

Fig.4 Well location of the Mobara gas field.

Fig.5 Well location of the Otaki gas field.

用い、次亜塩素酸ナトリウム溶液で酸化して、煮沸、冷却後、ギ酸ナトリウムにより過剰の次亜塩素酸根を分解し、再び煮沸、冷却し、強酸性下でヨウ化カリウムを加えて、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定した。本法は、ヨウ素と臭素の含量が求まるので、ヨウ素の値を補正して臭素量を求める。

その他、水温は $1/10^{\circ}\text{C}$ 目盛付水銀温度計で、 HCO_3^- は硫酸によるメチルオレンヂアルカリ度として、 FreeCO_2 は炭酸ナトリウム液液によるフェノールフタレイン酸度として、 CO_3^{2-} は硫酸によるフェノールフタレインアルカリ度として測定した。又 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は E. D. T. A. 滴定により、 NH_4^+ は JIS により比色で定量した。分析結果を第 2 表に示す。

5. 結果の検討

本付随水の成分中では、 Cl^- が他の成分よりはるかに多量に存在し、化学的にも比較安定であり、杉崎ら (1963) によれば、吸着、溶出等の影響も少ないと考えられるので、 Cl^- を基準にとり、これと他の成分との比較を行ってみた。すなわち、これらの成分比を地層別に、又地域的に比較対照する事を心掛けた。しかしながら、実際の採取坑井は、その大部分が多層仕上げとなっており、確然と層別の水質を比較することはほとんど不可能である。しかし、採取井の多い大多喜地区や茂原地区では、多少の誤差を含まれども、その主要な採取層を中心に坑井をグループに分ければ、地層による水質の変化を大体推察することができる。これを両地区における水質の地層別変化と名づける。すなわち、茂原地区では、梅ヶ瀬層中部から同層下部にかけて採水するグループ（これを M-1 グループ

第3表 地層別および地域別

地 名	グループ名	Cl^-	I^-	$\text{I}^-/\text{Cl}^- \times 10^3$	Br^-	$\text{Br}^-/\text{Cl}^- \times 10^3$	I^-/Br^-
茂 原 地 区	M-1	14,640	85.5	5.77	103.2	7.09	0.82
	M-2	16,430	96.8	5.82	114.4	6.96	0.85
	M-3	17,620	112.0	6.34	129.9	7.35	0.86
	M-4	18,360	127.0	6.91	135.9	7.38	0.94
大多喜地区	O-1	13,330	103.5	7.75	117.5	8.83	0.88
	O-2	16,440	116.2	7.08	135.8	8.27	0.86
	O-3	17,330	112.1	6.45	126.2	7.21	0.90
	O-4	19,540	119.3	6.11	147.7	7.56	0.81
国 吉		17,460	134.3	7.69	131.7	7.66	1.02
太 東		17,460	109.7	6.29	134.0	7.68	0.83
一 の 宮		16,790	104.3	6.21	125.7	7.50	0.83
東 金		19,180	101.5	5.29	123.3	6.42	0.82
横 芝		19,410	84.5	4.36	122.7	6.33	0.69
匝 瑳		18,370	74.3	4.04	112.1	6.09	0.66
旭		17,100	53.3	3.12	80.3	4.69	0.66

註) 地域的变化の比較の際に、茂原地区では M-4 を、

とする), 梅ヶ瀬層中部から大田代層上部にかけてのグループ (M-2 グループ), 梅ヶ瀬層下部から大田代層下部にかけてのグループ (M-3 グループ), および黄和田層のみのグループ (M-4 グループ) の 4 グループに分け, 大多喜地区では, 大田代層下部から黄和田層上部にかけてのグループ (O-1 グループ), 黄和田層のみのグループ (O-2 グループ), 黄和田層から大原層にかけてのグループ (O-3 グループ), および黄和田層から浪花・勝浦両層にかけてのグループ (O-4 グループ) の 4 グループに分け, 各成分について, 以後これらのグループ名を用いて, それらの間の関係を述べることにする。

一方, 九十九里ガス田全体に共通して, 黄和田層を含んで採水されている坑井が多いので, これらの坑井の水質を以て, ガス田全体の地域的变化を考える手掛りとした。これを地域的变化と名付けておく。以下, Cl^- , I^- , I^-/Cl^- 比, Br^- , Br^-/Cl^- 比, I^-/Br^- 比等について地層別並びに地域的变化を説明する。

1) Cl^-

本付随水中には, I^- , Br^- に比べて非常に多量の Cl^- が含まれているので, I^- , Br^- の補正をしない塩素度で Cl^- 量を表わすものとする。 Cl^- の分布を地層別 (第 2 表および第 3 表参照) に見ると, 一般に坑井深度が大きく, 従って古い地層になる程その濃度が大い。すなわち, 茂原地区では, M-1 グループが平均値で 14,640mg/l (以下数値は平均値で, 又含有量の単位は mg/l で表わす), M-2 グループになると 16,430, M-3 グループで 17,620, M-4 グループで 18,360 となる。

大多喜地区でも同様に, O-1 グループ (13,330) から O-4 グループ (19,540) まですら順次その平均濃度が増している。

平均値 (単位は mg/l)

dBr ⁻	dI ⁻ /dBr ⁻	Ca ²⁺	Ca ²⁺ /Cl ⁻ × 10 ²	Mg ²⁺	Mg ²⁺ /Cl ⁻ × 10 ²
53.1	1.6	147	0.96	378	2.50
58.3	1.7	176	1.06	452	2.75
69.6	1.6	196	1.10	473	2.69
73.0	1.8	187	1.02	487	2.65
71.9	1.5	122	0.93	275	2.03
79.5	1.5	144	0.87	329	2.01
66.9	1.7	190	1.09	317	1.83
80.9	1.5	268	1.37	354	1.81
72.0	1.9	157	0.90	401	2.30
74.2	1.5	153	0.88	425	2.45
68.4	1.5	131	0.78	459	2.73
57.7	1.8	175	0.91	564	2.94
56.5	1.5	219	1.13	534	2.75
49.2	1.5	143	0.78	681	3.71
21.8	2.4	302	1.77	496	2.90

大多喜地区では O-2 を用いた。

地域的にみると、大多喜地区 (16,440) および一の宮 (16,790) が比較的少なく、以下旭 (17,100)、国吉および太東 (17,460)、茂原地区 (18,360)、匝瑳 (18,370)、東金 (19,180)、横芝 (19,410) の順に濃度が増加する。これらは黄和田層を含んで採水する坑井の比較ではあるが、坑井深度が場所によって異なるので、これらの値をもって直ちに地域的比較をすることは困難であろう。

2) I^-

I^- の平均値 (単位は mg/l) も Cl^- と同様に、同一地区では坑井深度が大きい程多くなっている。すなわち、地層別 (第2表および第3表参照) には、茂原地区の4グループのうち、浅い方の M-1 (85.0) から、深い方へ向って順次 M-2 (96.8)、M-3 (112.0) と多くなり、最深のグループ M-4 (127.0) で最高になる。又大多喜地区でも、同様に O-1 (103.5) から O-4 (119.3) に向って増加の傾向にあるが、O-2 (116.2) がそれより深い O-3 (112.1) よりも多くなっている。

地域的には、多い方から国吉 (134.3)、茂原 (127.0)、大多喜 (116.2)、太東 (109.7)、一の宮 (104.3)、東金 (101.5)、横芝 (84.5)、匝瑳 (74.3)、旭 (53.3) 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、これらは I^- 量の絶対値の分布であり、 Cl^- と同様に、これらだけで地域的変化を比較することには問題が多い。

3) I^-/Cl^- 比

I^- は Cl^- と正相関を示す。 I^-/Cl^- 比 ($\times 10^3$) の平均値について地層別変化を見ると、茂原地区 (Fig. 6-a および第2表、第3表参照) では、M-1 グループ (5.77) が最低で、以下 M-2 (5.82)、M-3 (6.34) になるに従って増大し、M-4 (6.91) で最高になる。又、

Fig. 6 Formational changes of the brine water taken from the Mobara gas field.

(a) relation between I^- and Cl^-

(b) relation between Br^- and Cl^-

M-1. Water taken from middle to lower Umegase formation.

M-2. Water taken from middle Umegase to upper Otadai formation.

M-3. Water taken from lower Umegase to lower Otadai formation.

M-4. Water taken from Kiwada formation.

Fig. 7 Formational changes of the brine water from the Otaki gas field.

(a) relation between I^- and Cl^- .

(b) relation between Br^- and Cl^- .

O-1. Water taken from lower Otadai to upper Kiwada formation.

O-2. Water taken from Kiwada formation.

O-3. Water taken from upper Kiwada to Ohara formation.

O-4. Water taken from Kiwada to Namihana or Katsuura formation.

大多喜地区 (Fig. 7-a および第2表, 第3表参照) では O-1 グループ (7.75) が最高で, O-2 (7.08) がそれに次ぎ, 更に O-3 (6.45), O-4 (6.11) と減少する。

地域的に考察すれば (Fig. 8-a および第2表, 第3表参照), その平均値は国吉 (7.69), 大多喜 (7.08) の, いわゆる夷隅川地域に最も高く, 茂原 (6.91), 太東 (6.29), 一の宮 (6.21) がこれに次ぐ。更に東金 (5.29), 横芝 (4.36), 匝瑳 (4.04) と順次減少し, 旭 (3.12) で最低になる。すなわち巨視的に, いわゆる夷隅川地域を頂点として, 九十九里浜沿岸を北上する程, Cl^- に対する I^- が減少している。

4) Br^-

Br^- の平均値 (単位は mg/l) も I^- と同様に, 地層別には (第2表および第3表参照) 一般に坑井深度が大きい程多く, 茂原地区では, M-1 グループ (103.2) から深部へ向って, M-2 (114.4), M-3 (129.9) と順次増え, M-4 (135.9) で最高になる。大多喜地区でも I^- の場合と同様に, O-1 グループ (117.5) から O-2 (135.8) と増え, O-3 (126.2) になると少し減り, O-4 (147.7) で急激に増えているが, 全体としては深部程多くなる傾向にある。

地域的 (第2表および第3表参照) にみると, 多い方から茂原 (135.9), 大多喜 (135.8), 太東 (134.0), 国吉 (131.7), 一の宮 (125.7), 東金 (123.3), 横芝 (122.7), 匝瑳 (112.1), 旭 (80.3) の順になり, I^- の場合と類似している。

5) Br^-/Cl^- 比

Br^- も Cl^- に対して正相関を示し, Br^-/Cl^- 比 ($\times 10^3$) の平均値の分布状態は, 地層別に見ても, 又地域的に見ても, I^-/Cl^- 比の場合と非常に類似している。すなわち, 茂原地区 (Fig. 6-b および第2表, 第3表参照) では, 浅い方の M-1 グループ (7.09) と M-2 グループ (6.96) とではほとんど差がないが, 深い方の M-3 グループ (7.35) と M-4 グループ (7.75) とでは

Fig.8 Regional changes of the brine water taken from the Kujukuri gas field.

- (a) relation between I^- and Cl^-
- (b) relation between Br^- and Cl^-
- (c) relation between I^- and Br^-
- (d) relation between dI^- and dBr^-
- (e) relation between Ca^{2+} and Cl^-
- (f) relation between Mg^{2+} and Cl^-

ープ (7.38) になるとその比が増加している。大多喜地区 (Fig. 7-b および第2表, 第3表参照) でも, O-1 グループ (8.83) が最も高く, O-2 グループ (8.27) がそれに続き, O-3 グループ (7.21), O-4 グループ (7.56) になると減少する。

地域的に見ても (Fig. 8-b および第2表, 第3表参照), 大多喜 (8.27), 太東 (7.68), 国吉 (7.66), 一の宮 (7.50), 茂原 (7.38), 東金 (6.42), 横芝 (6.33), 匝瑳 (6.09), 旭 (4.69) の順となり, I^-/Cl^- 比の場合と類似して, 夷隅川地域に高く, 九十九里浜沿岸を北上するに従って, その比が低くなる。

6) I^-/Br^- 比

I^-/Br^- 比 (第2表および第3表参照) の平均値は, 地層別には茂原地区で, M-1 (0.82), M-2 (0.85), M-3 (0.86), M-4 (0.94) となり, 大多喜地区でも O-1 (0.88), O-2 (0.86), O-3 (0.90), O-4 (0.81) となって, 余り差は認められない。

しかし, 地域的には (Fig. 8-C および第3表参照), 大別して東金と横芝の間を境にして, これより南にある大多喜 (0.86), 国吉 (1.02), 太東 (0.83), 一の宮 (0.83), 茂原 (0.99), 東金 (0.82) の, I^-/Br^- 比 0.8 以上のグループと, 北にある横芝 (0.69), 匝瑳 (0.66), 旭 (0.66) の, I^-/Br^- 比 0.7 以下のグループとに別れる。

7) dBr^- および dI^-

杉崎ら (1963) は, 上総層群の地層堆積当時 (鮮新世又は更新世) の海水と現在の海水とでは, その組成が同じであったと仮定して, この海水が地層中に貯えられ, 且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, 本付随水中の Br^- は, 地層堆積時に海水に含まれていた Br^- と, その後, 生物等の分解により付加された Br^- との含量と考えられる。この地層堆積後に付加された Br^- (これを dBr^- とする) を, Cl^- を希釈度に用いて, 次式により計算する。但し, Cl^- は吸着, 溶出等に対し, その量の変化が最も少ないと考えられている。

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

dBr^- : Br^- の変化量, Br^-_{sample} : 現在の付随水中の Br^- 量, Br^-_{sea} : 海水中の Br^- 量, Cl^-_{sample} : 現在の付随水中の Cl^- 量, Cl^-_{sea} : 海水中の Cl^- 量

この様にして計算した dBr^- の分布を見ると (第2表および第3表参照), 地層別には, その平均値 (単位は mg/l) が, 茂原地区で, M-1 グループ (53.1) から下部層へ向って, M-2 (58.3), M-3 (69.6), と順次増し, M-4 (73.0) で最高になる。又, 大多喜地区では, その特徴は Br^- の分布と似ていて, O-1 グループ (71.9) から O-2 (79.5) へ向って増加する。しかし, O-3 (66.9) では減少を示し, O-4 (80.9) になると再び急激に増加, 全体として深度の大きい程多い傾向は変らない。

地域的には, 平均値が大多喜 (79.5), 太東 (74.2), 茂原 (73.0), 国吉 (72.0), 一の宮 (68.4), 東金 (57.7), 横芝 (56.5), 匝瑳 (49.2), 旭 (21.8) の順になり, I^- や Br^- の場合の特徴と類似している。

同様の考え方で I^- について dI^- を見れば, 海水中には平均 0.005mg/l の I^- が含まれるのに対して, 本付随水中には, 平均 100mg/l 以上の I^- が含まれるので, 本付随水中の I^- 量を, そのまゝ dI^- と考えて差支えない。

8) dI^-/dBr^- 比

dI^-/dBr^- 比の平均値を考えると (第2表および第3表参照), 地層別には, 茂原地区でも, 大多喜地区でも, I^-/Br^- 比と同様に大きな差は見られない。すなわち, 茂原地区では, 4グループの比が浅い方から深い方へ向って, M-1 (1.6), M-2 (1.7), M-3 (1.6), M-4 (1.8) となり, 大多喜地区では深部へ向って, O-1 (1.5), O-2 (1.5), O-3 (1.7), O-4 (1.5) となっている。

一方, 地域的に見れば (Fig. 8-d および第3表参照) I^-/Br^- 比で東金と横芝の間を境にして2グループに分れたにもかゝらず, dI^-/dBr^- 比をとると, その平均値が大多喜 (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), 匝瑳 (1.5) 旭 (2.4) となり, 旭が例外的に高い他は, 2グループ間の相違がなくなってしまう。

a) Ca^{2+}

Ca^{2+} (第2表および第3表参照) の平均値 (単位 mg/l) は, 一般に地層別には深層に多い傾向があり, 茂原地区では, その4グループが, 浅い方から深い方へ向って, M-1 (147), M-2 (176), M-3 (196), M-4 (187) のごとき分布を示し, 大多喜地区では, 深層へ向って, O-1 (122), O-2 (144), O-3 (190), O-4 (268) と著しく増加している。

地域的には, 旭 (302) に最も多く, 以下横芝 (219), 茂原 (187), 東金 (175), 国吉 (157), 太東 (153), 大多喜 (144), 匝瑳 (143), 一の宮 (131) の順になる。いずれにしても, 本付随水中の Ca^{2+} 量を海水の平均値 (400) に比べると, 一般にすべて減少しており, それらの多くが, 海水の $1/2$ から $1/3$ の量になっている。

10) Ca^{2+}/Cl^- 比

Ca^{2+} も Cl^- に対して明らかな正相関を示し, Ca^{2+}/Cl^- 比 ($\times 10^2$) の平均値を地層別にみると (第2表および第3表参照), 一般に深層に高い傾向がある。すなわち, 茂原地区では, 深層に向って, M-1 グループ (0.96), M-2 (1.06), M-3 (1.10), M-4 (1.02) となり, 大多喜地区でもやはり深層に向って, O-1 (0.93), O-2 (0.87), O-3 (1.09), O-4 (1.37) となっている。

地域的には (Fig. 8-e および第2表, 第3表参照), 旭 (1.77) に最も高く, 横芝 (1.13), 茂原 (1.02), 東金 (0.91), 国吉 (0.90), 大多喜および太東 (0.88) と順次低くなり, 一の宮および匝瑳 (0.78) が最も低い。

11) Mg^{2+}

Mg^{2+} (第2表および第3表参照) の平均値 (単位 mg/l) も, 一般に地層別には深層程多い傾向があり, 茂原地区では深層に向って, M-1 (378), M-2 (452), M-3 (473), M-4 (487) と順に増え, 大多喜地区でも深い方に向い, O-1 (275), O-2 (329), O-3 (317), O-4 (354) と大体増加する傾向を示す。

地域的には匝瑳 (681) が最も多く, 東金 (564), 横芝 (534) がそれに次ぎ, 以下旭 (496), 茂原 (487), 一の宮 (459), 太東 (425), 国吉 (401) と減少し, 大多喜 (329) が最も少ない。

Mg^{2+} も Ca^{2+} と同様に, 海水中の平均値 (1,270) に対してすべて減少しており, 匝瑳 (681) を除く他地域ではその $1/2$ 以下に, 大多喜 (329) では $1/4$ 近くにまで減少している。

12) Mg^{2+}/Cl^- 比

Mg^{2+} も Cl^{-} に対し正相関を示し、 Mg^{2+}/Cl^{-} 比 ($\times 10^2$) の平均値は地層別には (第2表および第3表参照) Ca^{2+} の場合と逆に、深層に向って減少する傾向が見られる。すなわち、茂原地区では、深層に向って、M-1 (2.50), M-2 (2.75), M-3 (2.69), M-4 (2.65) となり、大多喜地区では、深層に向って、O-1 (2.03), O-2 (2.01), O-3 (1.83), O-4 (1.81) となっている。

地域的 (Fig. 8-f および第2表, 第3表参照) にみると、 Mg^{2+} の分布と同様に、その平均値は匝瑳 (3.70) に最も高く、以下東金 (2.94), 旭 (2.90), 横芝 (2.75) と続き、更に一の宮 (2.73), 茂原 (2.65), 太東 (2.43), 国吉 (2.30) と低下して、大多喜 (2.00) で最低になる。これはすなわち、巨視的に、九十九里浜沿岸北部地域にその比が高く、同南部地域、特に夷隅川地域に低いことになる。

13) HCO_3^{-}

HCO_3^{-} (第2表参照) は全体的に見て、海水中の平均値 (140mg/l) に対して著しい濃集を示すが、 Cl^{-} に対しては、負相関を示すもの、全く相関の認められないもの、正相関を示すものなど、グループによってバラツキが大きいので、今回はその詳細を省略する。

14) NH_4^{+}

NH_4^{+} (第2表参照) は Cl^{-} と正相関を示すが地層別および地域的变化を論ずるには、分析精度の關係などから、その詳細は省略する。

6. 考 察

1) 先に述べた様に、 dI^{-}/dBr^{-} 比は地層別、地域的にみても、その大部分が 1.5~1.9 の範囲におさまリ、両者に大差のないこと。

2) 越智ら (1933) によれば、海藻中、特に褐藻類中には、無水無砂試料に対して、200~5,000p.p.m. (まれに 13,300p.p.m.) の I、および 300~2,100p.p.m. の Br が含まれており、I, Br とともに海藻中にはかなり多量に濃集されていること。

以上の理由から次の事が考察される。すなわち、本付随水中の I, Br は、地層堆積時に多量の海藻類が共に堆積し、これらが海水と一緒に地層中に貯えられて、その後嫌気性環境の下でバクテリアにより分解され、これらの元素が水中に溶解して、現在に至ったものであろう。

更に、 I^{-}/Cl^{-} 比および Br^{-}/Cl^{-} 比の地層別変化は、茂原、大多喜両地区ともに、大田代層下部から黄和田層に最も高く、これら両層から離れるに従って、それらの比は低くなる。これは、黄和田層が主として泥岩層であり、大田代層が泥勝ち砂泥岩互層であることから、泥質岩中に I, Br が多く濃集していると考えられる。すなわち、岩質上から巨視的に見れば、黄和田層から上部の地層を見ても、又下部の地層を見ても、黄和田層を離れる程、泥質岩から砂質岩に移り変わる傾向がある。砂質岩は、泥質岩に比べて、その堆積速度が大きく、海藻類が堆積する時間に乏しいと考えられる。

又、 I^{-}/Cl^{-} 比および Br^{-}/Cl^{-} 比の地域的变化は、大多喜、国吉の、いわゆる夷隅川地域とともに非常に高く、茂原、一の宮、太東が僅差で続き、九十九里浜沿岸を北上するに従って、順次低くなっている。一方、地域的变化を比較する際に、主として用いられた黄和田層の層厚変化 (Fig. 3) を見ると、同層の層厚は、九十九里浜南部地域に最も厚く、同浜沿岸を北上するに従って薄くなっており、これらの分布は、先にあげた I^{-}/Cl^{-} 比お

よび Br^-/Cl^- 比の地域的变化と一致している。このこともまた、泥質岩の堆積と I, Br の濃集との間に何等かの関係があることを示すものであろう。

謝辞：研究にあたって、東北大学理学部、牛島信義教授には終始御指導いただき、原稿の校閲をお願いした。こゝに厚く感謝する。又東北大学理学部、田口一雄助教授、同島田昱郎博士には、種々有益な助言をいただいた。地質調査所地球化学課長、本島公司博士には、日頃から有益な助言をいただき、更に実験の便宜をはかれ、又、同課、比留川貴枝官には、実験を指導していただいた。これらの方々、および実験に際して便宜をはかって下さった地質調査所、合同資源産業株式会社に対し、心から感謝する。又、試料を快く提供され、発表の機会を与えて下さった合同資源産業、関東天然瓦斯開発、伊勢化学工業、日宝興発の各株式会社および旭市に対し、深謝の意を表する。名古屋大学理学部、中井信之助教授、同、杉浦孜氏には、分析法その他多くの助言をいただいた。こゝに厚く感謝する。

引 用 文 献

- 樋口 雄・斎藤 浩 (1965), 千葉県ガス田地域西部における微化石相に関する考察, 石油技誌, **30**, 261~265.
- 石和田靖章・品田芳二郎 (1957), 房総半島東岸ガス田の含ヨード鹹水の産状について, 地質調査所報告, No. 171, 1~28.
- 石和田靖章・樋口 雄・菊池良樹 (1962), 南関東ガス田の微化石層序, 石油技誌, **27**, 68~79.
- 越智主一郎・高橋武雄 (1933), 褐藻類の化学的成分に関する研究, 東京工業試験所報告, **28**, 1~51.
- 品田芳二郎・牧 真一・高田康秀・大森えい (1951) 千葉県国吉町附近鹹水沃度調査, 石油技誌, **16**, 312~326.
- 品田芳二郎 (1952), 千葉県国吉町附近の地質および鹹水沃度調査, 地質調査所月報, **3**, 10~21.
- 杉崎隆一・吉本泰介・加藤喜久雄・杉浦 孜 (1963), 南関東ガス田の地球化学的考察, とくにガス成分と鉱床の存在状態との関連について, 地質学雑誌, **69**, 67~81.
- 太秦康光・西村雅吉・那須義和 (1959), 天然水中の臭素, ヨウ素の定量法, 分析化学, **8**, 231~234.